

FORMULACIONES FOTOLUMINISCENTES PARA LA MANUFACTURA DE  
BARRERAS VIALES A TRAVES DEL PROCESO DE MOLDEO  
ROTACIONAL.

CARLOS ANTONIO TÉLLEZ GUERRERO

UNIVERSIDAD ECCI  
FACULTAD DE POSGRADOS  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN MATERIALES  
Y PROCESOS INDUSTRIALES  
BOGOTÁ D.C.  
2023

FORMULACIONES FOTOLUMINISCENTES PARA LA MANUFACTURA DE  
BARRERAS VIALES A TRAVES DEL PROCESO DE MOLDEO  
ROTACIONAL.

CARLOS ANTONIO TÉLLEZ GUERRERO

Trabajo de Grado para optar al título de  
Magister en Materiales y Procesos Industriales

Director(a)  
Dra. Helia Bibiana León Molina

UNIVERSIDAD ECCI  
FACULTAD DE POSGRADOS  
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN MATERIALES  
Y PROCESOS INDUSTRIALES  
BOGOTA D.C.  
2023

Nota de Aceptación:

---

---

---

---

---

---

Dr. Presidente del Jurado

---

Dr. Jurado 1

---

Dr. Jurado 2

Bogotá, 10 de Febrero del 2023

## DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Rector Universidad ECCI

PhD. Fernando Arturo Soler López

Vicerrector Académico

Dr. Víctor Manuel Romero Huertas

Director de Posgrados

Dr. Efraín Alfonso Pinilla Velazco

Director(es) de Trabajo de Grado

Dra. Helia Bibiana León Molina

Estudiante de Maestría en Materiales y Procesos Industriales

Ing. Carlos Antonio Téllez Guerrero

Las ideas presentadas en este documento son propiedad de sus autores y en ningún momento compromete a la Universidad ECCI.

A mi Padre Carlos Alberto quien desde los cielos me guía y me ilumina a ser un hombre cada día mejor.

Carlos Antonio

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero Agradecer a Dios quien me guio y abrió los caminos para llegar hasta aquí, después dar las gracias a mi familia quien me dio todo el apoyo incondicional y me lleno de energía en cada reto y a superar los obstáculos que se me presentaron.

Enseguida dar las Gracias a PROGEN S.A por el apoyo brindado durante el desarrollo de mi carrera y de este Proyecto, también agradecer a la Universidad ECCI, su planta Docente, en especial a la profesora Helia Bibiana y Giovanni Orozco por todo el acompañamiento dado en este problema; y a nivel externo, dar las gracias al profesor Oscar Suarez quien apporto parte de su conocimiento a la elaboración de este trabajo.

## TABLA DE CONTENIDO

|   | Pag. |
|---|------|
| RESUMEN   | 13   |
| ABSTRACT  | 14   |
| INTRODUCCIÓN  | 15   |
| OBJETIVOS   | 18   |
| 1. MARCO TEORICO  | 19   |
| 1.1. LUMINICENCIA   | 19   |
| 1.2. FOTOLUMINISCENCIA                                      | 21   |
| 1.3. ROTOMOLDEO   | 22   |
| 1.4. POLIETILENO  | 25   |
| 1.5. ALUMINATO DE ESTRONCIO                                 | 26   |
| 1.5.1. PROCESOS DE SINTESIS                                 | 26   |
| 1.6. CONSIDERACIONES DE DISEÑO PARA UNA PIEZA A ROTOMOLDEAR | 29   |
| 1.7. MOLDES DE ROTOMOLDEO                                   | 34   |
| 1.8. TECNICAS DE CARCATERIZACIÓN.                           | 36   |
| 1.8.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA UV-VIS.              | 36   |
| 1.8.2. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER | 37   |
| 1.8.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO                   | 38   |
| 1.8.4. DIFRACCION DE RAYOS X                                | 39   |
| 1.9. PROGEN S.A   | 41   |
| 2. ESTADO DEL ARTE  | 42   |
| 2.1. MATERIALES EMPLEADOS                                   | 45   |
| 2.2. PROCESOS DE MANUFACTURA UTILIZADOS                     | 48   |
| 2.3. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS                  | 49   |
| 2.4. RESULTADOS DESTACADOS                                  | 51   |
| 3. PROPOSICIÓN DE LAS FORMULACIONES                         | 54   |
| 3.1. SELECCIÓN DEL ADITIVO FOTOLUMINISCENTE                 | 54   |
| 3.2. SELECCIÓN DEL POLIMERO BASE                            | 58   |
| 3.3. PROPUESTA DE FORMULACIONES                             | 61   |
| 4. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE PIEZA PROTOTIPO                  | 63   |
| 4.1. DISEÑO DE PIEZA PROTOTIPO                              | 63   |
| 4.2. DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL MOLDE                         | 65   |
| 4.3. OBTENCION DE PIEZAS                                    | 71   |
| 5. CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS                                | 79   |
| 5.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA UV-vis.            | 79   |
| 5.2. MICROSCOPIA DE LAS MUESTRAS.                           | 80   |
| 5.2.1. MICROSCOPIA OPTICA.                                  | 81   |
| 5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)             | 82   |
| 5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).                           | 85   |



|  |     |
|--|-----|
| 5.4. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE<br>FOURIER (FTIR). | 86  |
| 5.5. MEDICIÓN DE LUMINANCIA.   | 88  |
| 5.6. IDENTIFICACIÓN DE COLOR POR COLORIMETRÍA.                       | 92  |
| 5.7. ABSORCIÓN DE HUMEDAD.   | 100 |
| CONCLUSIONES   | 103 |
| RECOMENDACIONES  | 105 |
| REFERENCIAS  | 106 |

## LISTA DE FIGURAS

|  | Pag. |
|--|------|
| Figura 1. Fenómeno de emisión de luz.  | 19   |
| Figura 2. Ejemplo de Luminiscencia.  | 20   |
| Figura 3. Caracterización energética, procesos de fotoluminiscencia.                     | 21   |
| Figura 4. Proceso de rotomoldeo.   | 22   |
| Figura 5. Valores típicos de temperatura en el proceso de rotomoldeo.                    | 23   |
| Figura 6. Materiales utilizados en la industrial del moldeo rotacional.                  | 23   |
| Figura 7. Distribución típica de tamaños de partícula y cohesión.                        | 24   |
| Figura 8. Estructura Cristalina del Polietileno.   | 26   |
| Figura 9. Estructura Cristalina del Aluminato de Estroncio.                              | 26   |
| Figura 10. Fenómeno de "puente" en moldeo rotacional.                                    | 30   |
| Figura 11. Radios recomendados en partes rotomoldeadas.                                  | 30   |
| Figura 12. Comparación de las características de calentamiento de diferentes materiales. | 35   |
| Figura 13. Comportamiento de la luz a través de un cuerpo.                               | 36   |
| Figura 14. Esquema de funcionamiento del FTIR.   | 37   |
| Figura 15. Esquema de un SEM.  | 39   |
| Figura 16. Esquema de un difractómetro.  | 40   |
| Figura 17. Tiempos de vida de Materiales Fotoluminiscentes.                              | 43   |
| Figura 18. Longitudes de onda emitidas por Materiales Fotoluminiscentes                  | 44   |
| Figura 19. Esquema de la excitación de los compuestos polímero-fosforescentes.           | 51   |
| Figura 20. Plano pieza Prototipo.  | 64   |
| Figura 21. Despiece molde de Rotomoldeo para pieza Prototipo.                            | 66   |
| Figura 22. Molde de Rotomoldeo para pieza Prototipo.                                     | 70   |
| Figura 23. Maquina ROTOLINE DC-2.50.   | 71   |
| Figura 24. Anclaje de molde.   | 72   |
| Figura 25. Metodologías de proceso de manufactura utilizadas.                            | 73   |
| Figura 26. Cálculo de la mínima masa de acuerdo al espesor mínimo.                       | 75   |
| Figura 27. Parámetros de proceso para método "Mono-Capa".                                | 76   |
| Figura 28. Parámetros de proceso para método "Bi-Capa".                                  | 76   |
| Figura 29. Muestras fotoluminiscentes rotomoldeadas.                                     | 78   |
| Figura 30. Nivel de Absorbancia.   | 79   |
| Figura 31. Fotografías de superficie de muestras a 19x.                                  | 81   |
| Figura 32. Fotografías de sección transversal de muestras a x19                          | 82   |
| Figura 33. SEM superficie externa.   | 83   |
| Figura 34. SEM sección transversal.  | 84   |
| Figura 35. Difractograma de las muestras.  | 85   |
| Figura 36. Espectro IR de muestras.  | 87   |

|  |    |
|--|----|
| Figura 37. Curvas de atenuación de luminiscencia.                        | 89 |
| Figura 38. Grafica lineal de efectos sobre la luminiscencia.             | 91 |
| Figura 39. Puntos de medición de color.                                  | 93 |
| Figura 40. Rango de ubicación espacial de color de las muestras.         | 95 |
| Figura 41. Encuesta de percepción de color de muestras sin estimulación. | 98 |
| Figura 42. Encuesta de percepción de color de muestras con estimulación  | 99 |

## LISTA DE TABLAS

|  | Pag. |
|--|------|
| Tabla 1. Propiedades según el MFI.   | 25   |
| Tabla 2. Proceso de síntesis de Aluminato de Estroncio.                                  | 28   |
| Tabla 3. Contracciones para materiales en moldeo rotacional.                             | 31   |
| Tabla 4. Rangos de espesor de pared típicos para piezas rotomoldeadas.                   | 31   |
| Tabla 5. Defectología encontrada en manufactura de Barreras Viales                       | 33   |
| Tabla 6. Compuestos de polímero-Aluminato de Estroncio.                                  | 46   |
| Tabla 7. Porcentaje de concentración de foto aditivo sobre matrices poliméricas.         | 55   |
| Tabla 8. Ficha Técnica YG-D4Z.   | 57   |
| Tabla 9. Características Del Material Requeridas Para Fabricar Una Barrera Vial          | 58   |
| Tabla 10. Matriz de consulta de propiedades de Materiales                                | 59   |
| Tabla 11. Ponderación de Propiedades de materiales                                       | 60   |
| Tabla 12. Propiedades Polietileno Lineal de Baja densidad RO93650                        | 61   |
| Tabla 13. Formulaciones a utilizar   | 62   |
| Tabla 14. Matriz propiedades de Materiales Para fabricación de cavidad de molde.         | 67   |
| Tabla 15. Ponderación de Propiedades de materiales para fabricación de molde             | 68   |
| Tabla 16. Lista de materiales utilizados en el molde de Rotomoldeo.                      | 69   |
| Tabla 17. Identificación de muestras según su distribución de masa y proceso productivo. | 74   |
| Tabla 18. Análisis de Varianza ANOVA.  | 90   |
| Tabla 19. Extrapolación de datos para luminiscencia de 0.32 mcd/m <sup>2</sup> .         | 91   |
| Tabla 20. Coordenadas de color CIELab en condiciones ambientales.                        | 93   |
| Tabla 21. Coordenadas de color CIELab bajo estimulación con luz UV.                      | 94   |
| Tabla 22. Valores de $\Delta E$ calculados.  | 95   |
| Tabla 23. Cálculo de variación de espesor por inmersión.                                 | 101  |
| Tabla 24. Calculo de % de absorción de agua.   | 101  |

## RESUMEN

En el presente trabajo se propusieron formulaciones de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con aluminato de estroncio en concentraciones de 3% y 15% m/m para potenciales aplicaciones en productos de seguridad vial fotoluminiscentes. Para esto se diseñó y fabricó una pieza prototipo y el molde de rotomoldeo requerido para su fabricación. Para la obtención de estas piezas se utilizaron las metodologías de proceso de monocapa y bicapa. Una vez obtenidas las piezas de las diferentes formulaciones, se caracterizaron a través de espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectrometría UV-VIS, espectroscopía de fotoluminiscencia, colorimetría y absorción de agua. Las muestras monocapa y bicapa con 15% m/m de aluminato de estroncio dopado presentaron los más altos tiempos de decaimiento de luminancia entre 81 h y 92 h con una luz de excitación UV según la norma UNE 23035 – 12003. En la prueba de fluorescencia UV-vis, la pieza bicapa con 15% m/m de aditivo presenta la mayor intensidad de absorción durante el proceso de excitación. Por su parte, las imágenes SEM mostraron la estructura morfológica esperada de las muestras en la superficie externa y la sección transversal. El análisis colorimétrico evidenció un cambio de color en las muestras formuladas sin excitación lumínica, y un color amarillo azulado según la coordenada CIE después del proceso de excitación. Como conclusión, el LLDPE rotomoldeado en una monocapa con un 15 % m/m de aluminato de estroncio dopado, podría utilizarse como material fotoluminiscente para productos de seguridad vial.

## ABSTRACT

In the present work, the properties of linear low density polyethylene (LLDPE) with doped strontium aluminate under concentrations of 3% and 15% w/w were studied with possible applications in road safety products. The design and manufacture of a prototype piece with its corresponding mold for the rotational molding process were elaborated. Two process methodologies like mono-layer and bi-layer were used to obtain this pieces. Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) analysis, UV-VIS spectrometry, photoluminescence spectroscopy, colorimetric evaluation and water absorption were carried out in the samples like characterization techniques. The mono-layer and bi-layer samples with 15% w/w of doped strontium aluminate showed the highest decay luminance times between 81 h y 92 h with a UV excitation light according the UNE 23035 – 12003 standard. In the UV-vis fluorescence test, the bi-layer piece with 15% w/w of additive exhibit the highest absorption intensity during the excitation process. The SEM images showed the samples morphology structure to the external surface and the cross section. The colorimetric analysis observed a change of color in the formulated samples without light excitation, and a green yellow color according the CIE coordinate after the excitation process. As a conclusion the rotomolded LLDPE with 15% w/w of doped strontium aluminate could be used as photoluminescent material for road safety products.

## INTRODUCCIÓN

En el desarrollo industrial, los polímeros termoplásticos han tenido una gran presencia, aumentando su uso en aplicaciones de productos finales de varios sectores industriales como: manufacturero, agronómico, de seguridad, entre otros. Esto se debe al desarrollo de nuevas tecnologías en materiales y procesos que contribuyen a la alta productividad bajo este tipo de materiales sin perder calidad en los productos finales.

Debido a la versatilidad en el procesamiento, se han desarrollado una gama de materias primas poliméricas que permiten obtener productos que cumplen las especificaciones y exigencias que el mercado presenta, las cuales día a día son mayores; por ello, se han llevado a cabo investigaciones que han permitido generar materiales con propiedades específicas tales como emisión de luz por excitación eléctrica, reflexión óptica, fotoluminiscencia, entre otros; a través de la incorporación de aditivos agregados a las materias primas utilizadas como son los plastificantes, rigidizadores, espumantes, dispersantes, antideslizantes y demás.

En el procesamiento de estos polímeros termoplásticos, como por ejemplo el polietileno, se destacan varios procesos de producción masivos como son la inyección, la extrusión, inyección soplado, extrusión soplado, termoformado y rotomoldeo. Este último se caracteriza por ausencia de esfuerzos en la transformación de la materia prima [1], logrando obtener en su forma final la aplicación de energía térmica (a través de un horno) y debido a movimiento de rotación mecánico que se aplica, este proceso permite la obtención de piezas huecas similar al proceso de soplado [2], pero de gran tamaño, característica que en soplado esta fuera de contexto debido a los costos que esto implicaría en este método. Al combinar la técnica de moldeo rotacional y el polietileno, es factible obtener piezas de grandes tamaños con desempeños favorables para el usuario.

De acuerdo con estos lineamientos, PROGEN S.A, una empresa dedicada a la manufactura de piezas rotomoldeadas, ha identificado la necesidad de obtener piezas que puedan llevar a cabo funciones visuales en entornos de intemperie en horarios nocturnos o de baja visibilidad como son alternativas a luces de emergencia, publicidad, guías de salida de emergencia, guía para ubicaciones remotas, entre otros; para lo cual se han utilizado componentes suplementarios que permitan que estos elementos sean visibles y cumplan sus funciones (ejemplo la canalización de flujo vehicular). Algunos de estos elementos son reflectores, cintas reflectivas y pinturas reflectantes; resultando así en inversiones monetarias considerables para su implementación, aumentando los costos de los proyectos que tienen como finalidad, la transferencia de información a usuarios en horas nocturnas; sin descartar el

impacto ambiental que estos objetos provocan, como son el gasto de energía eléctrica, dificultad en procesos de reciclaje (por el uso de epóxicos en la aplicación de cintas y pinturas) y su baja fiabilidad a largo plazo [3].

Un Informe presentado por un medio de comunicación nacional reconocido como es el periódico El Tiempo [4], indica que existen propuestas para desarrollos de autopistas inteligentes, las cuales ofrecen altas condiciones de seguridad en las vías, a bajos costos y con un reto como es las pobres condiciones de iluminación que ofrecen los entornos donde serían construidas. Se enfoca en la existencia de trabajos que conducen a esta transición donde se resalta de forma amplia la implementación de productos fotoluminiscentes; por otra parte, en España, se reconoce de forma notoria esta necesidad; sin embargo, se expresa que iluminar las vías aun con un sistema de bajo consumo es totalmente inviable por los altos costos que esto representa [5].

El desarrollo de un compuesto foto luminiscente de matriz polimérica de uso frecuente (como lo es polietileno), permitiría hacer visibles las señales de tránsito e indicaciones en las vías a los usuarios, cuya fuente energética sea de tipo no convencional como puede ser la luz solar o energía absorbida de otra fuente de luz.

De acuerdo con lo anterior, se han realizado investigaciones sobre un material foto luminiscente ligado a un proceso de bajo costo y producción de piezas de gran volumen como es el moldeo rotacional, como alternativa de solución a la problemática anteriormente expuesta debido a que en primera instancia se pueden obtener piezas de gran tamaño a bajos costos, siendo estas de más fácil visualización por parte del usuario. Paralelamente, ha sido posible obtener productos con características ópticas fotoluminiscentes en otros procesos de transformación de materiales termoplásticos, que pueden presentar emisión suficiente en rangos de tiempo prolongados. Por tanto, se daría paso al desarrollo de nuevos productos, los cuales no requieren de una fuente de luz externa constante para realizar su labor; además de brindar sus beneficios cuando no existen sistemas de iluminación adecuados, aplicados a piezas de gran tamaño [6] (como posibles aplicaciones en entornos rurales, carreteras primarias y secundarias, parques entre otros).

En el marco de esta necesidad, se realizó un trabajo que tiene como propósito obtener una formulación de polietileno lineal de baja densidad con un aditivo que posea propiedades fotos luminiscentes, el cual pueda ser procesado a través del método de moldeo rotacional para la obtención de una pieza final. Para desarrollar esta investigación, en primera instancia, se realizó una recolección bibliográfica de los desarrollos que actualmente se han realizado en compuestos luminiscentes bajo matrices poliméricas y compuestos elaborados a partir del proceso de moldeo rotacional, con el propósito de realizar una evaluación de los materiales utilizados en el estudio, realizando



énfasis en la explicación del porque fueron seleccionados y de las diferentes proporciones usadas acordes a los valores reportados en la literatura para elaborar las formulaciones foto luminiscentes aptas para su empleo en el proceso de rotomoldeo.

Posteriormente, a partir de esta revisión se plantearon posibles formulaciones, las cuales fueron basadas en polietileno lineal de baja densidad, con un aditivo de aluminato de estroncio dopado con iones de europio y disprosio ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ ) en concentraciones en peso del 3 y 15 %; los cuales se utilizaron en el proceso de moldeo rotacional, en una maquina ROTOLINE DC-190, bajo dos metodologías de obtención de piezas como son monocapa y bicapa, para lo cual se realizó un diseño de una pieza prototipo y la fabricación de su correspondiente molde para su procesamiento a través del proceso de manufactura escogido. Seguidamente, con las piezas obtenidas se realizan procesos de caracterización morfológica a través de las metodologías de XRD, FTIR, SEM con el fin de observar si el compuesto base utilizado produjo variaciones o alteraciones a nivel químico o estructural una vez procesado con el aditivo.

De igual manera, se observaron las propiedades lumínicas obtenidas, a través de un ensayo de espectrofotometría de UV-VIS en donde se determinó el nivel de energía lumínica absorbida por el producto final, un test de luminancia según las especificaciones dadas en la norma UNE 23035-1 para evidenciar los tiempos de duración del efecto foto luminiscente de las piezas y un análisis de colorimetría para determinar las características del color de luz emanado por las muestras.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Seleccionar una formulación que posea propiedades fotoluminiscentes, que pueda ser procesada a través del método de moldeo rotacional para la obtención de una pieza final

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Proponer las formulaciones fotoluminiscentes para su empleo en el proceso de moldeo rotacional.
- Diseñar y fabricar una pieza prototipo y el molde para su obtención a través del proceso de moldeo rotacional.
- Caracterizar las formulaciones y piezas prototipo elaboradas a partir de dichas mezclas.

# 1. MARCO TEORICO

## 1.1. LUMINICENCIA

La luminiscencia se considera como el fenómeno de emisión de luz presentado por cierta clase de materiales, el cual es propiciado por el estímulo de una fuente externa. Como se evidencia en la Figura 1, esta energía externa, tiene la labor de elevar electrones a estados de excitación o bandas energía, los cuales al volver a su estado de equilibrio, producen un fotón, el cual es el responsable de la luz que se puede observar emanando de dichos compuestos [7].

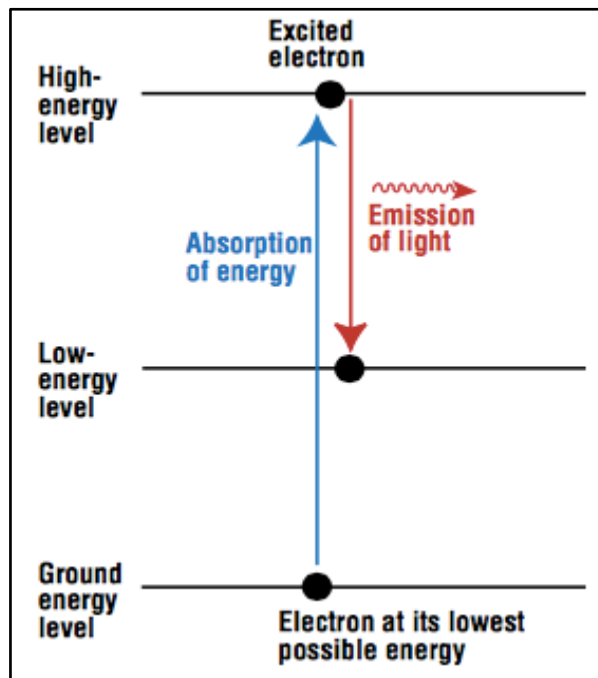


Figura 1. Fenómeno de emisión de luz. [7]

Esta emisión de luz, se considera como una “fuente de luz fría”, surgiendo del cuerpo estando a temperatura ambiente. Es posible medir los grados de eficiencia de esta luz a través del grado de conversión de la energía absorbida en emisión lumínica. En la naturaleza, se puede evidenciar este fenómeno de luminiscencia en relámpagos, auroras boreales (Figura 2), en algunos animales como luciérnagas, peces, medusas; materiales orgánicos naturales como son rodamina o luminol; y materiales inorgánicos como la fluorita o wernerita [8].



Figura 2. Ejemplo de Luminiscencia. [9]

De acuerdo al tipo de fuente de energía que provoca el efecto de luminiscencia, se pueden categorizar diversas clases de luminiscencia en las cuales se encuentran [10]:

1. Electroluminiscencia: la luz emitida se debe a un estímulo eléctrico.
2. Quimioluminiscencia: intensidades de luz (generalmente bajas) originadas por reacciones químicas.
3. Termoluminiscencia: Emisión de luz producida por materiales ya estimulados, desencadenado por un evento de calor.
4. Radioluminiscencia: luminiscencia producida por acción de energías nucleares (partículas alfa, beta, o gamma).
5. Triboluminiscencia: luz producida por efectos mecánicos (rotura, fricción, movimiento, entre otros).
6. Fotoluminiscencia: Luz producida por energía electromagnética.

## 1.2. FOTOLUMINISCENCIA

La Fotoluminiscencia es un tipo de luminiscencia que posee su origen en la absorción de energía electromagnética (rayos ultravioleta, catódico o X), como fuente de energía para la emisión de luz. En este evento, un fotón (el cual es el agente excitador para el fenómeno), da la energía suficiente a un electrón para vencer la energía de banda prohibida; logrando que este se eleve a un estado de excitación. Una vez el electrón trata de volver a su estado energético inicial, se causa una liberación de energía (en forma de un fotón), el cual es el emisor lumínico del proceso [11].

La onda de luz emitida en un fenómeno de fotoluminiscencia, se da en valores mayores de longitud de onda (y por consecuencia en menores frecuencias) respecto a la fuente de energía utilizada en el proceso. Dada la degradación energética derivada de todos los procesos, no toda la energía obtenida durante el proceso es convertida en luz, por lo cual, es posible establecer una relación de eficiencia del proceso, correlacionando la energía emitida contra la energía absorbida; la cual se encuentra directamente sujeta a las características del material luminiscente; al igual que a las condiciones ambientales presentes [8].

Al representar este fenómeno en un diagrama de Jablonski, mostrado en la Figura 3, la fotoluminiscencia se puede dividir en 2 categorías, de acuerdo al tiempo de vida de la emisión producida. Si dicha emisión posee un tiempo medio de vida bajo (considerado por debajo de 10ns), se considera un proceso de fluorescencia; si por el contrario posee un tiempo de vida mayor, se considera como un evento de fosforescencia [12].

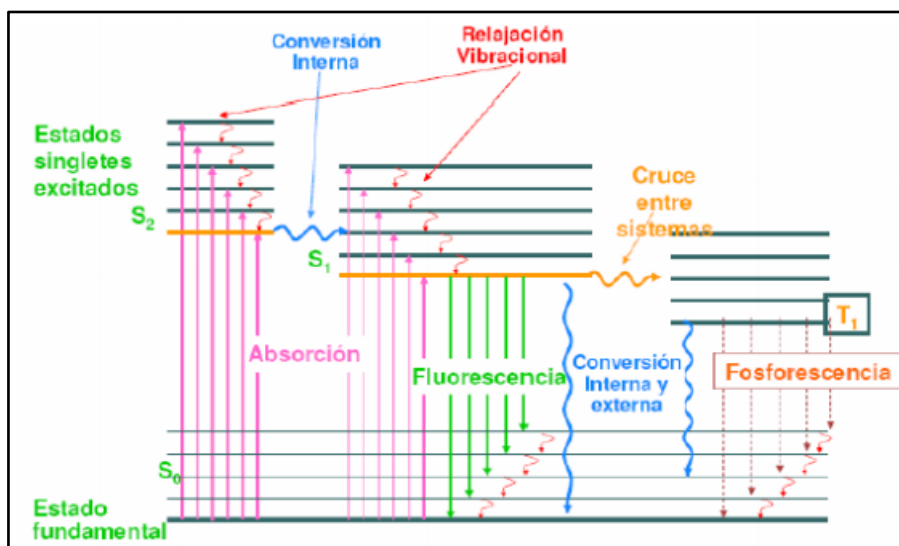


Figura 3. Caracterización energética, procesos de fotoluminiscencia. [12]

### 1.3. ROTOMOLDEO

El moldeo rotacional o rotomoldeo, es un método de transformación de plástico, el cual se realiza a una temperatura máxima de 400°C y ausencia de esfuerzos mecánicos externos; cuyo objetivo es la producción de piezas plásticas huecas, a través de la formación de capas en la superficie interna de un molde en rotación.

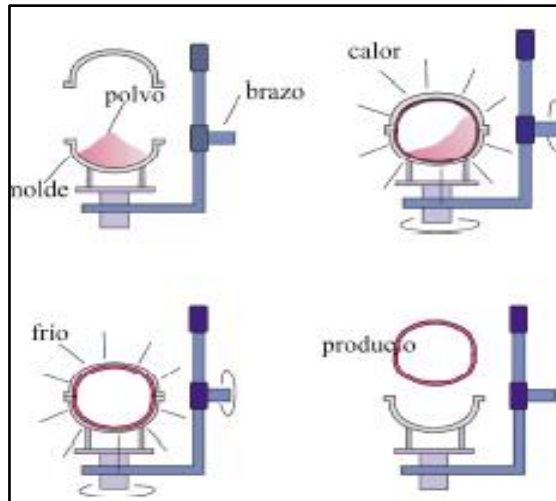


Figura 4. Proceso de rotomoldeo. [13]

En la Figura 4, se puede observar de manera esquemática el proceso que se lleva a cabo, en donde se evidencia un proceso de calentamiento y enfriamiento; sobre el cual se pueden extraer 6 etapas del proceso de rotomoldeo: La primera, la etapa de inducción, en la cual el polvo inicia a adherirse en la superficie del molde; el material sigue el proceso de absorción de energía térmica, y entra en la fase de sinterización, en la cual ya todo el material se encuentra fundido y adherido al molde; después las capas de material fundida empiezan a cohesionarse entre sí, aumentando la velocidad de transferencia, etapa conocida como densificación.

A continuación inicia la fase de enfriamiento inicial, donde el material comienza su proceso de solidificación; seguidamente, la etapa de cristalización, caracterizada por el desprendimiento de calor por el proceso de cristalización de la materia prima. Por último, el enfriamiento final en donde la pieza sigue con su proceso de pérdida de energía, hasta que la pieza formada tiene la consistencia requerida para su extracción. En la Figura 5, muestra las etapas anteriormente descritas relacionadas a los tiempos de proceso que toma cada uno, junto con los valores de temperaturas típicas presentes en cada etapa [13].

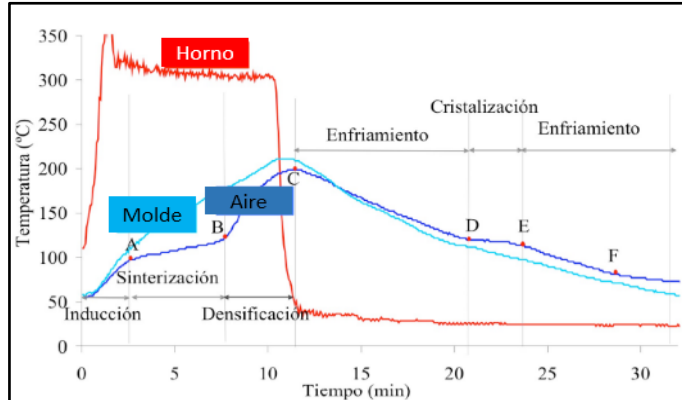


Figura 5. Valores típicos de temperatura en el proceso de rotomoldeo. [13]

Según se evidencia en la Figura 6, actualmente el polietileno domina la industria del moldeo rotacional, representando el 90% del mercado de productos rotomoldeados; otros materiales como policarbonato, nylon, polipropileno, poliésteres insaturados, ABS, acetal, acrílicos, epoxis, fluorocarbonos, fenólicos, polibutilenos, poliestirenos, poliuretanos y las siliconas representan menos del 3% del mercado [14].

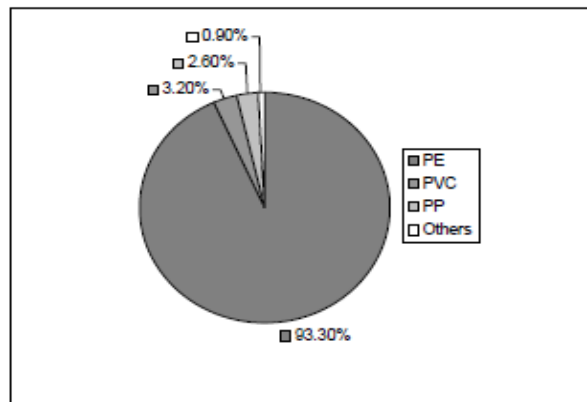
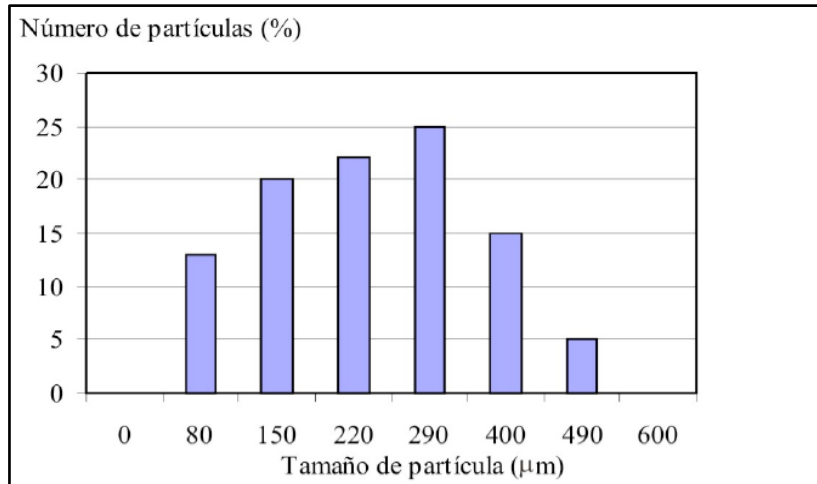


Figura 6. Materiales utilizados en la industrial del moldeo rotacional. [14]

El material para esta aplicación se presenta en forma de polvo, cuyo tamaño de partícula se encuentra en un rango entre 80  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , según las proporciones mostradas en la Figura 7 (a). Este factor juega un papel importante en la elaboración del proceso, ya que puede afectar la forma en que las partículas se cohesionan, proceso observado en la Figura 7 (b); cuyo efecto se encuentra directamente ligado al rendimiento del proceso y las

propiedades del producto final (mecánicas, visuales, de estanqueidad, entre otras). Tener partículas muy finas, causara en el proceso aglomeración de partículas, por lo que dará como resultado espesores no uniformes en el espesor de la pieza obtenida; en contraparte, partículas muy grandes pueden causar falla en la cohesión de las partículas y tiempos de proceso excesivos; por lo cual se recomienda tamaños de partícula entre 150 a 400  $\mu\text{m}$  para su uso en el proceso [13].



(a) Distribución de tamaño de partícula.

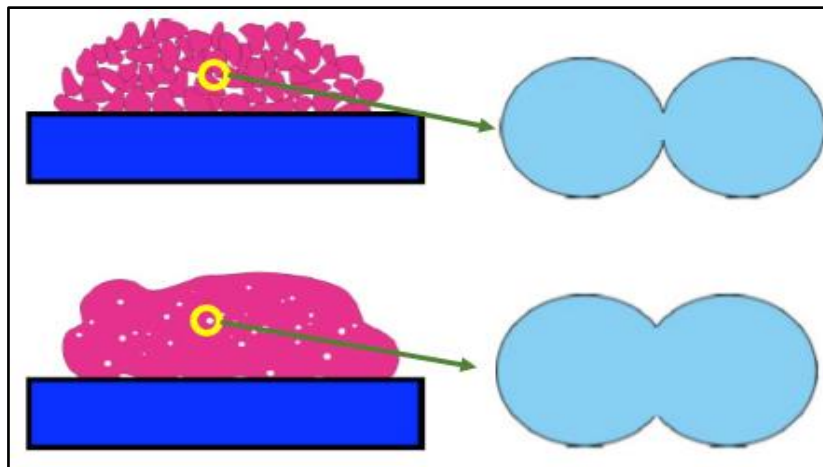


Figura 7. Distribución típica de tamaños de partícula y cohesión. [13]

(b) Cohesión de partículas.

Otra variable a tener en cuenta en un material a rotomoldear es el índice de fluidez que este posea (MFI). Este valor indica la cantidad de material que puede fluir a través de un orificio a una temperatura establecida por 10 minutos; dicha prueba puede ser elaborada a través del estándar ASTM



D1238. Los grados de material en polvo para rotomoldeo presentan valores típicos de MFI entre 2 a 8 g/10min (para resina polietileno). Este valor tiene su influencia en las diversas propiedades que presentara la resina al final de su proceso, según se muestra en la Tabla 1 [14].

Tabla 1. Propiedades según el MFI. [14]

| <b>VARIACION<br/>DEL MFI DE LA RESINA</b>                       | <b>POR</b> | <b>AUMENTO</b> |
|---|------------|----------------|
| Propiedades de barrera  |            | No varia       |
| Viscosidad a granel   |            | Disminuye      |
| Resistencia química   |            | Disminuye      |
| Resistencia al "Creep"  |            | No varia       |
| Ductilidad  |            | Disminuye      |
| Facilidad de flujo  |            | Aumenta        |
| Resistencia al agrietamiento por condiciones ambientales (ESCR) |            | Disminuye      |
| Módulo de flexión   |            | Disminuye      |
| Dureza  |            | No varia       |
| Resistencia al impacto  |            | Disminuye      |
| Peso Molecular  |            | Disminuye      |
| Rigidez   |            | No varia       |
| Resistencia a la tracción                                       |            | Disminuye      |
| Resistencia a la intemperie                                     |            | Disminuye      |

#### 1.4. POLIETILENO

El Polietileno es un material polimérico poliolefinico, el cual está compuesto por átomos de carbono e hidrogeno. Como materia prima para su síntesis se utiliza el etileno o eteno, hidrocarburo perteneciente a la familia de los alquenos, que posee un doble enlace entre los dos carbonos que lo componen. Su unidad repetitiva contiene dos carbonos saturados hidrogenados (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>. El etileno se obtiene a partir del petróleo y del gas natural mediante reacciones químicas que implican variaciones de presión, temperatura uso de iniciadores y catalizadores; los cuales definen el peso molecular y posterior densidad del polímero obtenido. Estas características de la molécula definen su grado de cristalinidad y sus propiedades físicas, químicas y mecánicas [15]. Los polietilenos son los polímeros que presentan mayor grado de cristalinidad y su celda unitaria es de tipo ortorrómbica con parámetros de red de: a=7.475

$\text{\AA}$ ,  $b=4.972 \text{ \AA}$ ,  $c=2.555 \text{ \AA}$ [16]. En la figura 8 se aprecia la estructura cristalina del polietileno.

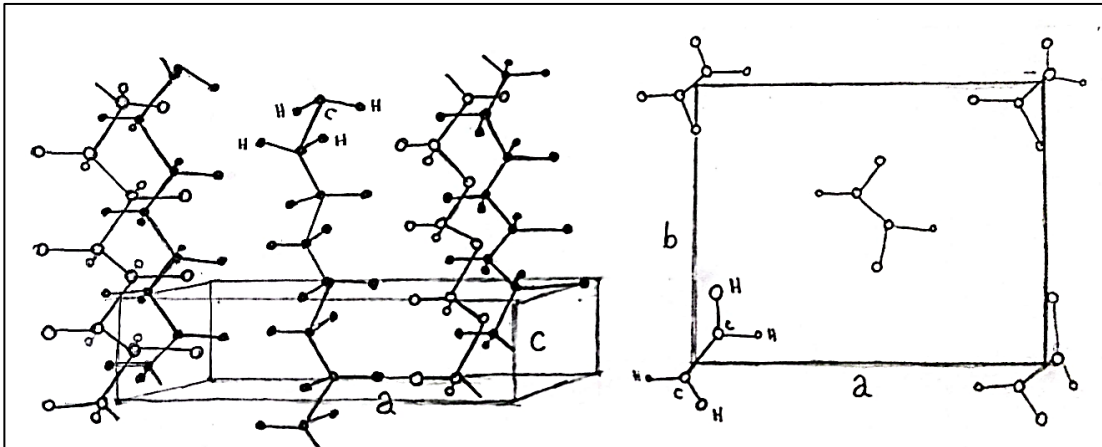


Figura 8. Estructura Cristalina del Polietileno. [17]

## 1.5. ALUMINATO DE ESTRONCIO

El aluminato de estroncio es un sólido (en forma de polvo) pálido de color amarillo, incoloro y no inflamable; con una densidad de  $3.6 \text{ g/cm}^3$ . Posee 2 tipos de estructura cristalina (evidenciados en la Figura 9): una estructura de tipo monocíclica (b), similar a un paralelogramo deformado, la cual es estable a bajas temperaturas; y una forma hexagonal (a), presenta a altas temperaturas superior a  $650^\circ\text{C}$ ) [18].

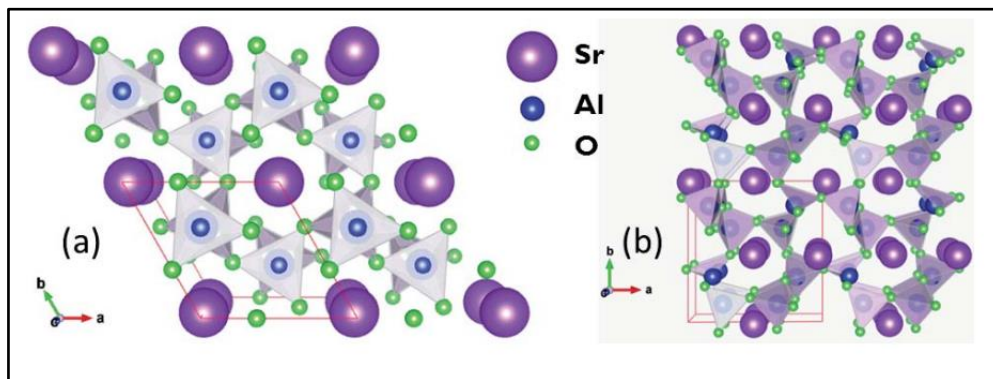


Figura 9. Estructura cristalina del Aluminato de Estroncio. [19]

### 1.5.1. PROCESOS DE SINTESIS

Durante los últimos años se han realizado diferentes procesos para la obtención del aluminato de estroncio, con la finalidad de sacar mayor provecho

a sus propiedades ópticas sin alto deterioro de las mismas durante los procesos de obtención; entre estos podemos encontrar:

- a) Síntesis en estado sólido: es el proceso más común e industrialmente utilizado para la obtención del aluminato de estroncio. En este método se trabajan temperaturas de calcinación entre los 1600 a los 1900 °C y atmosferas de reducción compuestas de  $N_2H_2$  para la obtención de la fase estable a bajas temperaturas. Estudios am empleado atmosferas de ácido bórico, logrando reducir las temperaturas de trabajo a un rango entre 1300 a 1600°C; con lo cual se busca la mejora significativa de tamaño de grano y microestructura del producto, para así conservar sus propiedades de luminiscencia. El material obtenido a través de este método ofrece tamaños de partícula del producto entre 10 a 100  $\mu m$ , con los cuales se obtienen propiedades de intensidad lumínica en rangos cercanos a 0.32  $mCd/m^2$ , con tiempos de vida medios de 24 horas [19] [20].
- b) Síntesis por Sol-Gel: método de síntesis en el cual se obtiene aluminato de estroncio de una forma más dispersa, uniforme; en comparación al método de síntesis en estado sólido. Se emplean como materiales base para su procesamiento nitrato de estroncio, nitrato de aluminio y oxido de europio. El porcentaje de cada uno de los elementos y de los compuestos auxiliares utilizados en el proceso (como son agua desionizada, ácido nítrico, etilenglicol, entre otros) dependerán a la composición final de aluminato de estroncio requerida. Las temperaturas de proceso se encuentran en un rango entre 600 a 1300°C, menor en comparación al proceso anteriormente descrito. Con este procedimiento, también es posible generar tamaños de partícula más homogéneos con rangos de trabajo de 0.32  $mCd/m^2$ , por tiempos de vida de 14 horas. Algunas deficiencias presentadas en la aplicación de este proceso son las contracciones del producto durante su procesamiento, altos tiempos de procesamiento [20].
- c) Síntesis por combustión: método de síntesis para la obtención de material a menor temperatura, manejando rangos de trabajo entre los 500 a los 600°C, con bajos tiempos de procesamiento (reacciones ocurridas en un lapso promedio de 10 min). En este método, como su nombre lo sugiere, se requiere de un agente combustible para llevar a cabo la reacción, generalmente se usan sustancias tales como urea y glicina. Las materias primas utilizadas para el proceso son nitrato de estroncio, aluminio, europio y disprosio. En el proceso se obtiene material particulado promedio de 10  $\mu m$  con intensidad de luminiscencia de 0.32  $mCd/m^2$ , por tiempos de vida de 7 horas [19].

- d) Síntesis por métodos no convencionales: para la obtención de aluminatos de estroncio se han llevado a cabo otros procesos, a nivel de laboratorio tales como la micro emulsión, realizado a una temperatura promedio de 1100°C en atmósferas reductoras de ácido bórico, obteniendo partículas entre 50 a 200 nm; síntesis por método hidrotermal con temperaturas de proceso de 1200°C y tamaños de partícula de 1 µm; métodos por microondas en donde se da tamaños de partícula inferiores a 5 µm con alta pérdida de eficiencia en sus propiedades ópticas; y procesos de síntesis por láser, en el cual se observan bajos tiempos de vida de luminiscencia [19].

En la Tabla 2, se puede observar a manera de resumen, los datos obtenidos de los diferentes métodos de síntesis expuestos con sus correspondientes agentes dopantes.

Tabla 2. Proceso de síntesis de Aluminato de Estroncio. [19]

| Proceso de síntesis Aluminato de estroncio |                  |                  |                               |                      |                     |
|--|------------------|------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| Dopante                                    | Codopante        | Ruta de síntesis | Tratamiento termico           | Tiempo de vida (min) | Tamaño de partícula |
| Eu <sup>2+</sup>                           | -                | Estado Solido    | 1400 °C @ 2-4h                | 1440                 | -                   |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Estado Solido    | 1420 °C @ 6h                  | 1000*                | 10 µm               |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Estado Solido    | -                             | 100                  | 20-30 µm            |
| Eu <sup>2+</sup>                           | -                | Sol-gel          | 90°C + Post T-T 1200 °C       | 100                  | -                   |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Sol-gel          | 100°C + Post T-T 900 °C @ 16h | 840                  | 60 nm               |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Sol-gel          | 60°C + Post T-T 600 + 1000 °C | 10                   | -                   |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Hidrotermal      | 1200 °C                       | 5*                   | 1 µm                |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Microemulsion    | Post T-T 1000 + 1100 °C       | -                    | 3-50 µm             |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Microondas       | 15 min @ 600 W                | 12*                  | -                   |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Laser            | -                             | 3*                   | -                   |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Combustion       | 500°C + Post T-T 1000 °C      | 120*                 | 15-30 nm            |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Combustion       | 600 °C                        | 420                  | 100 nm              |
| Eu <sup>2+</sup>                           | Dy <sup>3+</sup> | Combustion       | 500°C + Post T-T 1100 °C      | -                    | 15-45 nm            |

\* Valores obtenidos con una intensidad diferente a 0.32 mCd/m<sup>2</sup>

## 1.6. CONSIDERACIONES DE DISEÑO PARA UNA PIEZA A ROTOMOLDEAR

Roy J. Crawford establece algunos de los lineamientos a tener presente a la hora de realizar el diseño de piezas que serán elaboradas en el proceso de moldeo rotacional, en las cuales se pueden destacar [1]:

- Debe poseer una geometría de fácil extracción durante el proceso de desmoldeo, con el objeto de evitar deformaciones o distorsiones en el producto obtenido a causa del proceso de expulsión del molde.
- Durante el diseño de la pieza, en referencia a la relación costo-rendimiento, la obtención de productos con bajos espesores de pared, significa tiempos de proceso y costos por materia prima bajos; en contraparte se afecta de manera proporcional la rigidez de la pieza final obtenida.
- El “alabeo” de una pieza rotomoldeada está definido como la deformación que se presenta debió a las diferencias de estructura molecular que se exhiben debido a procesos de enfriamiento irregulares [14]. Con el objeto de evitar o minimizar este fenómeno, se deben realizar geometrías tales como coronas, refuerzos radiales, cúpulas o superficies escalonadas en las zonas donde se considere que este evento pueda ocurrir.
- La distancia entre las paredes internas del molde debe ser suficiente para permitir el flujo del material pulverizado a utilizar y evitar la formación de “puentes” internos que eviten dicho flujo, tal como se muestran en la Figura 10. Se recomienda distancias de paredes entre 3 a 5 veces el espesor requerido del producto final.

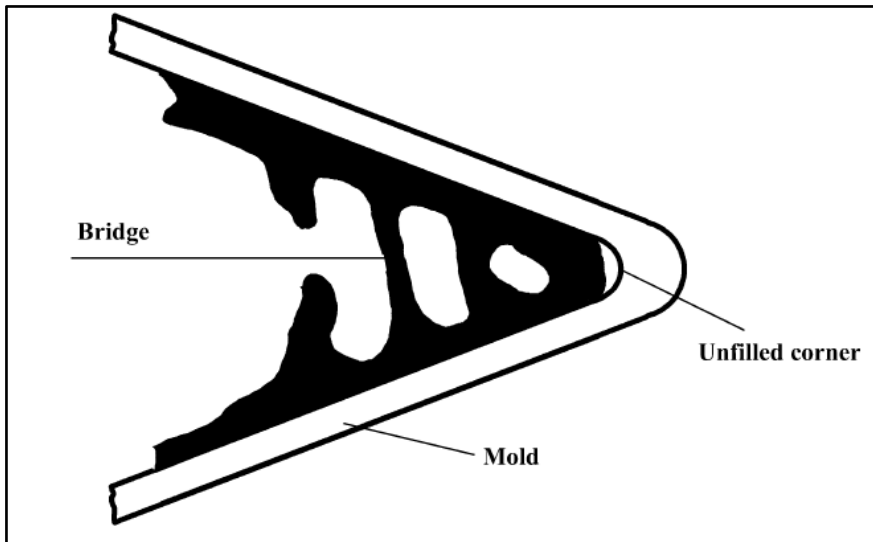


Figura 10. Fenómeno de "puente" en moldeo rotacional. [1]

- Se recomienda realizar radios generosos tanto en las aristas internas como externas del producto a rotomoldear. Esto con el objeto de lograr una mejor uniformidad del espesor en estas zonas, dadas las variaciones de energía térmica presentadas en dichos sectores durante el proceso de manufactura, además de reducir los esfuerzos residuales en estos lugares durante el proceso de conformación. En la Figura 11, se pueden observar los radios recomendados para cada una de las situaciones expuestas anteriormente.

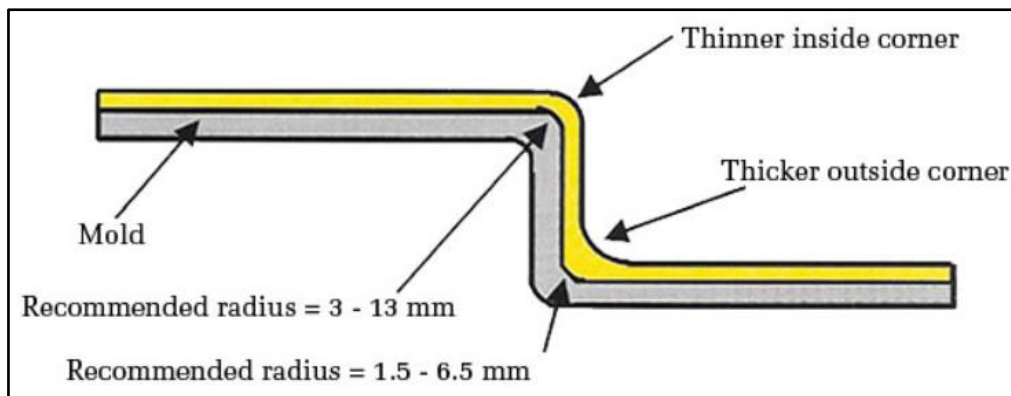


Figura 11. Radios recomendados en partes rotomoldeadas. [21]

- Los productos obtenidos a través de moldeo rotacional se obtienen a través de cavidades huecas, enfriados a través de convección forzada y sin aplicación de esfuerzos mecánicos para su formación [2], dando como resultado niveles específicos de contracción recomendados en

las piezas obtenidas, según se muestra en la Tabla 3. Debido a este comportamiento, es posible lograr el desmoldeo de piezas que no posean ángulos para tal fin.

Tabla 3. Contracciones para materiales en moldeo rotacional. [14]

| <b>Linear shrinkage values for rotationally moulded polymers</b> |                            |                        |
|--|----------------------------|------------------------|
| <b>Polymer</b>   | <b>Shrinkage range (%)</b> | <b>Recommended (%)</b> |
| LDPE   | 1.6–3.0                    | 3.0                    |
| HDPE   | 3.0–3.5                    | 3.5                    |
| PP   | 1.5–2.2                    | 2.2                    |
| PVC  | 0.8–2.5                    | 1.5                    |
| PC   | 0.6–0.8                    | 0.8                    |
| Nylon 6  | 1.5–3.0                    | 3.0                    |

- Ligado al tipo de material, también se establecen rangos de espesores mínimos a obtener de acuerdo a lo mostrado en la Tabla 4, realizando énfasis en el LLDPE, en donde se puede obtener un espesor mínimo de 0.5 mm.

Tabla 4. Rangos de espesor de pared típicos para piezas rotomoldeadas. [14]

| <b>Typical wall thickness ranges for rotationally moulded plastics</b> |  |                                    |                                    |
|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| <b>Polymer</b>   | <b>Minimum wall thickness range (mm)</b> | <b>Typical wall thickness (mm)</b> | <b>Maximum wall thickness (mm)</b> |
| LLDPE  | 0.5                                      | 1.5–25                             | 75                                 |
| HDPE   | 0.75                                     | 1.5–25                             | 50                                 |
| PVC  | 0.2                                      | 1.5–10                             | 10                                 |
| Nylon 6  | 1.5                                      | 2.5–20                             | 40                                 |
| PC   | 1.25                                     | 1.5–10                             | 10                                 |
| EVA  | 0.5                                      | 1.5–20                             | 20                                 |
| PP   | 0.5                                      | 1.5–25                             | 25                                 |

- A través del proceso de moldeo rotacional es posible transferir de forma adecuada la textura con la cual cuenta el molde a la superficie externa pieza formada.
- Es posible la conformación de agujeros pasantes o ciegos en las piezas fabricadas por medio del proceso de rotomoldeo. Esto se logra a través de la adición de núcleos sólidos o huecos durante el diseño del molde. Este tipo de geometrías, en ocasiones, son requeridas en las piezas cuando se requiere la manufactura de piezas con 2 o más capas de material interno.

Realizando la revisión del proceso actual, se elaboró la Tabla 5, en donde se describen las problemáticas que a consideración de la empresa son las más representativas durante el proceso de manufactura de barreras viales.



Tabla 5. Defectología encontrada en manufactura de Barreras Viales

| TIPO DE DEFECTO | DEFECTO                                 | CAUSA   | FOTO  |
|-----------------|---|---|---|
| Proceso         | Porosidad interna<br>pieza no hermetica | Material no fundido                                       |     |
| Proceso         | Rotura en prueba de impacto             | Espesor no uniforme por debajo de especificacion          |     |
| Diseño          | Esquinas del producto no formada        | Radio no adecuado para el flujo de material               |    |
| Diseño          | Alabeo en la pieza                      | Diseño de pieza no adecuado para contrarestar el fenomeno |  |
| Diseño          | Baja rigidez de la pieza                | Diseño de pieza no adecuado para dar rigidez              |   |
| Proceso         | Dificultad de desmoldeo de pieza        | Diseño de pieza sin angulo de desmoldeo                   |   |

En esta tabla se evidencian defectos que pueden ser subsanados a través del diseño de la pieza. Con dicha información, es posible determinar los puntos de diseño geométrico a tomar en cuenta durante el proceso de conceptualización y elaboración de una pieza a ser obtenida a través del proceso de moldeo rotacional.

## **1.7. MOLDES DE ROTOMOLDEO**

Continuando con los lineamientos expuestos por Roy J. Crawford, se presentan los puntos más importantes dados en su discurso sobre el tema de la elaboración de los moldes utilizados para el proceso de rotomoldeo en donde [14]:

Los moldes elaborados para el proceso de moldeo rotacional son relativamente delgados y construidos como cavidades huecas, esto dado la naturaleza del proceso de manufactura ya que no requiere de la aplicación de esfuerzos mecánicos para lograr la conformación del material polimérico utilizado para la conformación de las piezas deseadas; únicamente requieren de la rigidez y la resistencia necesarias para soportar su propio peso y el de la resina polimérica utilizada.

Dichos moldes se encuentran compuestos básicamente de 2 piezas o cavidades y una estructura externa la cual se utiliza para anclar el molde a la máquina de conformado y para su misma protección, debido a su cuerpo delgado. En la práctica se recomienda minimizar o reducir dicha estructura de soporte, ya que estos elementos se convierten en aislantes térmicos que mitigan el proceso de transferencia de calor del horno de la maquina al material polimérico durante la etapa de sinterización la cual puede causar eventuales fallas o complicaciones durante el proceso productivo.

La interfaz existente entre las 2 piezas cavidad utilizadas para la conformación de la pieza se le conoce como línea de partición o desmoldeo. Para mantener estas piezas de conformación unidas durante el proceso de conformación, se utilizan elementos de fijación tales como tornillos o ganchos de cierre cuya función se centra en mantener el selle entre las dos piezas y así poder lograr la conformación de la pieza; dichas partes se vuelven de gran importancia en su función dado que al garantizar el ajuste de dichas piezas se minimiza el desperdicio y el sobrante de material que se presenta en dicha parte de la pieza conformada.

Los materiales típicos utilizadas en la manufactura de estos moldes son el aluminio, resaltado como el principal material utilizado para este tipo de elementos, seguido de chapas de acero al carbono, acero inoxidable,

aleaciones de níquel y cobre. En la Figura 12, se muestra una comparación realizada en la implementación de los diferentes materiales, con relación a su nivel de conductividad térmica presentada.

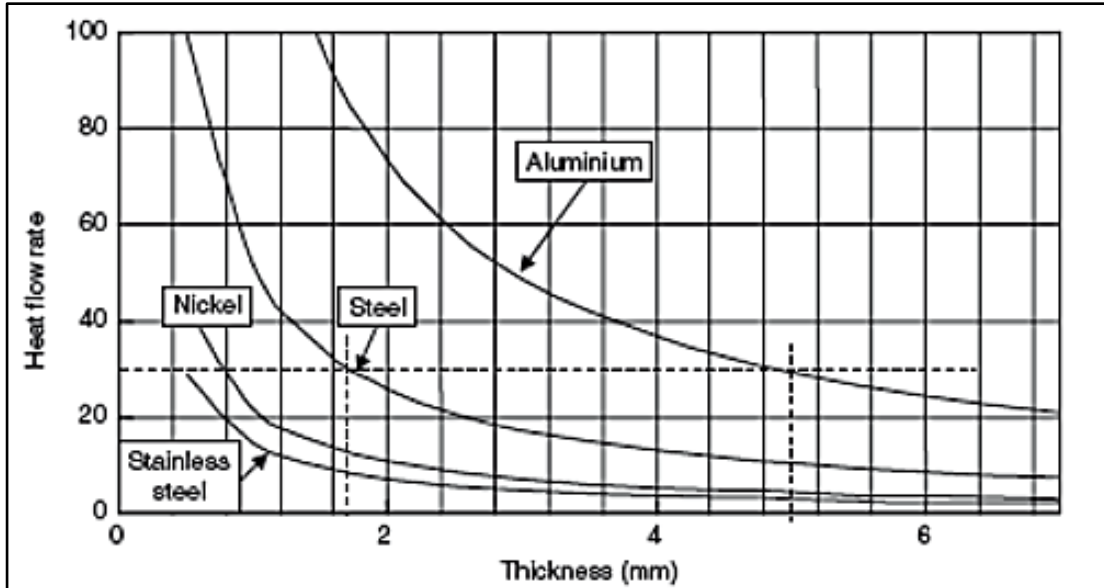


Figura 12. Comparación de las características de calentamiento de diferentes materiales. [14]

En la gráfica se observan los índices de flujo de calor de los materiales, relacionado con el espesor de pared del molde elaborado. Aquí se puede evidenciar la tendencia a la selección del aluminio como material base para este tipo de moldes debido a su alto nivel de flujo de calor en comparación a los otros materiales utilizados para la fabricación de estos moldes, en donde se puede obtener altos niveles de flujo térmico con espesores bajos o los mismos flujos en comparación a un acero, pero con mayores espesores, dando así mayores niveles de rigidez al molde.

Los procesos de manufactura asociados a la elaboración de este tipo de moldes, se encuentran ligados directamente a la complejidad de la geometría del diseño elaborado sobre la pieza final a obtener. Para la conformación de piezas de gran tamaño y figuras simples como contenedores, usualmente se aplican técnicas de conformación de lámina como embutido, doblado, pestañado entre otras; y procesos de unión por medio de soldadura, según sea el tipo de material empleado. Procesos de fundición también son empleados en la elaboración de estas piezas, generalmente enfocados a diseños de mediano y pequeños tamaños con ciertos grados de complejidad. Por último se pueden aplicar proceso de maquinado convencional sobre piezas con diseños de alto nivel de detalle y de pequeños tamaños.

## 1.8. TECNICAS DE CARCATERIZACIÓN.

### 1.8.1. ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA UV-VIS.

La espectroscopia UV-Vis se fundamenta en el análisis de la cantidad de energía que es absorbida o transmitida por una muestra de material sometida a radiación electromagnética, la cual ronda en valores de longitud de onda entre 190 a 900 nm. Este nivel de absorción y/o transmisión dependen de las condiciones del medio al cual está sometido o la estructura atómica con la cual cuenta la muestra de estudio. Como resultado se obtiene el conjunto de bandas de absorción de las posibles transiciones existentes de la muestra en análisis. Esto se logra a través de la medición de la atenuación de un haz de luz después de su paso a través del espécimen, la cual durante el proceso de absorción causa que los átomos, moléculas o iones de la sustancia pasen por una transición de nivel energético, de una banda de menor energía a una de mayor.

Durante la medición se toman datos que permiten determinar los perfiles de absorbancia y transmitancia de la muestra. Con relación a la transmitancia se entiende como la relación entre la cantidad de luz transmitida que llega a un detector una vez el haz de luz incidente atraviesa la pieza o sustancia, valor que es representado en unidades porcentuales; en contraposición, la absorbancia se define como el logaritmo del inverso de la transmitancia, siendo este la cantidad de luz absorbida por la muestra en estudio, como se observa en la Figura 13 [22].

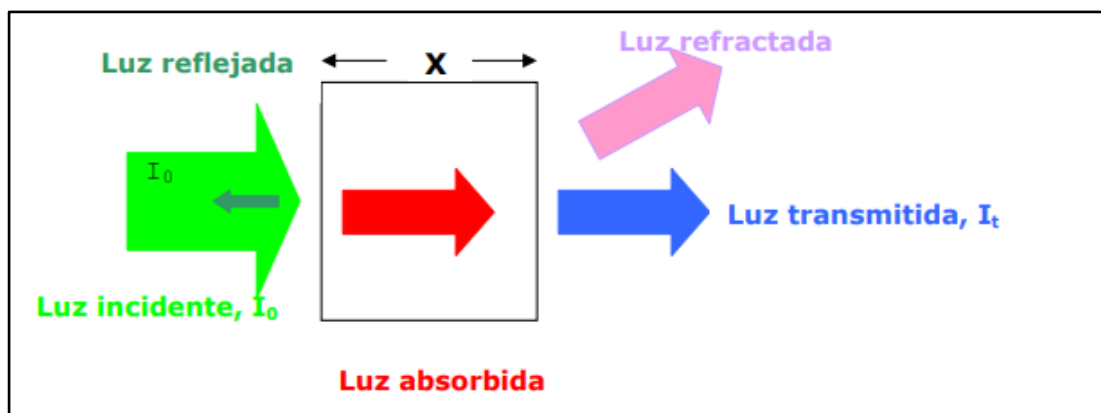


Figura 13. Comportamiento de la luz a través de un cuerpo. [23]

Un espectrómetro UV-Vis está compuesto principalmente de una fuente de luz policromática, la cual posee varias intensidades emitidas a diversas longitudes de onda; un sistema óptico compuesto por un juego de lentes y filtros, los cuales tienen como finalidad focalizar el haz de luz emitido por la fuente y dar

la longitud de onda especificada para el ensayo; un porta muestras, en donde se ubica la muestra de análisis, la cual se encuentra dimensionalmente definida previamente antes del ensayo, sobre la cual incide el haz de luz ya filtrado, el cual se torna en este punto monocromático. Luego, se encuentra un nuevo sistema óptico, el cual es el encargado de recibir la luz transmitida por la muestra, determinando la longitud de onda recibida. Por último esta un detector electrónico, quien recibe dicha luz ya filtrada y la convierte en señales eléctricas para ser proceda y elaborar las gráficas a transmitancia y absorbancia a determinar por el ensayo [23].

### 1.8.2. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

La técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, conocida por sus siglas FTIR, es un método de caracterización de materiales que se basa en el uso y análisis del espectro electromagnético, conocido como espectro de infrarrojo medio, el cual se establece en rangos de longitudes de onda entre  $2.5 \mu\text{m}$  a  $25 \mu\text{m}$ ; cuyo objetivo es determinar la configuración de las moléculas de una muestra en estudio y sus correspondientes variaciones. Como resultado del análisis se obtiene una representación cercana al espectro de absorción o emisión de la muestra en análisis, siendo más representativa que la obtenida a través de análisis químicos convencionales. El fundamento principal del estudio está dado por la absorción de energía lumínica de las moléculas a longitudes de onda específicas, las cuales son llamadas frecuencias de vibración o resonancia molecular, debidas a la presencia de grupos químicos funcionales [24]. En la Figura 14, se puede observar de forma esquemática el proceso de funcionamiento de esta técnica de caracterización.

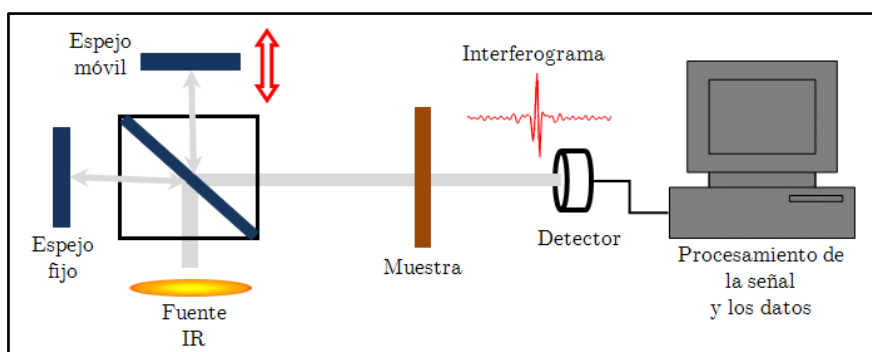


Figura 14. Esquema de funcionamiento del FTIR. [25]

En esta imagen se describe el funcionamiento básico de la técnica, en donde se emite luz a través de una fuente IR, la cual produce todo el espectro de longitudes de onda en rango medio requeridos para el análisis. Esta luz pasa a través de un juego de espejos conocidos como interferómetro, el cual tiene

como función dividir el haz de luz emitido generando así dos diferentes haces, que poseen una diferencia de fase de acuerdo a la diferencia de cambio óptico entre ambos, para así ser enviados a la muestra de estudio. Una vez pasan a través del material, parte de dicha energía es absorbida por la muestra, mientras que la otra continúa su camino hasta el detector ubicado en el equipo. Una vez aquí la información recibida es enviada a un ordenador, el cual interpreta los datos a través del método de transformada de Fourier, del cual procede el nombre del estudio, generando así el espectro característico de la muestra [24].

### **1.8.3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO**

La microscopia electrónica de barrido o SEM, es una técnica de caracterización que permite analizar la morfología superficial de los materiales, siempre y cuando se traten de muestras de tipo sólido. Un microscopio electrónico de barrido permite la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de la pieza en estudio, la cual se encuentra entre 20 a 50 Å como mínimo. Esto es posible gracias a la interacción de los electrones bombardeados con la materia que compone la muestra en análisis. En haz de electrones es acelerado a través de un cañón, los cuales son guiados a través de un juego de lentes a la muestra en estudio, con el objeto de generar un filamento de haz de electrones. Una vez estos tienen contacto con la pieza, se generan interacciones entre ellos por el efecto del choque, dando paso a electrones retrodispersados y secundarios los cuales son recibidos por un detector y procesados para la formación de las correspondientes imágenes [26]. En la Figura 15, se pueden observar los componentes que conforman un SEM.

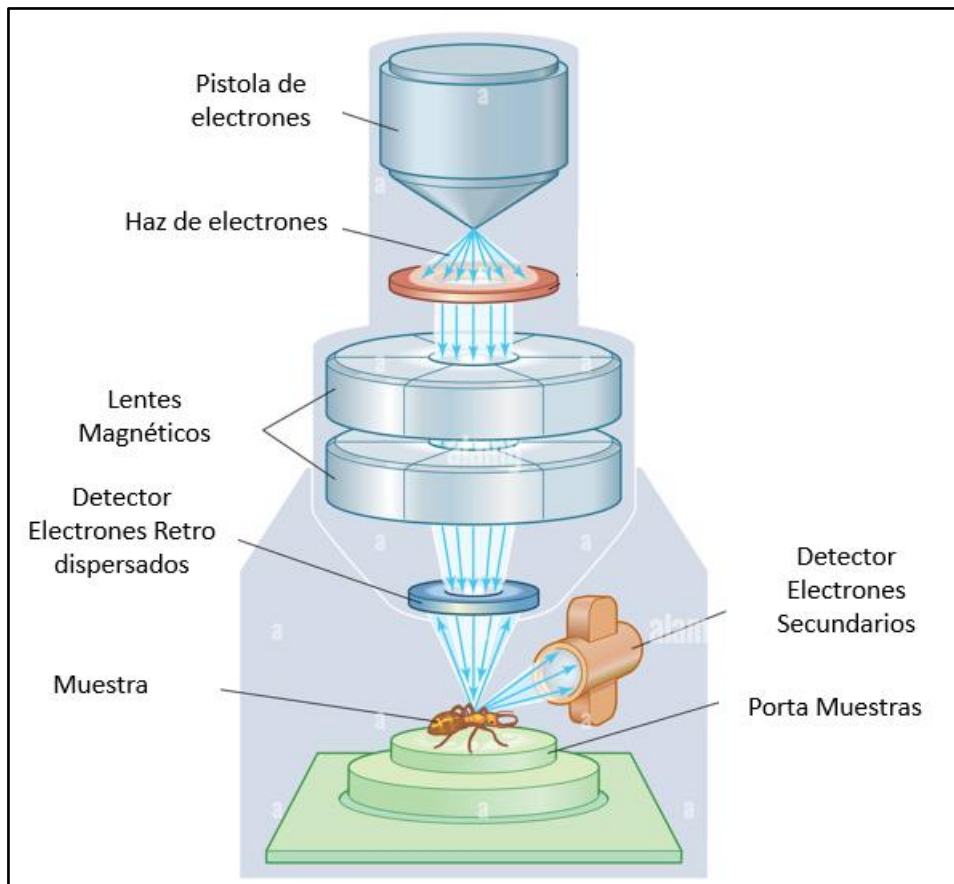


Figura 15. Esquema de un SEM. [26]

En primera instancia se encuentra una pistola de electrones cuya función es disparar un haz de electrones de alta energía que luego viajan a través de un juego de lentes conocidos como una lente condensadora y una lente objetivo, las cuales focalizan el haz saliente del cañón, modificando su diámetro y dirección para focalizarlos sobre la muestra en análisis; por último se encuentran los sistemas de detención de electrones secundarios y retrodispersados los cuales son debidamente post-procesados para obtener las imágenes deseadas.

#### 1.8.4. DIFRACCION DE RAYOS X

El método de difracción de rayos X o XRD, es un método de caracterización de materiales que permite determinar la estructura y nivel de cristalinidad de una muestra en estudio. Como su nombre lo indica, se realiza la aplicación de radiación electromagnética en forma de rayos X de elevada energía, y cuya longitud de onda se encuentra en el rango de los espacios inter atómicos de

los sólidos. Una vez este haz de energía incide sobre la muestra de estudio, parte de este haz es dispersado en diferentes direcciones, mientras la otra parte da lugar a un fenómeno óptico conocido como difracción, generando una interferencia constructiva descrita por la ley de Bragg, la cual determina la dirección de dicha interferencia y es lograda por la organización cristalina del material en análisis; siendo está registrada e interpretada por el equipo [27].

En la Figura 16, se observa el esquema básico del equipo utilizado en la difracción de rayos X, conocidos como difractómetro.

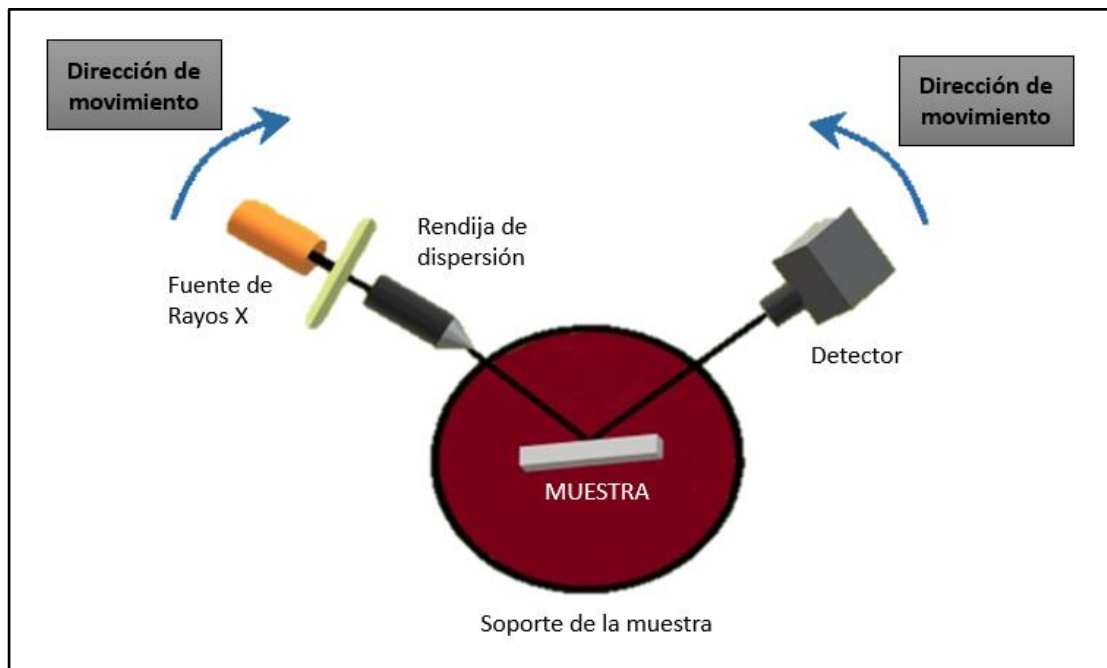


Figura 16. Esquema de un difractómetro. [28]

En él, se ubica una muestra en un soporte, luego, la pieza es irradiada por rayos x producidos por una fuente dispuesta en el equipo. Estos rayos antes de llegar a la muestra son forzados a pasar a través de una rendija de dispersión, la cual tiene como función organizar y orientar dicho haz. Una vez entran en contacto con la muestra se da la dispersión de los rayos tanto en forma constructiva como destructiva, en donde las ondas constructivas son recibidas por un detector quien envía la información para su debido procesamiento. Durante el análisis la fuente de emisión y el dispositivo receptor rotan en torno a la pieza para obtener el espectro en un rango de 0 a 90° [27].



## **1.9. PROGEN S.A**

De acuerdo a la información suministrada por la empresa [29], PROGEN S.A es una compañía dedicada a la elaboración y manufactura de productos con diversos materiales como son metales y polímeros, la cual busca un contante proceso de innovación y desarrollo en sus 5 líneas de negocio con el objeto de lograr niveles aceptables de utilidad bruta y retorno sobre su patrimonio actual, con la constante generación de empleo, como aporte social. La empresa desea ser Líder y referente en sus líneas de negocio realizando un enfoque especial sobre su línea de señalización vial, con lo cual busca el desarrollo sobre las nuevas oportunidades que el entorno presenta; por ello la empresa, desde su línea de señalización busca estrategias de penetración y desarrollo de mercado, enfocado en la realización de nuevos productos y mejoramiento de los existentes que permitan una integración a nivel global en el mercado de señales y diversificación del mismo, teniendo en cuenta los recursos y limitaciones económicas que la empresa establece para este nicho de mercado.

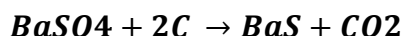
## 2. ESTADO DEL ARTE

Fenómenos de luminiscencia se han presentado desde los orígenes de la vida, como ya fue tratado anteriormente, hay tipos de luminiscencia que se presentan en el reino animal. Uno de los primeros en datar estos eventos fue el filoso griego Aristóteles, en su tratado *“On Colours”*, en donde escribe el siguiente apartado: *“...algunas cosas no arden por su naturaleza, ni tienen fuego de ningún tipo, aun así parecen producir luz”*. Cristóbal Colon, también contribuyo en aportes del fenómeno de luminiscencia, registrando sus observaciones durante su viaje a América: *“.. y era como una candelita de cera que se alzaba y levantaba, lo cual a pocos le parecía ser indicio de tierra, pero el Almirante tuvo por cierto estar junto a tierra..”*.

Seguidamente, en el año de 1565, el primer científico en estudiar en forma el fenómeno de luminiscencia; fue el científico, médico y botánico Nicolás Bautista Monardes; quien en su libro *“Historia Medicinal”*, habla de las propiedades luminiscentes de la madera conocida como *“lignum nephriticum”*, catalogándolo como un fenómeno de fluorescencia de un color azulado [30].

Vincenzo Cascariolo, en Bolonia, durante el año 1602, descubrió mineral de barita bituminosa, el cual presentaba un brillo característico. En su experimento, molió y calentó con carbón dicho mineral al rojo vivo, con el objeto de separar sus componentes. Al final, pudo obtener sulfuro de bario (notación química según la Ecuación 1). Evidencio, que este material presentaba características de fosforescencia, emitiendo una luz de color amarillo-rojiza, lo cual lograba cuando “cargaba” dicho material de luz solar en el día, y brillaba durante horas en la noche.

Ecuación 1



Más adelante, ya en épocas del siglo XX, se empezaron a trabajar los sulfuros dopados, con especial enfoque en los sulfuros de Zinc, dopado con cobre, los cuales emitían un espectro de luz verde por un lapso de entre 40 a 80 min. Estos se empezaron a emplear ya a nivel industrias en aplicaciones tales como señalización de precauciones y rutas de evacuación. Debido a su baja durabilidad, se empezó la investigación de otros compuestos con base sulfuro como sulfuros de calcio y estroncio, estos dopados con elementos como bismuto, europio, cesio y algunos materiales radioactivos como prometio o tritio; logrando así prolongar los tiempos de vida de luz por lapsos de varias horas. Poco a poco se fue mitigando el uso de estos materiales, dados los altos riesgos por su exposición (por su elevada inestabilidad química y formación de acidos sulfrídricos) [10].

Dada esta coyuntura, en los años 90, se dio paso a una nueva matriz fotoluminiscente como lo son los aluminatos de estroncio dopados con europio y disprosio, como sus respectivos derivados; aportados en los estudios realizados por Matzukama (1996) [10]. De este punto los trabajos de investigación comenzaron a centrarse en este tipo de material, esto debido a las altos desempeños presentados por este tipo de compuestos, llegando a tiempos de vida prolongados entre 16 a 20 horas continuas; sin dejar a un lado su alta estabilidad química; siendo así superior a su antecesor (sulfuros de zinc más cobre) en un factor igual o superior de 10 [19].

En la Figura 17 se puede observar una gama de materiales fosforcentes, en las cuales se puede evidenciar sus tiempos de emisión lumínica.

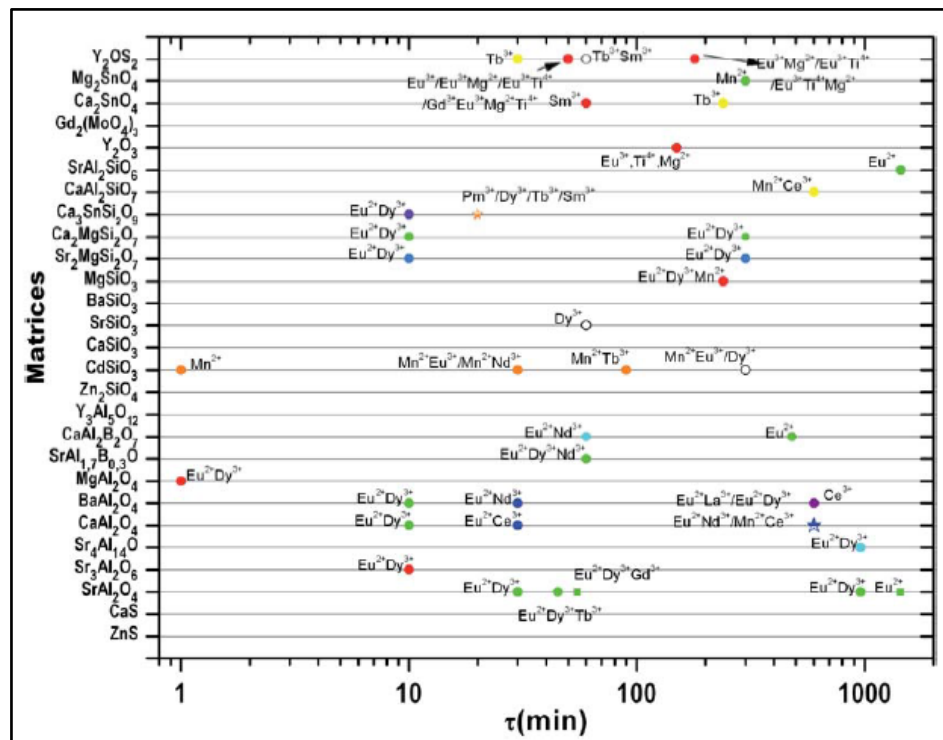


Figura 17. Tiempos de vida de Materiales Fotoluminiscentes. [19]

En esta figura, Se puede inferir que los compuestos basados en matrices de aluminatos presentan el mejor desempeño en cuanto a tiempos de duración e intensidad lumínica. Por este hecho, se ha visto a nivel comercial e industrial el interés para fomentar el desarrollo y estudio sobre estas matrices, por su gran ventaja foto lumínica en comparación a las demás sustancias

En la Figura 18, se pueden observar los materiales antes mostrados con sus diversas longitudes de onda proyectadas.

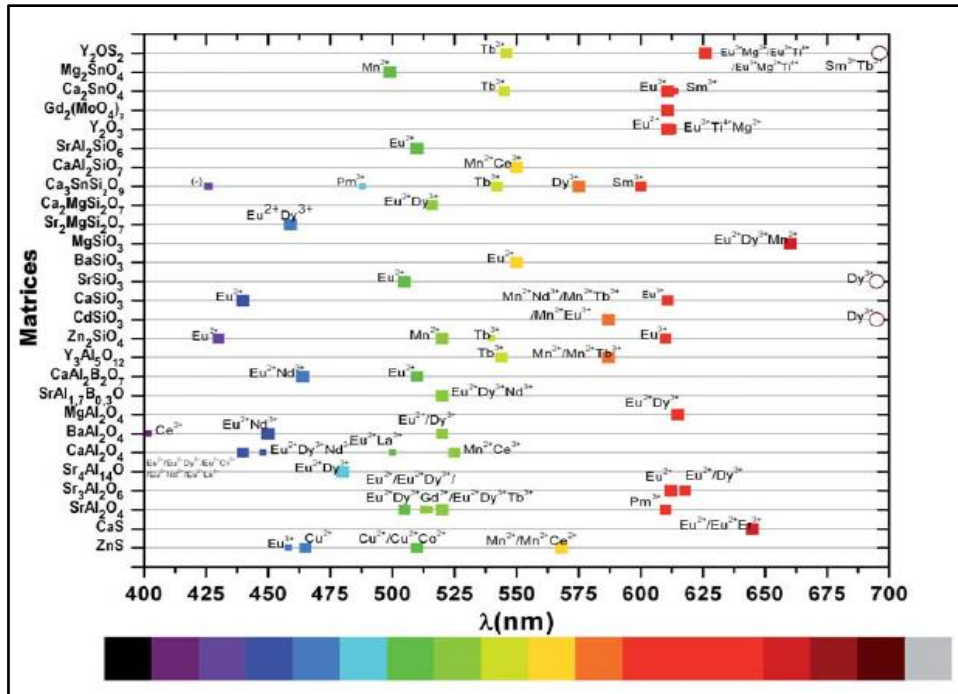


Figura 18. Longitudes de onda emitidas por Materiales Fotoluminiscentes [19]

En esta figura, se pueden evidenciar las longitudes de onda de la luz emitida por cada uno de los compuestos antes vistos, destacándose que el aluminato de estroncio presenta emisiones de luz con tendencia a longitudes de onda en el rango de color verde azul y verde amarillo.

Estos materiales ya se usan en una amplia gama de aplicaciones industriales hoy día, y son llamados materiales de prolongada fosforescencia (*Long-Lasting phosphors* o “LLP”), los cuales presentan como bases, matrices de aluminatos. Generalmente, estos materiales poseen la notación química mostrada en la Ecuación 2 [19]:

Ecuación 2. 
$$M1_{(1-x-y)}RE_xM2_yAL_2O_4$$

Siendo M1 elementos de estroncio (Sr), Calcio (Ca) o Bario (Ba); M2, componentes como magnesio (Mg), Boro (B), renio (RE) o algún elemento presente en las tierras raras. Los mayores representantes de estos materiales

son el aluminato de estroncio dopado ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ ) y el aluminato de calcio dopado ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ ). La fotoluminiscencia de estos materiales comerciales puede ser evaluada bajo la norma DIN 67510-1 o UNE 23035-1.

## 2.1. MATERIALES EMPLEADOS

Uno de los primeros estudios a resaltar es el realizado por Chen [31], durante el 2008, tiene como objetivo aumentar la resistencia al agua del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  recubierto con P(MMA-co-BA), para lo cual lo incrusta en una matriz de LDPE en un porcentaje del 3%, quien resalta su elección por su alto desempeño mecánicos, propiedades ópticas de transparencia y alta resistencia química y a condiciones medio ambientales.

Más adelante, en el año 2009, nuevamente Cheng [32], elabora un material compuesto conformado entre un material polimérico como el PVC y un fosforo como es el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , el cual fue previamente tratado con poly(butyl acrylate)-poly(methyl methacrylate), con lo cual logro dar un nivel de compatibilidad mayor entre los dos materiales a fundir. En este periodo, Bem [33], sintetiza un compuesto basado en una matriz de LDPE y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$  adicionado en un 5%; igual que en los reportes de Cheng, resalta las propiedades de barrera que esta matriz ofrece al aluminato de estroncio y como un compuesto ideal por sus características luminiscentes. Al mismo tiempo, Mishra [34], publica sus estudios referentes a compuestos luminiscentes a base de polímeros, en los cuales incluye un 3% de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  y  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$  a 4 diferentes matrices poliméricas como son el LDPE, LLDPE, HDPE, PP y PP-g-MA, resaltando las características ópticas de cada polímero y del conjunto total obtenido; mostrando los mejores desempeños obtenidos por compuesto entre PP-g-MA //  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu},\text{Dy}$ .

Seguidamente, en el transcurso de 2010, Li Junfeng [35], Realiza un estudio en donde prepara un material compuesto basado en PMMA y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ , el cual fue anteriormente sujeto a tratamientos con persulfato de potasio y ácido acrílico, similar al estudio anterior, con la finalidad de mejorar la dispersión y adhesión del componente fosforescente a la matriz polimérica. Posterior, durante este mismo lapso, Mishra [36], genera un nuevo reporte del uso del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$  sobre una matriz de EVA, resaltando que compuesto foto luminiscente basado en aluminato de estroncio presenta mejores características ópticas que los compuestos basados en sulfuros, como es el sulfuro de zinc.

Para el 2012, se realizan estudios similares a los reportados por Cheng, son realizados ahora por Lin [37], quien en su estudio nuevamente reporta la baja resistencia al agua que presenta el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ , quienes lo incrustan en una matriz de LDPE, esta vez sin realizar un tratamiento previo antes de

generar la fusión entre los dos; en donde se evidencia que no existen alteraciones de las propiedades del compuesto fosforescente por su inclusión al polímero, confirma también la compatibilidad entre la matriz polimérica y al aluminato de estroncio; y, por último, reporta la posible reducción de los costos por cantidad de material fosforescente utilizado en la mezcla la cual circundo al 4%.

Jiang, en el año 2014 [38], en el cual realiza una comparación entre 4 matrices fosforescentes que son: ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu, Dy}$ ), ( $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}\text{:Eu, Dy}$ ), ( $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu, Dy}$ ) y el ( $\text{ZnS:C u}$ ); en donde se realiza especial énfasis entre el aluminato de estroncio y el sulfuro de zinc dopados, esto dado el en años recientes el primer compuesto ha sido quien ha reemplazado el  $\text{ZnS:C u}$ , usado como principal material fosforescente; esto dado que el aluminato de estroncio ha presentados mejores comportamientos de luminiscencia en cuanto a picos de emisión y tiempos de vida, demostrado en este estudio. Durante este año, la universidad de King Saud (Arabia Saudi), realiza una revisión de los desarrollos elaborados a la fecha de compuestos basados en matrices poliméricas y compuestos de aluminatos de estroncio, mostrados en la Tabla 6; en el cual, se realiza un enfoque en las técnicas de síntesis y los diversos procesos de mezcla utilizados para la elaboración de los materiales compuestos.

Tabla 6. Compuestos de polímero-Aluminato de Estroncio. [20]

| Compuestos de polímero-Aluminato de estroncio |   |                               |  |                 |
|---|---|-------------------------------|--|-----------------|
| Material:<br>(Eu <sup>2+</sup> Doped)         | Polimeros usados (tecnica de mezcla)              | Longitud de onda emitida (nm) | Intensidad de luminiscencia y tiempo de vida   | Color           |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                     | LDPE, LLDPE, HDPE, PP, PP-g-MA (Mezcla en fusion) | 520                           | Alta intensidad de luminiscencia y largo tiempo de vida mostrados por los compuestos basados en PP                             | Verde brillante |
| $\text{Sr}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$      |   | 495                           |  | Azul            |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                     | EVA (Mezcla en fusion)                            | 520                           | Las características de post-brillo permanecen sin alteraciones despues de pruebas de rueda de Hamburgo                         | Verde Brillante |
| $\text{Sr}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$      |   | 495                           |  | Azul            |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                     | LDPE (Mezcla en fusion)                           | ~485 (mayor)<br>~415 (menor)  | Los tiempos de vida fueron mejorados significativamente por encapsulamiento en LDPE  | Azul            |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                     | LDPE Y PMMA (Mezcla en fusion)                    | 505                           | Alta intensidad y largo tiempo de vida mostrados por compuestos basados en LDPE  | Verde           |
| $\text{SrAl}_2\text{O}_4$                     | PET (Fibras luminosas por fusion en friccion)     | 550                           | Mayor intensidad de luminiscencia mostrado por aluminato de estroncio puro, mientras la fibra mostraba un mayor tiempo de vida | Verde           |
|   | PET (fundicion solvente)                          | 510-530                       | El tiempo de duracion de luminiscencia fue mejorado significativamete en compuestos PET  | Verde           |

Longitud de onda de exitacion ~320 nm

En 2015, Nathan [39], en su estudio: “Luminescence Characteristics of Polymer Passivized Strontium Aluminate Phosphor”, Realiza la inclusión de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}_{3+}$  con unos tamaños de partícula entre 39 a 42 nm en 3 diversas

clases de polímeros como son el PVP, el PVA y el CMC; en donde se observa un mejor comportamiento del compuesto PVP // SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

Para el 2017, estudios realizados en China, por Wang [40], realizan la inclusión de materiales fosforescentes diferentes al aluminato de estroncio, a una matriz de PMMA como base. El material escogido fue el La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup>, quien presenta características fosforescentes de emisión de espectro en matices verdes; se expone también la importancia en la selección del PMMA, haciendo énfasis en sus excelentes propiedades tanto ópticas como mecánicas. Durante este mismo año, Barletta [41], realiza un informe en el cual elabora un material a través de la mezcla de HDPE como material base y SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> adicionado en un porcentaje del 15%, en el cual se vieron afectadas las propiedades luminiscentes del compuesto, dado las características de opacidad exhibidas por la matriz polimérica. Para esta misma época, Chapel [42], genera un compuesto a partir de un polímero como lo es el EVA, adicionando un porcentaje del 10% de Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3</sup>, como material óptico a la mezcla, cuya emisión de color se encuentra en la banda del rojo, en donde se evidencian entrelazamientos químicos de ambos materiales, afectando las características de luminiscencia obtenidas al final del reporte.

Posteriormente, Khursheed [43], para el 2018, resalta el uso del PMMA por sus propiedades ópticas, para la elaboración de un compuesto foto luminiscentes basado en un material fosforescente como es el Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Dy<sup>3+</sup>, el cual, además de brindar propiedades ópticas de fotoluminiscencia al compuesto en rangos de espectro azul-amarillo; dota al PMMA de una mayor estabilidad térmica. En este mismo lapso, Khursheed [44], Realizo estudios similares utilizando la misma base polimérica, sin embargo, utilizo otro material con propiedades lumínicas como es el SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, adicionándolo en porcentajes entre el 3 al 12% sobre una matriz de PMMA, observando mínima o nula variación entre las propiedades de emisión del compuesto puro frente al material sintetizado. Durante este mismo año, Prakash [45], elabora películas compuestas entre PS y material foto luminiscente: el ZnO:Tb<sup>3+</sup>, observándose una distribución uniforme de este compuesto sobre la matriz polimérica, la cual confirió al compuesto de mayor estabilidad termina y conservación de las propiedades foto luminiscentes del compuesto incrustado, la cual genero emisiones en el espectro de banda naranja-rojo. A la par de estas dos investigaciones, se suma la de Bispo-Jr [46], quien toma una matriz de PVDF y la transforma en un material compuesto junto con Ba<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Eu<sup>3</sup> adicionado en un porcentaje del 10%, el cual es un material que genera emisión de luz en el espectro del color rojo y adicional; suma a la mezcla un material plastificante como es el aceite natural de Buriti.

Más adelante, en 2019, Chitnis [47], realiza mezclas entre 2 clases de polímero, como son el PMMA y el PS, materiales caracterizados por presentar altos niveles de transparencia, según corrobora el en su estudio; esto, junto

con un material con propiedades de luminiscencia como es el  $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bipy}$ , el cual presenta emisión en el espectro del color rojo. En este mismo año, estudios realizados por Khattab [48], informan de la consecución de material compuesto entre una matriz termo fija como es la resina epóxica translucida, Juno con un material foto luminiscentes, el  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$  el cual fue adicionado en porcentajes desde 0.05% al 7% peso; obteniendo así muestras de material luminiscente con una relación e proporcionalidad directa, en donde a mayor adhesión de componente foto luminiscente, mayores son las características ópticas del material final.

Como uno de los últimos reportes investigados en torno a materiales foto luminiscentes sobre bases poliméricas, se tiene el estudio realizado por Wan [49], en el año 2020, en donde incorpora partículas de  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ , Dy, sobre una matriz de PLA, bajo concentraciones entre el 1 al 3%; tratando previamente al material fosforescente con SiO para mejorar la dispersión de este material sobre la base termoplástica, logrando mejores propiedades ópticas del compuesto elaborado, en donde su espectro de emisión permaneció invariable, bajo la banda del color verde.

En algunos estudios a resaltar en el área de moldeo rotacional, enfocados a la inclusión de materiales similares al tipo anteriormente expuesto, se destaca en primera instancia, el reporte emitido por Yan [50], en el 2004, en el cual se adiciona a una matriz de LLDPE materiales como esferas y partículas de vidrio, alúmina o SiO; en diferentes proporciones, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas referentes a resistencia y rigidez que ofrece la matriz polimérica virgen.

Años posteriores, durante el transcurso del 2014, Baumer [51], incursiona en la mezcla LLDPE junto con carbonato de calcio en diversas proporciones, logrando la formación de productos con la finalidad de obtener un compuesto con un mayor desempeño mecánico.

Por último, en el 2019, Shaker [52], elabora compuestos a base de LDPE y compuesto tritura de llanta, tanto regenerando como no regenerado, el cual fue agregado a la matriz en concentraciones del 20 al 50%, buscando el aprovechamiento de este compuesto para ser utilizado como material de refuerzo a las piezas manufacturadas a través del proceso de moldeo rotacional.

## **2.2. PROCESOS DE MANUFACTURA UTILIZADOS**

Uno de los métodos más utilizados por los autores, el proceso de película fundida de polímero, a través del cual pueden obtener laminas finas en el rango de valores micrometros y manómetros, obteniendo películas delgadas que



permiten un alto aprovechamiento de las características luminiscentes proporcionadas por la inclusión de los diversos materiales fosforescentes anteriormente presentados, sumado a las características ópticas de transparencia que ofrecen las matrices poliméricas base. El método consta, en primera medida, la disolución tanto del compuesto lumínico como de la matriz polimérica en diferentes conjuntos de solventes, el cual dependerá principalmente del material polimérico, ya que es necesario utilizar un disolvente que permita la disolución de este material, junto al material foto luminescente que se va a agregar; seguidamente, la formulación es mezclada hasta obtener una solución totalmente homogénea; acto seguido, se procede a verterlo sobre un panel de vidrio, el cual es calentado a partir de un horno a temperaturas entre 40 a 120°C (de acuerdo a los valores reportados por los diferentes autores), esto con el objeto de evaporar el solvente utilizado y así obtener las películas de material deseado [47].

Otro tipo de técnicas utilizadas por los investigadores es el uso de mezcla en procesos de manufactura convencionales, entre los que se destacan en primer lugar el proceso de extrusión, a través de extrusoras tanto de tipo monotonillo como doble tornillos, en las cuales se logra una mezcla y dispersión adecuada del material fosforescente sobre la matriz polimérica utilizada; se resalta los parámetros a utilizar que se encuentran directamente ligados a la matriz polimérica usada en el proceso [11] [14]. Otro método de manufactura utilizado corresponde a la impresión 3D, en donde las propiedades lumínicas del compuesto elaborado previamente en un proceso de extrusión, se mantuvieron inalteradas después de ser sujetas a este segundo proceso, evidenciando la estabilidad de los compuestos obtenidos [49].

A parte de estos métodos de síntesis, también se reportan métodos de sintetización química, entre los cuales se destacan el uso de técnicas de combustión directa a partir de catalizadores y disociaciones de los compuestos en diferentes tipos de solventes (dependientes del sistema polímero-fosforescente trabajado) [39].

### **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS**

Como técnicas comunes de caracterización, en primer lugar se encuentra la espectroscopia de fluorescencia, con el cual realizan procesos para la determinación de las propiedades ópticas de los materiales obtenidos en los estudios anteriormente referenciados. Bajo esta técnica, el objetivo es determinar las curvas espectrales que presenta el material, enfocadas en los espectros de absorción y emisión energética que se presentan. Las curvas aquí obtenidas nos permiten determinar los picos de longitud de onda de absorción y emisión característicos del compuesto [38] [47], para con ello,

determinar la capacidad energía fotónica con la que cuenta, e igualmente, caracterizar la propiedad de fotoluminiscencia específica al material, de acuerdo al principio físico; en donde, la energía absorbida tiene la labor de elevar electrones a estados de excitación o bandas energía, los cuales al volver a su estado de equilibrio, producen un fotón, el cual es el responsable de la luz que se puede observar emanando de dichos compuestos, caracterizado con una longitud de onda de emisión [7].

En segundo lugar, en los reportes consultados, se destaca la caracterización morfológica de los compuestos obtenidos, la cual es realizada a través de microscopía electrónica de barrido, conocido por sus siglas en inglés, SEM. Con esta técnica, y como se describió anteriormente, el objetivo es observar a nivel de microestructura, la morfología física que posee el compuestos, realizando un énfasis especial, en primera medida, la dispersión que tuvo el material fosforescente sobre la matriz polimérica; y en segunda medida, la modificación superficial que sufrió el polímero puro en contraste al mismo con la inclusión del compuesto lumínico [32] [45].

Seguidamente se destaca en gran medida, el uso de la técnica de difracción de rayos X, o por sus siglas XRD, de los compuestos obtenidos de los artículos consultados. En ella, el objetivo es determinar la composición de las fases de partículas dentro del compuesto elaborado [49]. Adicional, se pretende observar si la matriz escogida es adecuada para realizar el proceso de inclusión del compuesto fosforescente, garantizando que este no se modifique durante el proceso escogido para su elaboración [44] [42].

Luego, de manera global, se resaltan procedimientos de caracterización inherentes a los materiales poliméricos, entre los cuales se resalta la utilización de la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido. En primera instancia los análisis de FTIR son utilizados en los diversos estudios, con la finalidad de comparar el compuesto sintetizado contra la matriz base utilizada, para así observar los cambios estructurales ocurridos en la formulación dada la inclusión del componente fosforescente [45] [49]. Con respecto al análisis termogravimétrico, se realiza su uso con la finalidad de validar la estabilidad térmica que presenta el nuevo compuesto tomando como base de comparación ya sea el fósforo puro o la matriz polimérica, esto con el fin, de determinar cambios en este factor, de acuerdo al enfoque que el autor da a su respectivo estudio [46]. Por último, a aplicación de la calorimetría diferencial de barrido se presenta con el objetivo de evaluar los comportamientos térmicos que el compuesto elaborado presenta al igual que sus características en cuanto a la cristalinidad de la muestra [36].

Por último, se resalta el uso de medidores de luminancia en los estudios Lin [37] y el uso de fotómetros en los estudios de Jiang [38], en donde se evalúan

las curvas de decaimiento de la intensidad lumínica del compuesto polimérico-fosforescente obtenido, realizando énfasis en el uso de los procedimientos expuestos en la norma DIN 67510 parte 1.

## 2.4. RESULTADOS DESTACADOS

En primera instancia, Mishra [34], determino en su estudio, la posibilidad de inclusión de un material fosforescente sobre diversas matrices poliméricas, sin embargo, evidencio que los comportamientos de las propiedades ópticas se ven altamente influenciadas negativamente debido a la opacidad que presente la matriz polimérica, ligado también a resistencia UV del mismo, evitando que los rayos de luz incida sobre el componente luminiscentes, según se muestra en la Figura 19, limitando así la eficacia lumínica que el compuesto pudiera llegar a presentar.

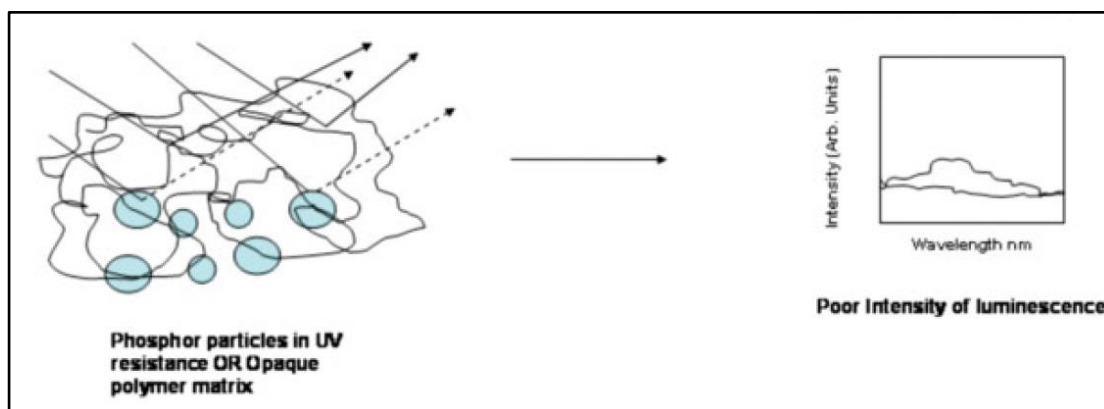


Figura 19. Esquema de la excitación de los compuestos polímero-fosforescentes. [34]

Jian [38], en su estudio encontró en primera instancia que los componentes fosforescentes presentan 2 fases de duración de luminiscencia. Una fase de rápido decaimiento, en la cual determino que es factible aplicar ecuaciones teóricas para determinar dichos comportamientos, debido a su alto nivel de cercanía a los datos frente a la experimentación realizada; en contra parte, encontró que estos compuestos también presentan una fase de decaimiento lento, en donde estas ecuaciones teóricas ya no presentan un nivel de ajuste tan acertado, requiriendo de un compuesto experimental necesario para determinar estas características a mayor tiempo de duración.

Con respecto al estudio de Chistnis [47], se destaca el éxito en la sintetización de compuestos luminiscentes sobre bases poliméricas como lo fueron el PMMA y el PS con la inclusión del  $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ , sobre porcentajes del 25% en peso, destacando los niveles de transparencia de ambos compuestos, siendo

los valores más destacados los ofrecidos por el PMMA, el cual estuvo entre el 90 al 97%, aprovechando así, las características ópticas dadas por el material fosforescente.

Cheng [31], realizó un compuesto luminiscente con una base de LDPE y  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$ , el cual incluido sin tratamiento y con pre-procesamiento bajo P(MMA-co-BA); mostrando buenos resultados frente a las propiedades de resistencia al agua; además obtuvo una baja variabilidad de las propiedades ópticas del compuesto fosforescente y observo que no hubo un alto nivel de variación en las propiedades mecánicas del polímero utilizado como base. Esta afirmación también fue demostrada por Lin [37] y Bem [33]. Por otro lado, en el 2009 [32], Cheng también obtuvo un compuesto polimérico tomando como base PVC, siendo posible a través un tratamiento previo del  $\text{SrAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{+2}, \text{Dy}^{+3}$  con PMMA, con lo cual dio un mayor nivel de compatibilidad y adhesión entre el material lumínico y la matriz utilizada como base.

Asimismo, Khursheed [43], logro sintetizar de forma adecuada películas de PMMA con inclusión de  $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6: \text{Dy}^{+3}$ , generando bajos impactos medioambientales, y dando una alta flexibilidad al compuesto; en donde se destaca la importancia de la dispersión del compuesto lumínico sobre la matriz; igualmente observo que la inclusión de esta material doto de mejores propiedades térmicas al polímero, influyendo en su estabilidad térmica.

Prakash [45], a través de la sintetización de películas basadas en PS con la inclusión de  $\text{ZnO}: \text{Tb}^{+3}$ , determino el incremento de las propiedades ópticas a partir del aumento en proporción en peso agregado del componente luminiscente; adicional observo que estas propiedades se ven afectadas por la variable de temperatura, en donde al ser mayor esta, son menores las propiedades luminiscentes de compuesto obtenido; por último, hace hincapié en la dispersión homogénea del compuesto incrustado sobre la matriz polimérica.

Wan [49], en su estudio, mejoro la dispersión del compuesto luminiscente sobre la matriz de PLA, por medio de un tratamiento realizado con la introducción de  $\text{SiO}_2$ ; adicional, determino una mayor estabilidad térmica debido a la adición del material fosforescente; por último se resalta el paso del compuesto elaborado por 2 diferentes procesos de manufactura como son la extrusión y la impresión 3D.

Khattab [48], a través de sus adoquines fotoluminiscentes, basados en resina epoxy y aluminato de estroncio, determino que el compuesto obtenido logro excelentes propiedades frente a la resistencia a la fatiga, ciclaje referente a procesos de carga y descarga; además de alta foto-estabilidad, los cuales dan una prometedor perspectiva en su utilización real a nivel industrial.

Para finalizar los hallazgos encontrados en los reportes aquí mostrados, en el ámbito de moldeo rotacional, Baumer [51], realizó la inclusión de Carbonato de calcio a una matriz de LLDPE a través de un proceso de moldeo rotacional, logrando un incremento de la resistencia a tensión de las probetas obtenidas, ligado a un aumento en la porosidad de la pieza; la cual debe ser analizada y abordada para siguientes trabajos, con la finalidad de minimizar este defecto y obtener piezas con mayores rendimientos.

Por último, cabe resaltar que los hallazgos y reportes aquí mostrados, destacan buenos resultados frente a la elaboración de matrices poliméricas luminiscentes, al igual que la inclusión de materiales inorgánicos a matrices termoplásticas en el proceso de rotomoldeo, dando así luces a la posibilidad de obtener este tipo de compuesto a través del proceso de moldeo rotacional, para una posterior caracterización a través de las técnicas explicadas y utilizadas por otros autores; para así, poder encaminar estos desarrollos a la evolución y desarrollo de productos de generación de luz autónoma para diversas aplicaciones en ambientes de baja visibilidad y ampliación de nichos de mercado para este proceso de manufactura.

### **3. PROPOSICIÓN DE LAS FORMULACIONES**

En el presente capítulo, se abordó la selección de los materiales y las proporciones adecuadas para la obtención de una pieza final con propiedades fotoluminiscentes a través del proceso de manufactura de moldeo rotacional. Con relación a la selección del aditivo fotoluminiscente y su concentración en la formulación se empleó el estado del arte consultado, para determinar el material con un desempeño apto para su utilización en la obtención de barreras viales con propiedades lumínicas óptimas para llevar a cabo su función en los lapsos de tiempo requeridos; para la selección del polímero base, se realizó una selección tomando en cuenta las propiedades requeridas para la aplicación, de igual forma las características solicitadas para el proceso de manufactura y por último tomando en cuenta las limitaciones existentes de consecución de la materia prima presentada por la empresa.

#### **3.1. SELECCIÓN DEL ADITIVO FOTOLUMINISCENTE**

Para la selección del aditivo fotoluminiscente y de acuerdo al estado del arte consultado, se elaboró la Tabla 7, en la cual se encuentran los materiales utilizados por los autores con sus correspondientes porcentajes de concentración en peso utilizados por cada uno.

Tabla 7. Porcentaje de concentración de foto aditivo sobre matrices poliméricas.

| <b>% de Concentración de fotoaditivo sobre matrices polimericas</b> |             |                             |   |                       |
|---|-------------|-----------------------------|---|-----------------------|
| AÑO   | AUTOR       | POLÍMERO BASE               | MATERIAL FOTOLUMINISCENTE   | % DE CONCENTRACIÓN    |
| 2009  | Chen        | PVC                         | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 3%<br>Max. 10%   |
| 2009  | Bem         | LDPE                        | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 1%<br>Max. 5%    |
| 2009  | Mishra      | LDPE<br>LLDPE<br>HDPE<br>PP | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$<br>$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}, \text{Dy}$ | 3%                    |
| 2017  | Wang        | PMMA                        | $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}^{3+}$  | 8%                    |
| 2017  | Barletta    | HDPE                        | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | 15%                   |
| 2017  | Chapel      | EVA                         | $\text{Y}_3\text{BO}_6:\text{Eu}^{3+}$  | Min. 5%<br>Max. 20%   |
| 2017  | Ebrahimzade | PP                          | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 2%<br>Max. 10%   |
| 2018  | Khursheed   | PMMA                        | $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6:\text{Dy}^{3+}$  | Min. 4%<br>Max. 12%   |
| 2018  | Prakash     | PS                          | $\text{ZnO}:\text{Tb}^{3+}$   | Min. 1%<br>Max. 5 %   |
| 2018  | Khursheed   | PMMA                        | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 0%<br>Max. 12%   |
| 2018  | Bispo       | PVDF                        | $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  | Min. 2%<br>Max. 20%   |
| 2019  | Chitnis     | PMMA<br>PS                  | $\text{Eu}(\text{TTA})_3\text{bipy}$  | Min. 10%<br>Max. 25%  |
| 2019  | Khattab     | Resina Epoxica              | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 0.05%<br>Max. 7% |
| 2020  | Wan         | PLA                         | $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$  | Min. 1%<br>Max. 3%    |

En esta tabla se puede evidenciar en primera instancia la tendencia a implementar el uso del aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio ( $\text{Sr}_x\text{Al}_x\text{O}_x:\text{Eu,Dy}$ ), como agente luminiscente sobre matrices poliméricas, dando como resultado el 61% de utilización de acuerdo a la muestra escogida. Esta inclinación se ve apoyado en los estudios mostrados en la Figura 17, en donde se observa que este compuesto presenta comportamientos de emisión de luz por lapsos alrededor de los 1000 minutos (16.67 horas), tiempo suficiente para brindar luz al entorno durante lapsos nocturnos.

Con respecto a los porcentajes de concentración en peso, se puede evidenciar el uso de dosificaciones variadas a nivel global, resaltando como mínimo porcentaje utilizado el 0.05% hasta un máximo de 25%; con respecto al uso del aluminato de estroncio se observan valores máximos de concentración reportados del 15%.

Con respecto a la información antes presentada y tomando en consideración el presupuesto y relación logística con la que cuenta PROGEN S.A. se determina realizar la utilización del aluminato de estroncio dopado, apoyado en la tendencia de su uso antes expuesta.

En relación a este compuesto luminiscente, se entablan relaciones comerciales con la empresa JOLIN CORPORATION, con la cual se realizó la consecución del material, quien suministro el Aluminato de estroncio dopado ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ ) referencia YG-D4Z, donde se puede evidenciar sus características más relevantes en la Tabla 8.



Tabla 8. Ficha Técnica YG-D4Z.

| <b>Propiedades del aluminato de estroncio<br/>referencia YG-D4Z</b> |                        |
|---|------------------------|
| PROPIEDAD   | VALOR                  |
| Densidad  | 3,6 g/cm <sup>3</sup>  |
| Densidad Aparente   | 1,21 g/cm <sup>3</sup> |
| Distribución de tamaño de partícula                                 | 25 - 35 μm             |
| Fuente de estimulación  | λ = 200 - 450 nm       |
| Emision (λ)   | 520 nm                 |
| Color de emision  | Verde - Amarillo       |

Aquí se puede observar la densidad el material la cual corresponde a 3.6 g/cm<sup>3</sup>, el tamaño de partícula presentado en el compuesto, correspondiendo a un rango entre 25 a 35 μm y una densidad aparente de 1.21 g/cm<sup>3</sup>, los cuales son valores óptimos que permitirán su flujo al interior del molde de moldeo rotacional a elaborar.

Con respecto a la información suministrada, también se observa las longitudes de excitación requeridas para este material, las cuales se encuentran entre un rango de 200 a 450 nm, encontrándose valores de los rangos correspondientes a una luz tipo UV (100 nm – 400 nm) y luz tipo D65 (300 nm – 850 nm) [54]. De igual modo, se especifica el nivel de longitud de emisión de onda dado por el material, correspondiente a un valor de 520 nm, el cual, según el documento, se encuentra en una franja de color Verde-Amarillo.

### 3.2. SELECCIÓN DEL POLIMERO BASE

Para la selección del polímero base a utilizar, se llevó a cabo una revisión de los requerimientos que debe cumplir el material para el correcto funcionamiento de las barreras viales. Para ello en la empresa se realizó una revisión de las principales propiedades y características que debe cumplir dicho material utilizado en la fabricación de este tipo de productos en su puesta en marcha. De acuerdo a ello, se elaboró la Tabla 9 en donde se muestran las características de interés para este tipo de aplicaciones:

Tabla 9. Características Del Material Requeridas Para Fabricar Una Barrera Vial

| <b>Características del material requeridas para fabricar una Barrera Vial</b> |                            |                   |                      |                  |
|---|----------------------------|-------------------|----------------------|------------------|
| CARACTERISTICA  | VARIABLE DE CONTROL        | UNIDAD DE MEDIDA  | NIVEL DE IMPORTANCIA | FACTOR DEL NIVEL |
| Resistencia al impacto  | Resistencia al impacto     | ft*lbs            | ALTA                 | 3                |
| Flexibilidad  | Elongacion a Cedencia      | %                 | MEDIA                | 2                |
| Resistencia a la intemperie   | ESCR                       | hrs               | MEDIA                | 2                |
|   | Indice de Fluidez          | g/10min           | ALTA                 | 3                |
| Procesabilidad  | Densidad Aparente a Granel | g/cm <sup>3</sup> | BAJA                 | -1               |
|   | Tamaño de particula        | µm                | MEDIA                | -2               |
| Disponibilidad Logistica  | Lead Time                  | días              | MEDIA                | -2               |
| Costo   | USD                        | USD/kg            | ALTA                 | -3               |

En la tabla 9 se encuentran las propiedades requeridas y su nivel de importancia en el momento del desarrollo del producto, igualmente, a cada uno de estos niveles se asignó un valor numérico de acuerdo con dicho factor (Alto con 3, medio con 2 y bajo con 1) para así realizar un posterior ejercicio de selección cuantitativo con las resinas propuestas. Se resalta el valor de las variables un factor negativo como son la densidad a granel, el tamaño de partícula, el tiempo de entrega y el costo dado que su beneficio al proceso productivo y a la empresa es inversamente proporcional.

Como siguiente paso en la selección de material se realizó una consulta de materiales de posible consecución para PROGEN S.A apoyado junto a los proveedores de dichos materiales sobre los cuales la empresa tiene alcance y que son aplicables al proceso de moldeo rotacional. En la Tabla 10, se registra la matriz elaborada a partir de la consulta realizada de las posibles resinas a emplear para la manufactura de barreras viales

Tabla 10. Matriz de consulta de propiedades de Materiales

| <b>Matriz de consulta de propiedades de Materiales</b> |              |         |                 |                |                |
|--|--------------|---------|-----------------|----------------|----------------|
| TIPO DE RESINA   | HDPE         | LLDPE   | PA11            | XHDPE          | PP             |
| PROVEEDOR  | ROTOPOLIMERS | POLNAC  | MATRIX POLYMERS | Lyondellbasell | Lyondellbasell |
| REFERENCIA   | 2xH          | RO93650 | Rilsan PA11     | Icorene 1506   | Icorene CO14RM |
| RESISTENCIA AL IMPACTO                                 | 50,15        | 56,00   | 47,9            | 71,6           | 62,4           |
| ELONGACION A CEDENCIA                                  | 710          | 1180    | 356             | 800            | 250            |
| ESCR   | 743          | 1000    | ***             | 1000           | ***            |
| INDICE DE FLUIDEZ                                      | 2,00         | 5,20    | 3,4             | 4,2            | 13             |
| DENSIDAD APARENTE A GRANEL                             | 0,94         | 0,36    | 1,45            | 1,02           | 0*             |
| TAMAÑO DE PARTICULA                                    | 500          | 250     | 600             | 500            | 350            |
| LEAD TIME  | 120          | 60      | 120             | 90             | 90             |
| COSTO  | 2,21         | 1,22    | 4,36            | 2,34           | 1,78           |

NOTA: \*\*\* valores no reportados por el proveedor

En esta tabla se observan deferentes tipos de resinas a emplear en la fabricación como son el polietileno de alta densidad, lineal de baja densidad, poliamida 11, polipropileno y polietileno de alta densidad entrecruzado. Los valores reportados fueron suministrados por cada uno de los proveedores contactados, al igual del costo y el tiempo de entrega y aconsejan su implementación en el tipo de pieza a manufacturar.

Una vez con dichos valores se realizó la ponderación según los criterios establecidos en la en la Tabla 10, para así realizar la selección de la resina

adecuada y su inclusión en el proceso de moldeo rotacional para la fabricación de barreras viales. Para ello se obtuvo la Tabla 11, la cual corresponde a la matriz de ponderación de los materiales antes consultados.

Tabla 11. Ponderación de Propiedades de materiales

| <b>Ponderación de Propiedades de materiales</b> |       |       |       |       |      |
|---|-------|-------|-------|-------|------|
| TIPO DE RESINA                                  | HDPE  | LLDPE | PA11  | XHDPE | PP   |
| RESISTENCIA AL IMPACTO                          | 150   | 168   | 144   | 215   | 187  |
| ELONGACION A CEDENCIA                           | 1420  | 2360  | 712   | 1600  | 500  |
| ESCR  | 1486  | 2000  | 0     | 2000  | 0    |
| INDICE DE FLUIDEZ                               | 6     | 16    | 10    | 13    | 39   |
| DENSIDAD APARENTE A GRANEL                      | -1    | 0     | -1    | -1    | 0    |
| TAMAÑO DE PARTICULA                             | -1000 | -500  | -1200 | -1000 | -700 |
| LEAD TIME                                       | -240  | -120  | -240  | -180  | -180 |
| COSTO   | -7    | -4    | -13   | -7    | -5   |
| <b>VALOR TOTAL</b>                              | 1815  | 3920  | -589  | 2639  | -159 |

Como se observó, de acuerdo a la metodología de selección establecida para la elección del polímero base, se da como resultado la elección del polietileno lineal de baja densidad cuya referencia del material corresponde a RO93650 NAT provisto por POLIMEROS NACIONALES S.A. DE C.V, cuyas propiedades más relevantes se resaltan en la Tabla 12. La selección se ve apoyada y sustentada según lo consultado en el marco teórico tomando en cuenta la información suministrada por la Figura 6, en donde se evidencia un alto consumo de polietileno, dando como resultado un nivel del 93.3% de su implementación en la industria del moldeo rotacional.

Tabla 12. Propiedades Polietileno Lineal de Baja densidad RO93650

| <b>Propiedades Polietileno Lineal de Baja densidad RO93650</b> |                         |
|--|-------------------------|
| PROPIEDAD  | VALOR                   |
| Densidad   | 0,936 g/cm <sup>3</sup> |
| Indice de Fluidez  | 5 g/10min               |
| Modulo de Flexion  | 100,000 PSI             |
| Resistencia a la Tension                                       | 2700 PSI                |
| Elongación   | 1180 %                  |
| ESCR   | 1000 hr                 |
| Tamaño de particula  | Prom. 250 µm            |
| Densidad a Granel  | 0,36 g/cm <sup>3</sup>  |

En esta tabla, se pueden observar la densidad del material, la cual corresponde a 0.936 g/cm<sup>3</sup>, el MFI característico de la materia prima, el cual corresponde a 5 g/10 min y el tamaño de partícula típico del componente, el cual se encuentra por debajo del MESH 35 (inferior a 500 µm), el cual, relacionado con la Figura 7, se encuentra en los valores aptos para su inclusión en el proceso de moldeo rotacional. También se observan las características de resistencia al impacto y elongación, las cuales presentan valores aptos para la funcionalidad del producto en sus condiciones de uso reales. Por último, se destaca su estabilidad química dando como resultado un buen desempeño estable bajo condiciones medioambientales.

### **3.3. PROPUESTA DE FORMULACIONES**

De acuerdo a lo anteriormente mencionado, se determinó realizar el uso de aluminato de estroncio dopado con europio y disprosio para la investigación en curso, de acuerdo a lo reportado en el numeral 3.1 (Pag. 54), para la cual se tomó como valor mínimo el promedio de los valores mínimos utilizados por

los autores consultados según la muestra escogida en lo reportado en la Tabla 7, siendo este correspondiente a un valor de 3% en masa del compuesto. En contraparte para el valor máximo de concentración a utilizar, se tomó como base el valor más alto reportado según dicha muestra para la utilización de este compuesto el cual corresponde a un valor del 15% en masa. En la Tabla 13, se muestra la distribución de formulaciones planteadas para la investigación realizada, con relación a la resina base escogida en el numeral 3.2 (Pag. 58).

Tabla 13. Formulaciones a utilizar

| <b>Formulaciones a utilizar</b> |                        |                       |
|---------------------------------|------------------------|-----------------------|
| FORMULACIÓN                     | % RO93650 A<br>EMPLEAR | % YG-D4Z A<br>EMPLEAR |
| Estandar                        | 100                    | -                     |
| Formulación 1                   | 85                     | 15                    |
| Formulación 2                   | 97                     | 3                     |

## **4. DISEÑO Y FABRICACIÓN DE PIEZA PROTOTIPO**

En el diseño de piezas obtenidas a través de moldeo rotacional, es deseable de la obtención de piezas huecas de geometría suavizada a través de todo su contorno. Esto dará como resultado una pieza final con alta resistencia, de fácil procesabilidad y bajo costo de producción [55].

Tomado en cuenta lo anterior, se planteó el diseño de la pieza prototipo a fabricar, la cual se encuentra basada en los criterios dados en la literatura consultada, tomando en cuenta la mitigación de los posibles problemas en el proceso productivo a nivel empresarial. Posteriormente, se realizó el diseño del molde, para lo cual se seleccionaron los materiales para su fabricación, tomando en cuenta la experiencia previa de la empresa.

### **4.1. DISEÑO DE PIEZA PROTOTIPO**

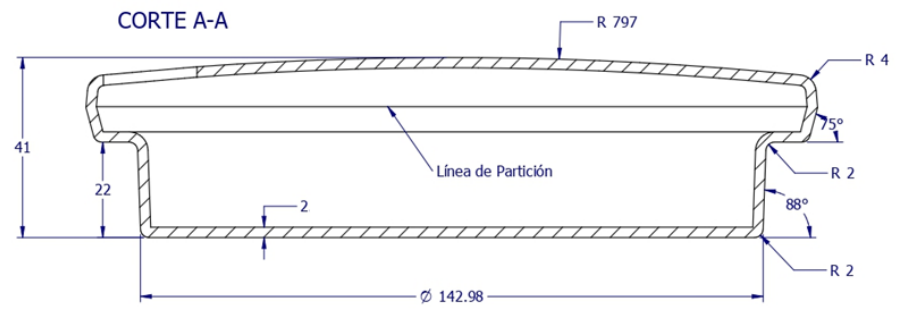
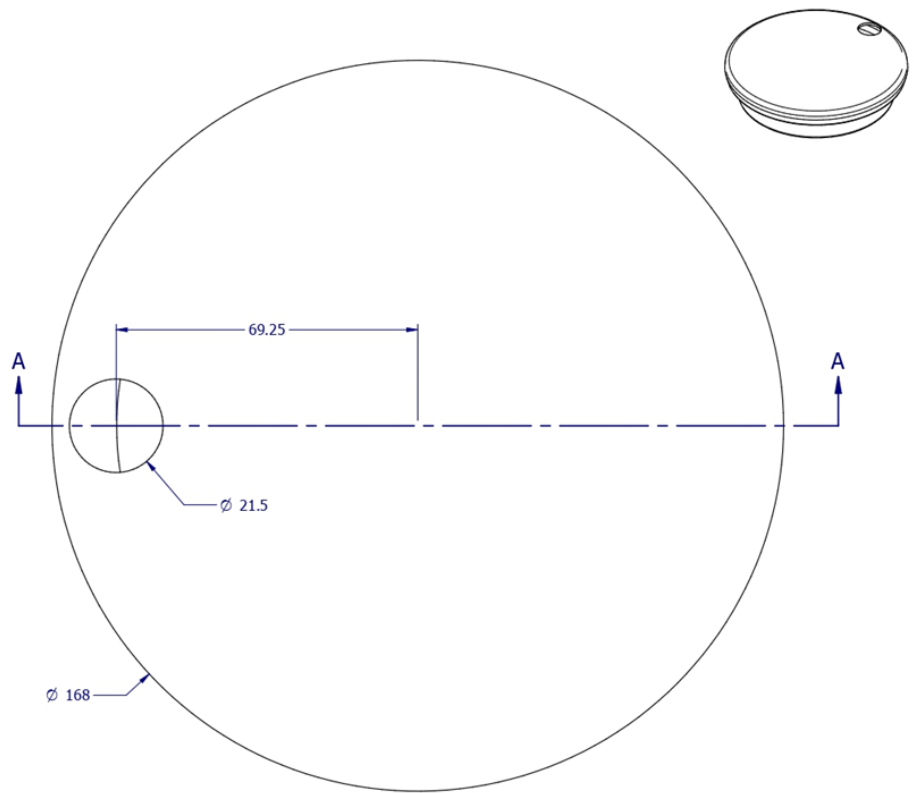
Acorde a los lineamientos anteriormente establecidos, se definió realizar el diseño de una pieza prototipo a través del software SolidEdge versión 2021, propiedad de PROGEN S.A, poniendo en práctica las consideraciones de diseño establecidas en el marco teórico y experiencias previas de diseño, para disminuir posibles problemáticas de funcionalidad y manufactura experimentadas previamente en la empresa en la maquila de barreras viables.

El ejercicio consistió en correlacionar los conceptos antes mostrados junto a la experticia recolectada en la Tabla 5 de defectología presentada para así aplicar estos principios teóricos y “know how” al diseño de la pieza prototipo para mitigar los posibles defectos a presentarse durante el proceso de fabricación de las piezas rotomoldeadas y eliminar este factor como posible variable al momento de la elaboración de la correspondiente obtención y caracterización de piezas.

De esta forma se elaboró el diseño mostrado en la Figura 20, en donde se observó la aplicación de estos conceptos y su correlación a la experiencia de la empresa en la elaboración de productos rotomoldeados.



NOTA: LAS DIMENSIONES CRÍTICAS ENCERRADAS 

REFERENCIA: **PIEZA PROTOTIPO**



|        |        |     |    |         |        |        |     |    |         |
|--------|--------|-----|----|---------|--------|--------|-----|----|---------|
| FECHA: | PARTE: | DE: | A: | APROBO: | FECHA: | PARTE: | DE: | A: | APROBO: |
|--------|--------|-----|----|---------|--------|--------|-----|----|---------|

**MODIFICACIONES**

|   |               |  |                             |                 |   |          |           |
|---|---------------|--|-----------------------------|-----------------|---|----------|-----------|
|  | Denominación: | Pieza Prototipo  | FIRMA                       | FECHA           |  |          |           |
|   | Materia:      | Polietileno Lineal Baja Densidad<br>Aluminato de Estroncio Dopado  | Diseño:                     | Carlos Téllez   |   | 20/08/18 |           |
|   | Utilización:  | Nuevas Formulaciones Fotoluminiscentes para<br>La manufactura de Barreras Viales a través del<br>proceso de moldeo rotacional. | Dibujó:                     | Carlos Téllez   | 20/08/18  | Escala:  | Unidades: |
|   |               |  | Revisó:                     | Dra. Helia Leon | 22/04/15  | 1:1.25   | mm        |
|   |               |  | Tolerancia de Medida libre: | ± 1             | Peso:   | 125.0 g  |           |
|   |               |  |                             |                 | Plano No. / de:   | 1/1      |           |

Este plano reemplaza al No.: 1 DE 1 De fecha: --/--/-- Número de copias: De fecha: FDI01

Figura 20. Plano pieza Prototipo.



En este diseño, se puede observar el suavizado de la geometría para permitir el flujo del material, para así obtener una uniformidad de los espesores a obtener y garantizar la conformación completa de la pieza; se evidenciaron superficies escalonadas para dar refuerzo y rigidez a la pieza y evitar deformaciones; también se observó la superficie externa curvada con el fin de eliminar los posibles alabeos de la pieza a presentarse por efectos del proceso de moldeo rotacional; también se dio la aplicación de redondeos sobre la pieza según recomendaciones de la literatura, los cuales, además de contribuir al flujo interno del material permitiendo la conformación y uniformidad, también contribuyen a la eliminación de zonas de concentración de posibles esfuerzos sufridos por impacto y zonas de baja conformación por el proceso.

Cabe agregar la implementación de ángulos de desmoldeo de la pieza y la ubicación de la zona de partición de desmoldeo, con el fin de facilitar los procesos de extracción de la pieza obtenida del molde. Por último, se observó el diseño de un agujero en la zona superior de la pieza, el cual permitió la adición de material en el proceso posterior de conformado para la debida aplicación de los métodos de moldeo rotacional a implementar sobre esta pieza.

#### **4.2. DISEÑO Y FABRICACIÓN DEL MOLDE**

Una vez realizado el diseño de la pieza 3D, se realizó el diseño del molde. Se diseñó en forma de cavidades huecas sobre las cuales el material a utilizar fluirá para conformar la pieza final. Como se mencionó en el marco teórico, se requiere realizar el diseño tomando en cuenta el factor de contracción que depende del polímero considerado para la fabricación del prototipo. Tomando en cuenta que la pieza será elaborada en LLDPE de referencia RO93650, se establece la utilización de un factor de contracción del 3% según se muestra en la Tabla 3 y que además concuerda con el factor de contracción real medido en PROGEN S.A. a través de la experiencia en fabricación de piezas rotomoldeadas con esta referencia comercial.

En la Figura 21 se puede observar el despiece 3D del molde diseñado, en él se evidenció, la estructura de soporte, la cual fue utilizada para fijar el herramental fabricado a un molde de mayor tamaño, para la posterior conformación del polímero aditivado; de igual manera, se diseñó un tapón el cual forma el agujero pasante previamente diseñado sobre la pieza, con el objeto de realizar la inclusión de materia prima acorde al método de moldeo rotacional a utilizar.

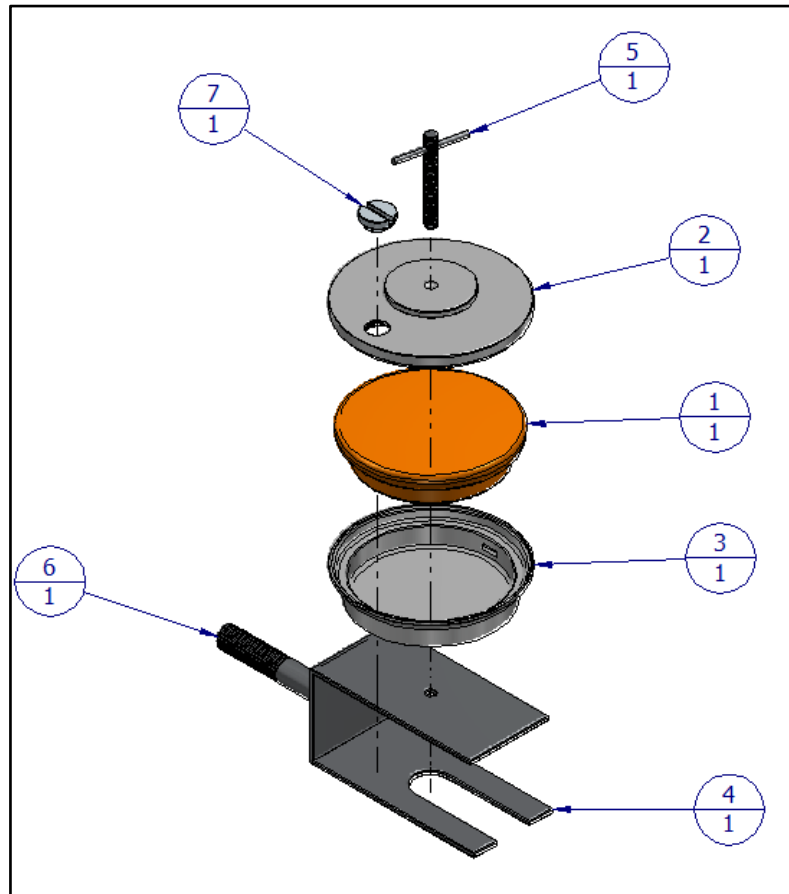


Figura 21. Despiece molde de Rotomoldeo para pieza Prototipo.

Con respecto a los materiales para la fabricación del molde, solo se realizó hincapié en la selección del material correspondiente a la cavidad, ya que, de acuerdo a la literatura consultada se requiere de un material con alta conductividad térmica y espesor óptimo según se muestra en Figura 12, el cual permita transferir de manera más eficiente la energía calorífica producida por el horno de la maquina a la resina polimérica, con el objeto de fundirla de la forma más óptima para que dicha materia se adhiera a las paredes del molde y se logre la conformación final de la pieza.

Por tanto, se elabora la Tabla 14 con los posibles materiales a utilizar en la fabricación del molde de posible consecución por parte de PROGEN S.A, en donde se valora la conductividad térmica de dicho material y el costo por kilo en USD.

Tabla 14. Matriz propiedades de Materiales Para fabricación de cavidad de molde.

| <b>Matriz de propiedades de Materiales para Fabricación de Cavidad de Molde</b> |                   |              |                     |
|---|-------------------|--------------|---------------------|
| TIPO DE RESINA  | ACERO AL CARBONO  | ALUMINIO     | ACERO INOXIDABLE    |
| PROVEEDOR   | Acefer y Cia Ltda | Dimecol Ltda | Acerefer y Cia Ltda |
| REFERENCIA  | SAE 1045          | 6061         | 304                 |
| CONDUCTIVIDAD TERMICA (W/m*°K)  | 52,00             | 152          | 16,2                |
| LEAD TIME   | 5                 | 5            | 10                  |
| COSTO   | \$ 4,55           | \$ 10,72     | \$ 7,84             |

NOTA: \*\*\* valores no reportados por el proveedor

Nuevamente se repitió el ejercicio llevado en la selección del material polimérico dando un valor de importancia alto (3) a la conductividad térmica dada por el material; medio (-2) al costo del mismo, dando a este un valor negativo ya que su efecto positivo es inversamente proporcional al costo del material y el tiempo de entrega de material (-1) la cual se comporta similar a la variable anterior. Con dichos estándares, se realiza un proceso de ponderación para la selección de dicho material, mostrado en la Tabla 15

Tabla 15. Ponderación de Propiedades de materiales para fabricación de molde

| <b>Ponderación de Propiedades de materiales</b> |                  |          |                  |
|---|------------------|----------|------------------|
| TIPO DE MATERIAL                                | ACERO AL CARBONO | ALUMINIO | ACERO INOXIDABLE |
| CONDUCTIVIDAD TERMICA                           | 156              | 456      | 49               |
| LEAD TIME                                       | -5               | -5       | -10              |
| COSTO   | -9               | -21      | -16              |
| <b>VALOR TOTAL</b>                              | 142              | 430      | 23               |

Por lo anterior, de acuerdo a las condiciones anteriormente dadas se realiza la selección del Aluminio 6061 para la fabricación de la cavidad del molde a elaborar. Aquí se destaca la fabricación de la Base Molde y Tapa Molde en aluminio 6061, suministrado por el proveedor Dimecol Ltda, el cual posee una conductividad térmica de 152 W/m\*K a 20°C, junto a ello se diseñan las cavidades del molde con un espesor uniforme de 2.5 mm según se muestran en los planos anexos de fabricación del molde; esto con el objeto de lograr un aprovechamiento óptimo de la energía térmica suministrada por el horno de convección forzada del equipo de moldeo rotacional.

En segundo lugar, se resaltó la fabricación de un tapón en teflón, con el objeto que la resina base utilizada, la cual correspondió a una matriz de LLDPE, no se adhiera en la superficie de este, logrando el agujero requerido para la segunda fase de cocción.

Los demás herrajes requeridos por el molde para su proceso de anclaje fueron elaborados en Acero A-36, acero estructural recomendado por parte de los proveedores para la fabricación de este tipo de elementos, por lo cual no se realizó énfasis en el proceso previo de selección, ya que sus requerimientos no presentan altos niveles de exigencia.

Por tanto, en la Tabla 16, se observa el resumen de los materiales escogidos y utilizados para cada una de las piezas vistas en la Figura 21, las cuales componen el conjunto del molde de moldeo rotacional para la elaboración de la pieza prototipo antes expuesta.

Tabla 16. Lista de materiales utilizados en el molde de Rotomoldeo.

| <b>Lista de materiales utilizados en el molde de Rotomoldeo</b> |                               |  |          |
|---|-------------------------------|--|----------|
| ITEM  | NOMBRE                        | MATERIAL   | CANTIDAD |
| 1   | Pieza Prototipo (contrac. 3%) | LLDPE + SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu <sup>+2</sup> , Dy <sup>+3</sup> | 1        |
| 2   | Tapa Molde                    | Aluminio 6061  | 1        |
| 3   | Base Molde                    | Aluminio 6061  | 1        |
| 4   | Estructura de Soporte         | Acero A-36   | 1        |
| 5   | Tee de Apoyo                  | Acero A-36   | 1        |
| 6   | Eje Roscado                   | Acero A-36   | 1        |
| 7   | Tapon                         | Teflon   | 1        |

Una vez escogidos los materiales a utilizar en el molde, se procedió a realizar el proceso de fabricación del molde, en donde se involucraron los siguientes procesos:

- Tapa Molde: Proceso de mecanizado convencional en un torno paralelo Marca Winston ref. BJ840DRO, con una herramienta de acero rápido HSS, con una velocidad de husillo de 3650 RPM y una velocidad de avance de 360 mm/min, para un posterior proceso de pulido por medios manuales hasta lija grado 800. Luego se realizó proceso de taladrado y roscado manual por medio de machos progresivos para el agujero de acople del tapón.
- Base Molde: Proceso de mecanizado convencional en un torno paralelo Marca Winston ref. BJ840DRO, con una herramienta de acero rápido HSS, con una velocidad de husillo de 3650 RPM y una velocidad de avance de 360 mm/min, para un posterior proceso de pulido por medios manuales hasta lija grado 800
- Estructura de soporte: Proceso de corte por medios manuales a través de una cegeta, pulido y acabado por medio del uso de una pulidora manual, procesos de doblez a través de una prensa de mesa manual y procesos de soldadura para la unión de las piezas a través del método TIG, con el uso de un electrodo 7018
- Tee de Apoyo: Proceso de mecanizado convencional en un torno paralelo Marca Winston ref. BJ840DRO, con una herramienta de acero rápido HSS, afilado para la elaboración de una rosca UNC (punta

angular a 55°) con una velocidad de husillo de 4200 RPM y una velocidad de avance de 275 mm/min; posterior un proceso de soldadura para la unión de una barra superior por medio del método TIG, con el uso de un electrodo 7018

- Eje Roscado: Proceso de mecanizado convencional en un torno paralelo Marca Winston ref. BJ840DRO, con una herramienta de acero rápido HSS, afilado para la elaboración de una rosca UNC (punta angular a 55°) con una velocidad de husillo de 4200 RPM y una velocidad de avance de 275 mm/min; posterior un proceso de soldadura para la unión de una barra superior por medio del método TIG, Para su acople a la estructura de soporte
- Tapón: Proceso de mecanizado convencional en un torno paralelo Marca Winston ref. BJ840DRO, con una herramienta de acero rápido HSS, afilado para la elaboración de una rosca UNC (punta angular a 55°) con una velocidad de husillo de 4500 RPM y una velocidad de avance de 520 mm/min.

En la Figura 22, se puede encontrar el molde terminado después de realizado los correspondientes procesos de fabricación. También se puede observar la superficie interna del molde la cual termino con el acabado dado por el proceso de pulido realizado.



Figura 22. Molde de Rotomoldeo para pieza Prototipo.

### 4.3. OBTENCION DE PIEZAS

Una vez realizado el molde, se procedió a la elaboración de las muestras, las cuales se realizaron en una máquina de moldeo rotacional tipo Shuttle marca ROTOLINE, Modelo DC-2.50, tal como se observa en la Figura 23, la cual es propiedad de PROGEN S.A.

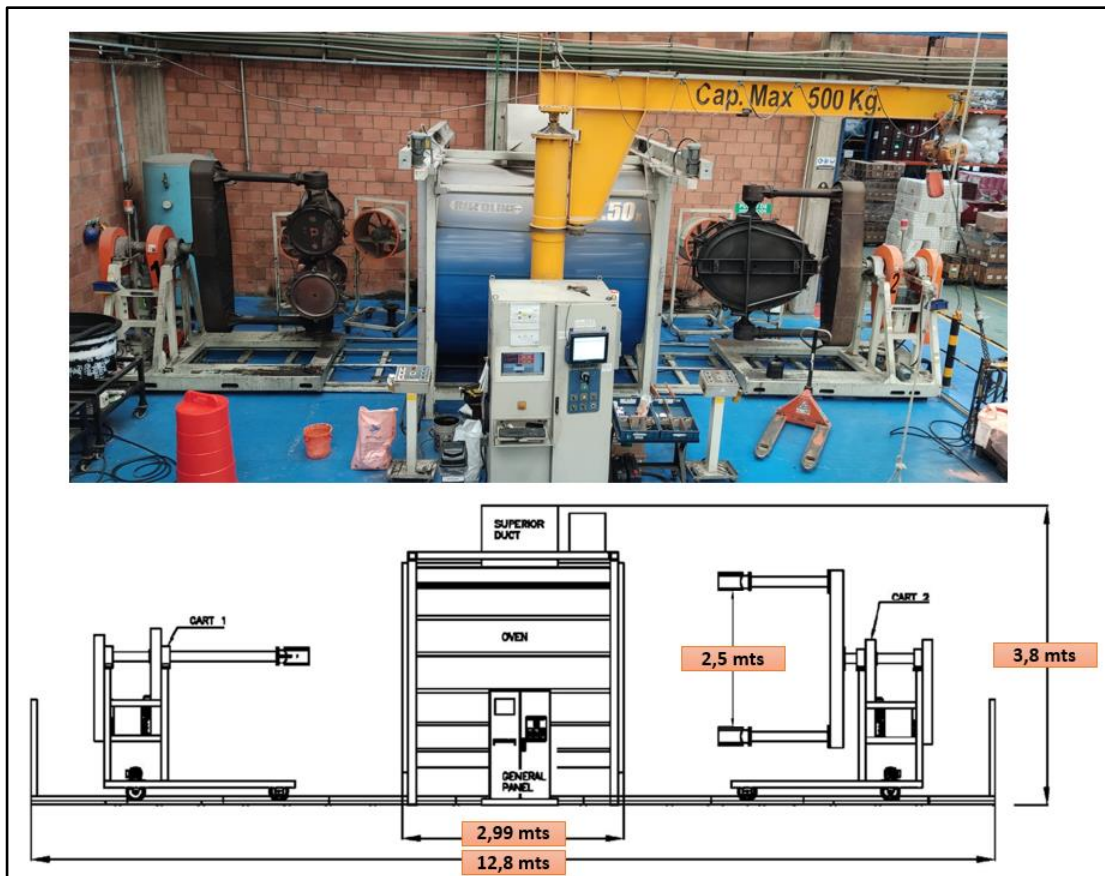


Figura 23. Máquina ROTOLINE DC-2.50.

En la figura se muestran las dimensiones generales de la máquina las cuales están comprendidas entre 12.8 mts de largo, 3.8 mts de alto y 5.8 mts de ancho. Adicional se muestra el área de trabajo comprendida para montaje de moldes y procesamiento de piezas, la cual se encuentra definida por un valor de 2.5 mts, distancia comprendida entre los extremos del brazo "Offset". Debido al tamaño de la máquina antes descrito, fue necesario realizar el anclaje del molde de la pieza prototipo elaborado a un molde de mayor tamaño, como se observa en la Figura 24, esto con la finalidad de lograr el procesamiento de las piezas obtenidas a través dicho equipo.



Figura 24. Anclaje de molde.

Una vez realizado el montaje, se procedió a elaborar las muestras, para la cual se utilizaron dos metodologías de procesamiento según se observa en la Figura 25, en donde, en primera medida se realizó una sola fase de cocción en donde se agregó la totalidad de las materias primas empleadas, posterior al proceso de mezcla; por otro lado, se realizó un proceso en donde se elaboraron 2 fases de cocción, en donde, se adiciono la totalidad del aditivo más un parcial de la resina base en el primer intervalo de cocción posterior al proceso de mezclado y en la siguiente fase, se adiciono el restante del polímero empleado.



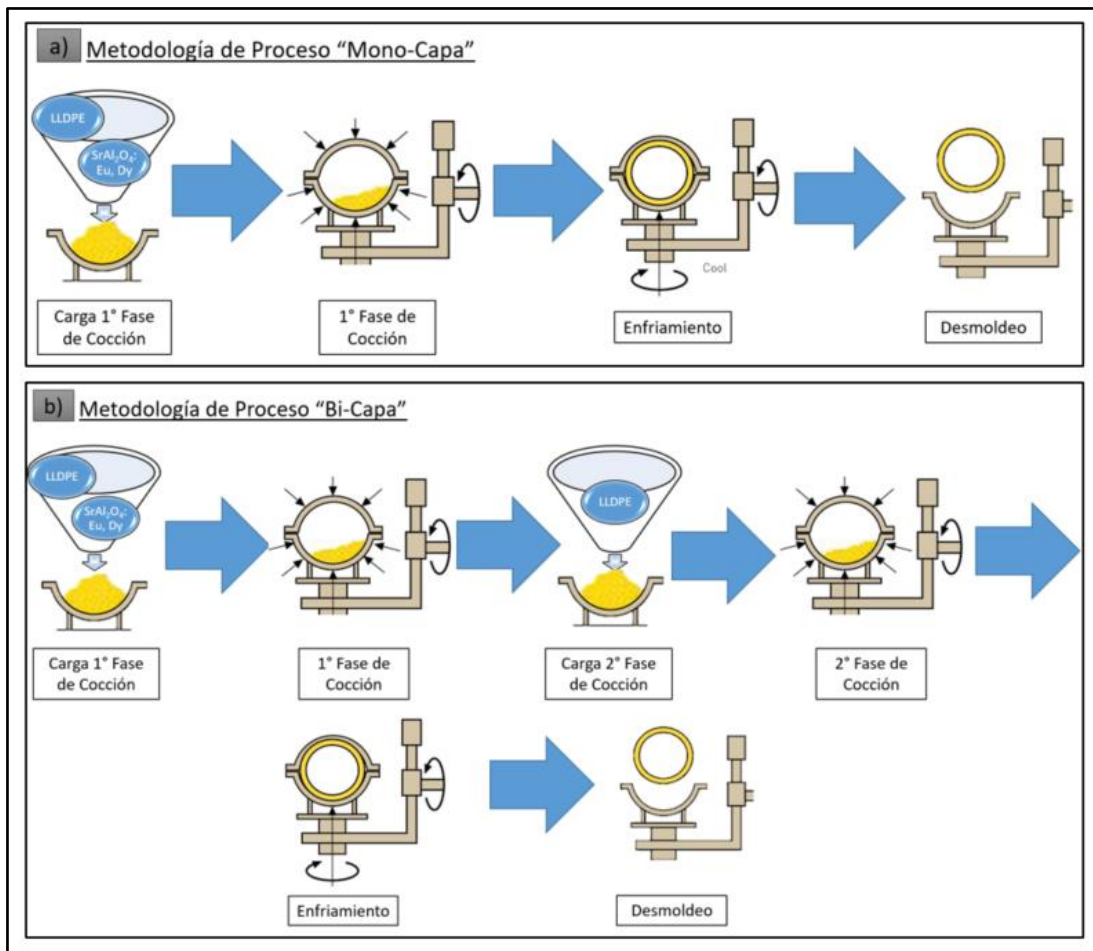


Figura 25. Metodologías de proceso de manufactura utilizadas.

Una vez realizado el anclaje de molde y definida la metodología de trabajo, se procedió a realizar las mezclas del material a utilizar, las cuales se realizaron en un mezclador de El Autor. en PROGEN S.A, el cual trabajo a la mínima relación de giro posible la cual correspondió a un valor de 120 RPM, por un laso de 10 minutos por cada una de las mezclas elaboradas, esto de acuerdo a recomendaciones dadas por parte del proveedor JOLIN GROUP, con el objeto de reducir la fricción producida en el proceso [53].

Una vez definido el proceso de mezcla, en la Tabla 17 se indican las diferentes proporciones mezcladas en distribución en masa para cada una de las muestras obtenidas, relacionando su correspondiente proceso productivo. Las mediciones en masa mostradas fueron realizadas a través de una balanza marca OHAUS referencia AV2102, propiedad de PROGEN S.A; para depositar las muestras se utilizó un Beaker de 250 ml con un peso de 113.32 g el cual fue restado de la masa total medida en la báscula.

Tabla 17. Identificación de muestras según su distribución de masa y proceso productivo.

| Identificación de muestras según su distribución de masa y proceso productivo |                    |   |   |  |
|---|--------------------|---|---|--|
| MUESTRA   | PROCESO PRODUCTIVO | MASA DE MATERIAL UTILIZADA  | DISTRIBUCION DE MASA REALIZADA  | DISTRIBUCION EN % DE PESO OBTENIDA   |
| A0  | "Mono-Capa"        | LLDPE: 125 gr   | 125 gr LLDPE  | 100% LLDPE   |
| A1  | "Bi-Capa"          | LLDPE: 106 gr<br>SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy: 19 gr | <b>(Coccion 1)</b> 19 g SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 29 gr LLDPE<br><b>(Coccion 2)</b> 77 LLDPE | <b>(Coccion 1)</b> 39.6% SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 60.4% LLDPE<br><b>(Coccion 2)</b> 100% LLDPE |
| A2  | "Bi-Capa"          | LLDPE: 121 gr<br>SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy: 4 gr  | <b>(Coccion 1)</b> 4 gr SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 29 gr LLDPE<br><b>(Coccion 2)</b> 92 LLDPE | <b>(Coccion 1)</b> 12.1% SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 87.9% LLDPE<br><b>(Coccion 2)</b> 100% LLDPE |
| A3  | "Mono-Capa"        | LLDPE: 106 gr<br>SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy: 19 gr | 19 gr SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 106 LLDPE  | 15.2% SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 74.8% LLDPE   |
| A4  | "Mono-Capa"        | LLDPE: 121 gr<br>SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy: 4 gr  | 4 gr SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 121 LLDPE   | 3.2% SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy // 96.8% LLDPE  |

En la tabla se observan las muestras obtenidas en el desarrollo de la investigación. Así, relacionando las dos formulaciones antes mencionadas, junto con los dos métodos de rotomoldeo seleccionados para su conformación, generan un método experimental factorial de 2 a la 2 para su eventual evaluación y caracterización, sin contar la pieza base elaborada 100% de la resina polimérica escogida. En dicho análisis experimental se destacan 2 variables de análisis, las cuales son el porcentaje de aditivo utilizado en cada uno de los experimentos, cuyos niveles corresponden a un 3% y a un 15% en masa total del producto; y como segunda variable en el análisis se encuentran los dos métodos de fabricación empleados cuyos niveles se describen como "monocapa" y "bicapa". Con ello se realizó un análisis de los efectos generados por estas variables a través de una ANOVA con relación al comportamiento lumínico de las muestras después de 60 min de emisión.

Para las muestras "Bi-capas", se requirió realizar el cálculo de la masa mínima requerida para obtener el mínimo espesor de pared en la pieza prototipo, según se reporta en la Tabla 4, el cual se muestra en la Figura 26.

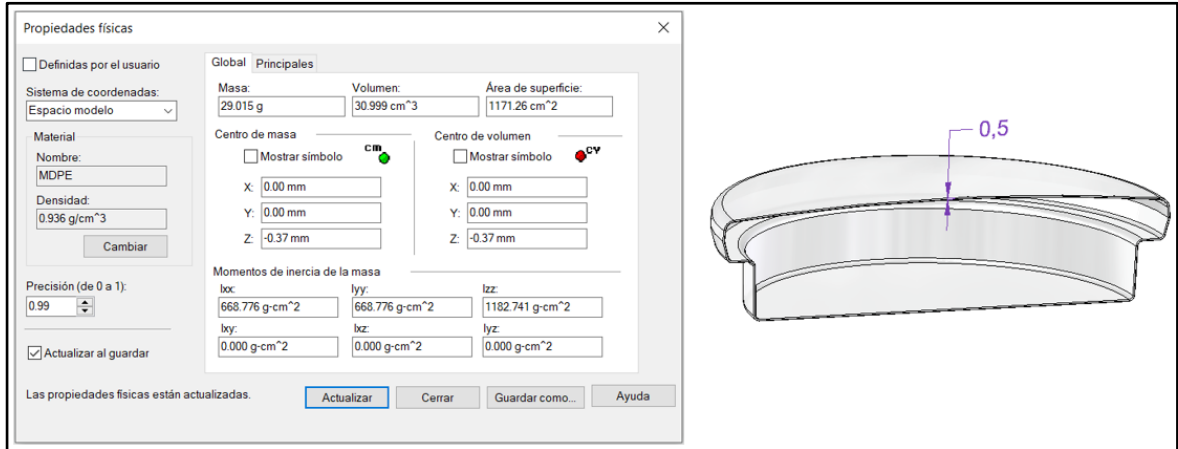


Figura 26. Cálculo de la mínima masa de acuerdo al espesor mínimo.

En esta figura se utilizó el software SolidEdge para calcular el requerimiento de masa necesario para la primera fase del proceso bicapa. Al modelar la pieza con un espesor mínimo de 0.5 mm, se obtiene un valor total de masa de LLDPE de 29 g, el cual fue utilizado para la obtención de este tipo de muestras.

Ya elaborado el proceso de mezcla y definas las variables con sus correspondiente niveles, se procedió a realizar el modo de moldeo rotacional de las muestras antes mencionadas, para lo cual se impenetraron, en primera instancia. Las variables de proceso de máquina fueron obtenidas a partir de una iteración experimental de pruebas realizada en el proceso hasta obtener los parámetros que permitieron la conformación total de la pieza, para lo cual, se partió del rango de condiciones empleadas para la fabricación de piezas rotomoldeadas de polietileno en PROGEN S.A y a partir de ellas se realizaron 10 ciclos de ensayo y error hasta lograra la obtención de las mismas. Así, para la obtención de las muestras monocapa mostrados en la Figura 27, los cuales fueron establecidos y enviados a la maquina a través del software integrado en esta para tal fin, conocido como ElipseScada, propiedad de PROGEN S.A.

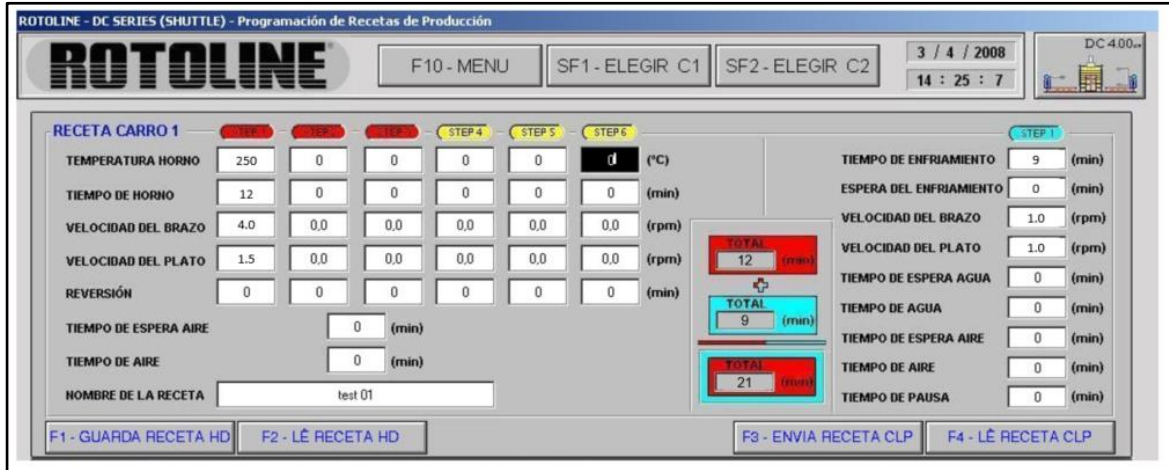


Figura 27. Parámetros de proceso para método "Mono-Capa".

La primera figura del conjunto, corresponde los parámetros establecidos para la metodología "Mono-capa", en donde únicamente se observa programada una fase de cocción y una de enfriamiento, cuyas variables de proceso son: a una temperatura de 250°C, un tiempo de cocción de 12min, una velocidad de rotación del eje principal de 4.0 rpm, del eje secundario de 1.5rpm, un tiempo de enfriamiento de 9 min con velocidades de rotación primaria y secundaria en el enfriamiento de 1.0 rpm.

Seguidamente, se elaboraron los parámetros de proceso de máquina para la obtención de las muestras bicapa mostrados en la Figura 28, los cuales también fueron establecidos y enviados a la maquina a través del software integrado en esta para tal fin, conocido como ElipseScada.

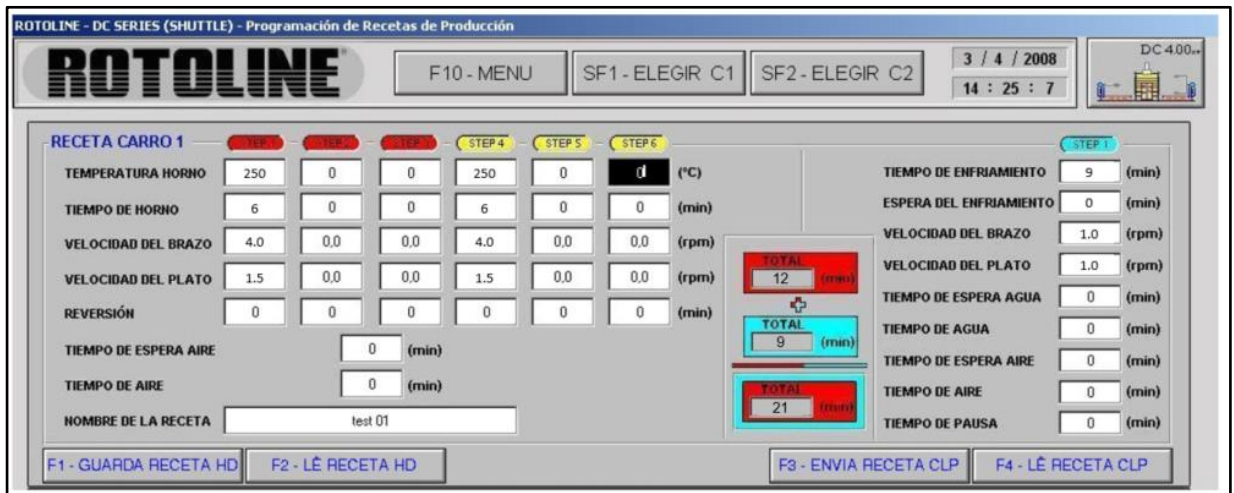


Figura 28. Parámetros de proceso para método "Bi-Capa".

En esta figura se muestra los parámetros establecidos para la metodología “Bi-capa”, en donde se observan dos fases de cocción y una sola de enfriamiento, cuyas características son: temperatura de 250°C en ambas fases, un tiempo de cocción inicial de 6 min y una segunda fase de cocción con el mismo tiempo, una velocidad de rotación del eje principal de 4.0 rpm en ambas fases, del eje secundario de 1.5 rpm, un tiempo de enfriamiento de 9 min con velocidades de rotación primaria y secundaria en el enfriamiento de 1.0 rpm.

Para todas las fases de cocción en ambas metodologías de proceso se mantuvieron constantes los parámetros de rotación tanto para el eje primario como para el eje secundario y, de igual manera, la fase de enfriamiento se conserva constantes los parámetros establecidos para ambas metodologías. También se evidencia que el tiempo total de ciclo y las temperaturas de proceso se mantuvieron invariables para ambas metodologías de proceso.

Teniendo en cuenta los lineamientos anteriormente expuestos se obtuvieron las 5 muestras descritas, las cuales se pueden observar en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en donde se puede evidenciar el efecto fotoluminiscente logrado a través de la adición del SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu, Dy.

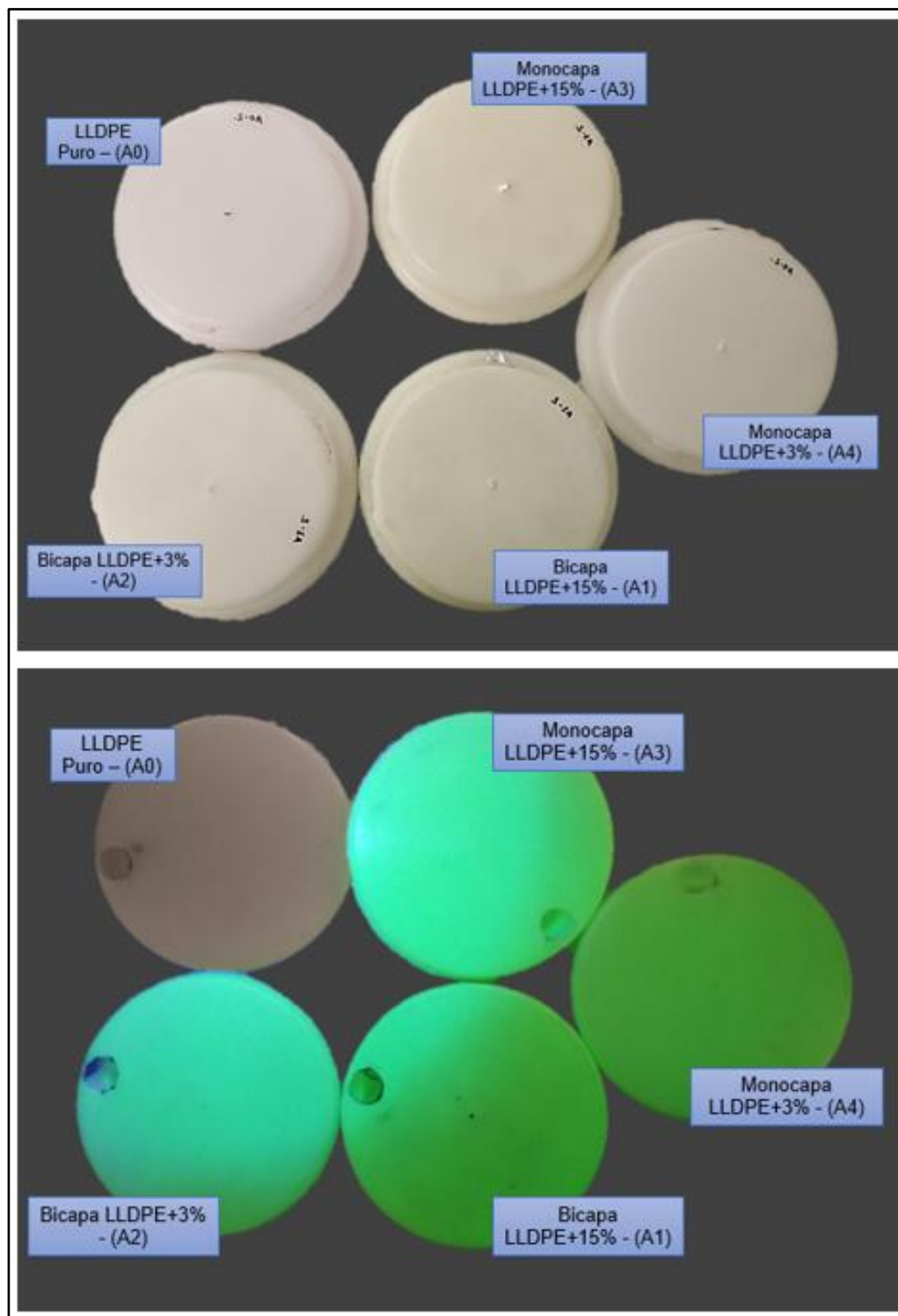


Figura 29. Muestras fotoluminiscentes rotomoldeadas.

## 5. CARACTERIZACIÓN DE PIEZAS

Durante la etapa de caracterización, se realizaron varios cortes y secciones de las piezas obtenidas, de acuerdo a la disposición espacial de los equipos utilizados durante la elaboración de los ensayos de laboratorio y las condiciones establecidas para cada uno de los ensayos.

### 5.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE FLUORESCENCIA UV-vis.

Para la elaboración de los análisis de espectroscopia de fluorescencia UV-vis, las muestras fueron analizadas mediante el espectrofotómetro marca Spectronic, referencia Genesys 2Pc. Los parámetros básicos establecidos para el ensayo fueron un barrido espectral entre 340 nm y 700 nm, a una velocidad de 6 puntos x nanómetro en modo de absorbancia. Cabe resaltar que los valores de barrido espectral seleccionados para el análisis se escogen por posibles estímulos bajo radiación UV, como también en rangos de longitud de onda visibles, sobre los cuales podría verse expuesto las piezas elaboradas en este compuesto. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 30.

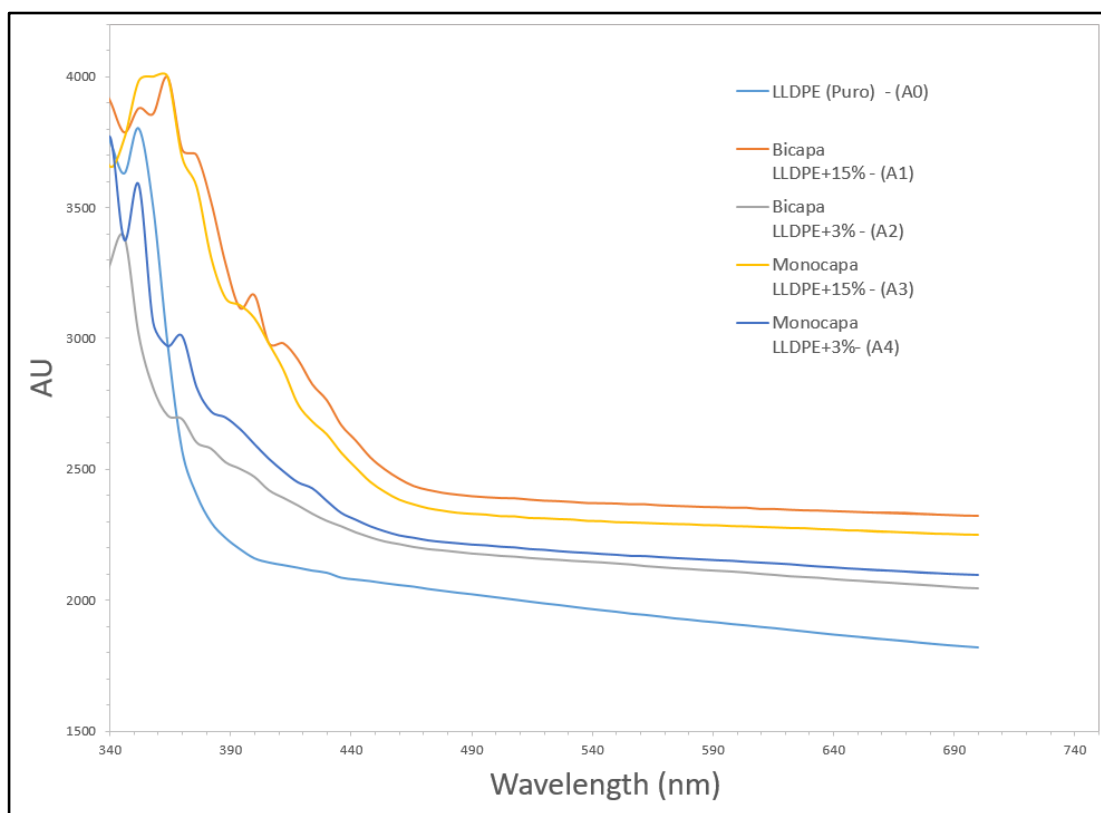


Figura 30. Nivel de Absorbancia.

En esta figura se puede observar el nivel de absorbancia de energía característica dadas por cada una de las muestras en estudio en la elaboración de los ensayos de UV-vis. Realizando un análisis comparativo entre las muestras, se pudo evidenciar que la muestra A0, la cual está elaborada 100% del polímero base, presenta un alto decaimiento en el nivel de absorción energética entre las demás muestras, caracterizado desde los 370 nm hasta los 700 nm, en donde se observa el menor nivel de absorción por parte de esta pieza; en contra parte, la muestra A1 y la muestra A3, las cuales poseen una mayor concentración del aditivo luminiscente utilizado, presentan la condición opuesta, siendo las que más energía absorben, entre los rangos de 340 nm a 400 nm; después de este punto, se caracteriza mayor nivel de absorción energética por la muestra A0, elaborada con un 15% de aditivo bajo una metodología bicapa de conformación. Subsecuentemente se encontró que las muestras A2, elaborada a través de un proceso “Bi-capa” y A4, con un proceso de elaboración “mono-capa”, presentan una condición de absorción de energía similar entre sí desde los 430 nm a los 700 nm, las cuales poseen un nivel de concentración de aditivo de un 3%; antes de estos puntos, la muestra A4 presenta mayores niveles de absorción en comparación a la muestra A2. Los picos de mayor absorción energética se encuentran dados por las muestras A1 y A3 siendo estos en 364 nm.

Los resultados obtenidos se compararon los con reportados por Chitnis en 2019 [47], en donde los picos de absorción energética del PMMA y el PS mezclados junto con un material luminiscente, reportaron los picos de absorción entre 306 a 359 nm mientras que en el estudio realizado aquí se reportaron los picos entre 388 a 390 nm. También se realizó el comparativo con los resultados obtenidos por Khursheed en 2018 [44], quien encontró en los espectros UV-vis de excitación que la mayor absorción energética se da a un pico de longitud de onda de 388 nm. Por último, en la investigación realizada por Khattab en 2019 [48], encontró que el pico de absorción energética de sus muestras se da en torno a un valor de 366 nm, muy cercanos a los reportados en este estudio.

## **5.2. MICROSCOPIA DE LAS MUESTRAS.**

Antes de realizar el análisis SEM, se procedió a realizar una revisión en un microscopio de menor amplificación, con la finalidad de realizar un análisis preliminar de las muestras, los cuales junto con en análisis realizado por microscopia electrónica de barrido, permitieron realizar una evaluación morfológica de las piezas obtenidas.



### 5.2.1. MICROSCOPIA OPTICA.

Para la elaboración de la microscopia óptica, se utilizó un microscopio digital marca Dino-Lite, referencia AM3111, el cual fue configurado a un margen de amplificación de 19x. Las muestras utilizadas en este ensayo correspondieron a rectángulos de 1 cm x 1 cm extraídos de las muestras obtenidas a través de un proceso de corte convencional con bisturí. Las fotos obtenidas se realizaron en la superficie de las muestras prototipo y en sección transversal de las mismas.

En la Figura 31, se puede evidenciar las fotografías tomadas a cada una de las muestras obtenidas, enfocadas en la superficie externa de la pieza.

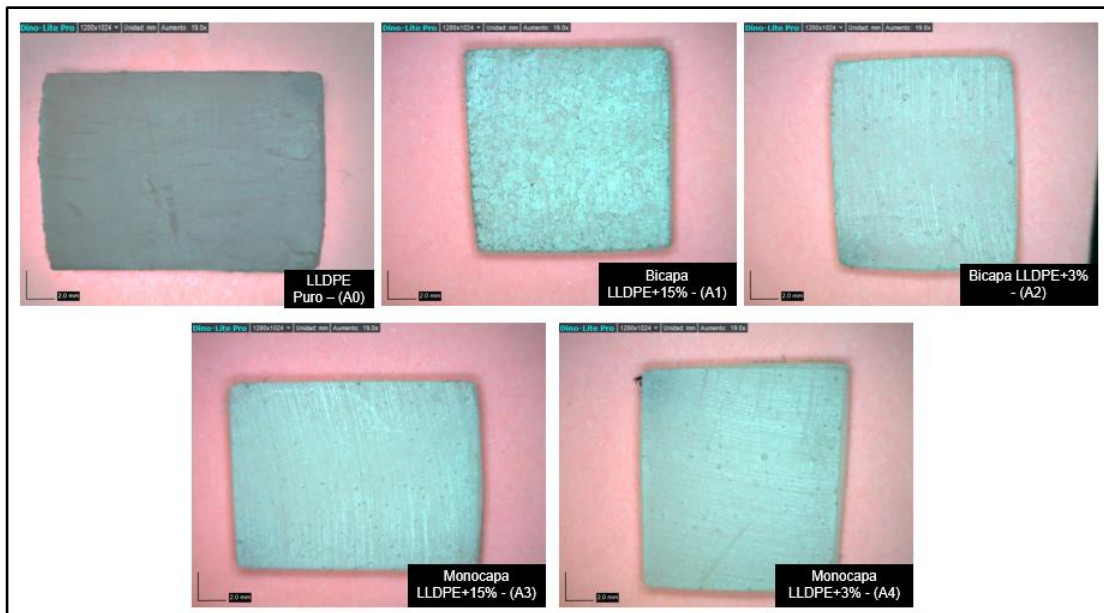


Figura 31. Fotografías de superficie de muestras a 19x.

En las fotos antes mostradas, se pudo observar la presencia de zonas luminiscentes y zonas no luminiscentes en toda el area expuesta en las muestras correspondientes a A1, A2, A3 y A4, siendo estas de mayor presencia en la muestra A1 y reduciendo su presencia en la muestra A4. En la muestras A0 se puede observar que no hay zonas luminiscentes en toda el area mostrada. En las imágenes, se muestran zonas con “porosidades”, siendo mas notorias e irregulares en la muestra A1, la muestra A2 presenta un comportamiento similar salvo que en menor cuantia; por otro lado las muestras A3 y A4 presentan este fenomeno, sin embargo estas zonas presentan una forma mas regular.

Por otro lado, en la Figura 32, se pueden observar las mismas muestras pero vistas desde su sección transversal, manteniendo los valores de aumento y parámetros de visualización establecidos para la obtención de la fotografía de la superficie.

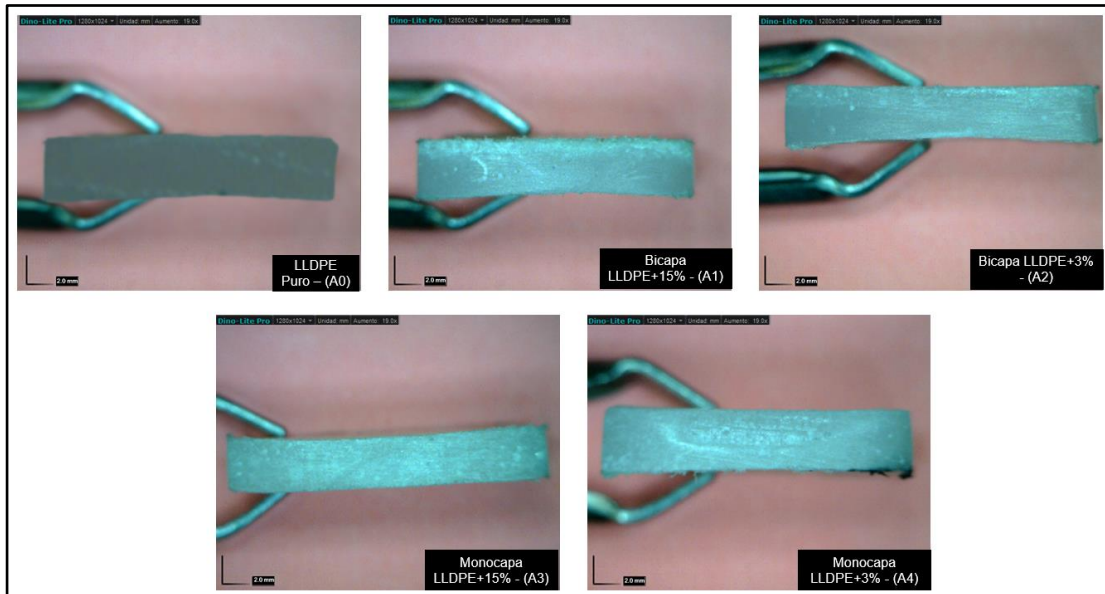


Figura 32. Fotografías de sección transversal de muestras a x19

Igual que en el caso anterior, en las muestras A1, A2, A3 y A4, se pueden ver zonas luminiscentes en toda el área de estudio. En las muestras A1 y A2, se pudo evidenciar la concentración de este fenómeno en la zona de la superficie externa, siendo de mayor presencia en la muestra A1; en cambio, las muestras A3 y A4, presentan estas regiones de fotoluminiscencia esparcidas por toda la zona transversal del corte realizado, siendo más notorias en la muestra A3. En la muestra A0, nuevamente no se evidencian estas zonas de emisión de luz.

### 5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Una vez realizada esta observación se procedió a entrar en mayor detalle a través del SEM en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JCM-5000/Neoscope, empleando una corriente EHT de 5 kV, una amplificación de 50x y con el detector de electrones secundario. Las muestras para SEM fueron preparadas con un recubrimiento en oro con un equipo marca Creisington, referencia sputter coater 108 auto. Nuevamente, las fotografías fueron realizadas sobre la superficie externa de la pieza y sobre su sección transversal.

En la Figura 33 se puede observar un mayor detalle de la superficie de las muestras estudiadas, en un rango de 50x.

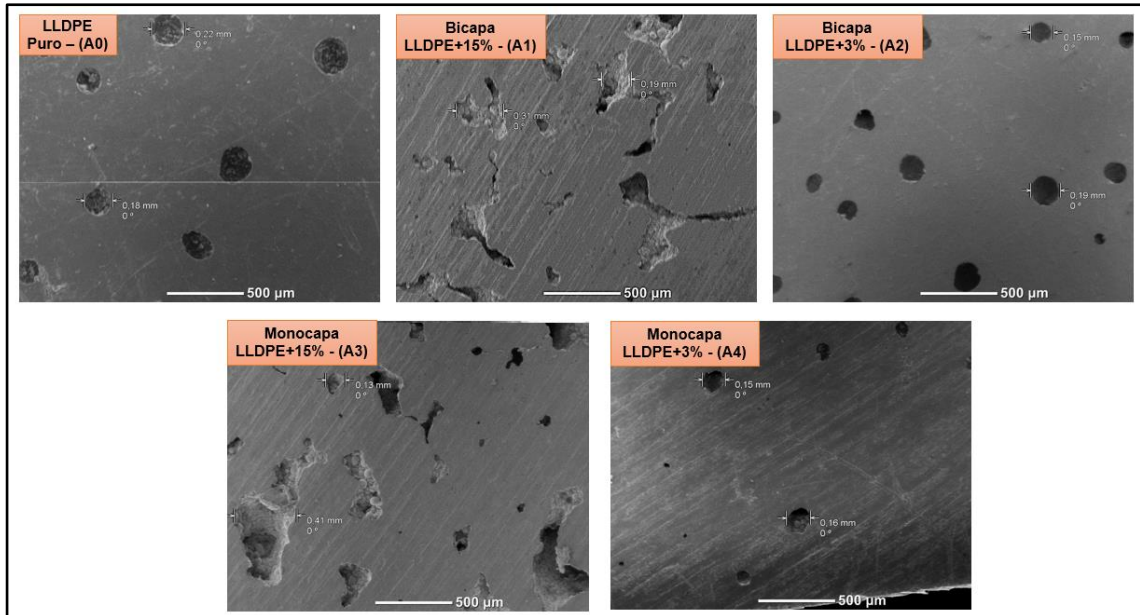


Figura 33. SEM superficie externa.

En esta imagen, se sigue evidenciando el fenómeno de “burbujas” o “porosidades en todas las piezas de estudio, lo cual podría estar relacionado a los tamaños de partícula de la matriz polimérica utilizada[51]. En la imagen correspondiente a la muestra A1, se pueden ver estructuras con una forma cuasi-esféricas incrustadas al interior de algunas de estas “porosidades” presentadas en la pieza; igualmente, se presenta este evento en la fotografía correspondiente a A3, sin embargo se denota un menor grado de presencia de dichas porosidades. El alto nivel de estas estructuras en estas muestras podría estar sujeto a la cantidad de aditivo utilizado en estas piezas[51]. En las muestras A2 y A4, la presencia de estas geometrías se disminuye, siendo de mayor presencia en la muestra A2, además de evidenciar un cambio en su forma siendo más regular en comparación a las muestras A1 y A3. Referente a la muestra A0, también se observa la presencia de estructuras siendo similares a las muestras con un 3% de aditivo.

En la Figura 34, se muestran las imágenes SEM tomadas a la sección transversal de las muestras en mención, también a un rango de 50x.

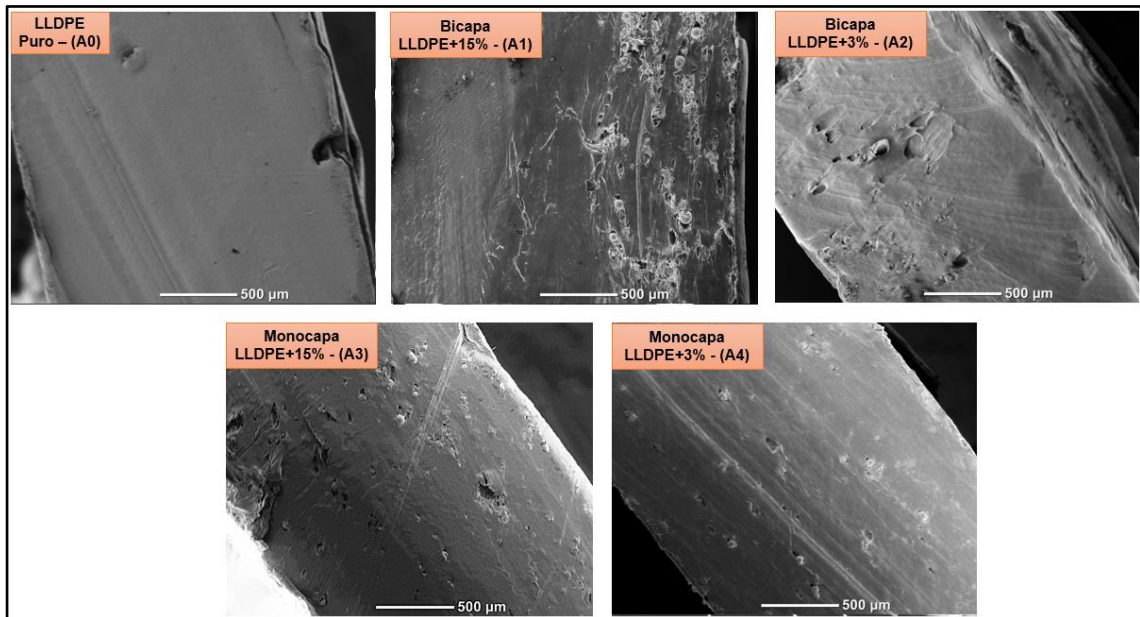


Figura 34. SEM sección transversal.

En la imagen referente a la muestra A0, se evidencia una sección uniforme a lo largo del espesor de la pieza en estudio. En las muestras A3 y A4, se observan geometrías esféricas, distribuidas sobre toda la sección transversal pudiendo corresponder al aluminato de estroncio. En contraparte las muestra A1 y A2, presentan estas geometrías concentradas en una región de la sección transversal, pudiendo deberse a la elaboración bajo el proceso bi-capa, logrando la concentración del material luminiscente sobre esta zona.

En estudios previos realizados, se destaca la investigación llevada a cabo por Baumer en 2013 [51], quien elaboró un compuesto basado en carbonato de calcio y polietileno lineal de media densidad bajo el proceso de moldeo rotacional, encontrando que los poros presentados se deben a los tamaños de partícula, índice de fluidez del material polimérico y la cantidad de carbonato de calcio utilizado en la mezcla. Por otra parte, el estudio realizado por Shaker en 2019 [52], de un compuesto elaborado con una base de polietileno de baja densidad y adición de granulos de caucho, encontró una relación directamente proporcional entre el incremento de porosidad de las piezas finales relacionado a la cantidad de material de caucho particulado utilizado.

### 5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).

Para la elaboración de los análisis de difracción de rayos (XRD), las muestras fueron analizadas mediante el Difractómetro X'pert Pro Panalytical, empleando un tubo empíreo de cobalto ( $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$ ), con una velocidad de barrido de 0.5 segundos por paso en un rango  $2\theta$  entre  $10^\circ$  y  $90^\circ$ . El análisis de datos se realizó en el software OriginPro. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 35.

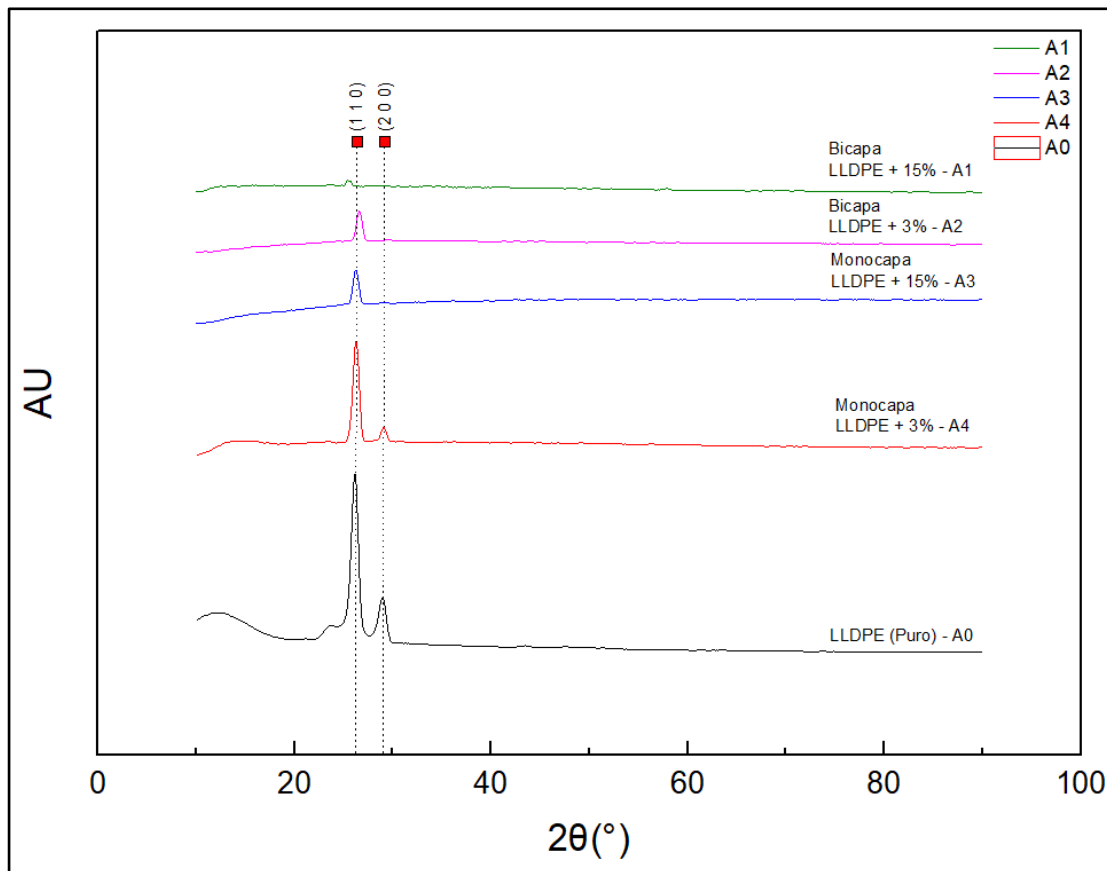


Figura 35. Difractograma de las muestras.

Se evidencia el difractograma obtenido a partir de los análisis XRD elaborados sobre las muestras en estudio. En él, se observó, en primera instancia, la gráfica obtenida de la muestra A0, la cual se encuentra elaborada exclusivamente del polímero base utilizado, en donde se observan 2 picos en  $26^\circ$  y  $29^\circ$  correspondientes a los planos (110) y (200) respectivamente, característicos del LLDPE [56], ligeramente desplazados, posiblemente al proceso de manufactura llevado a cabo. Al ir realizando el incremento de aditivo sobre la formulación, se observó en la muestra A4, la reducción de la altura de dichos

picos; en las muestras A2 y A3 se observa la desaparición del segundo pico y la reducción de la altura del pico de mayor caracterización. Ya en la muestra A1 únicamente se observa el pico de mayor intensidad para el LLDPE de manera muy leve al igual que un leve corrimiento de este mismo. Este resultado índico la posibilidad de que la adición del aditivo genero una reducción de la cristalinidad del LLDPE, la cual es proporcional a la cantidad de material fotoluminiscente utilizado en la mezcla. Adicional en este caso, se observa un corrimiento del pico de mayor intensidad del LLDPE, lo cual puede indicar un posible cambio del parámetro de red característico de este material. Esto podría deberse a la posible inclusión del aluminato de estroncio sobre la celda unitaria del LLDPE ( $a=7.475 \text{ \AA}$ ,  $b=4.972 \text{ \AA}$ ,  $c=2.555 \text{ \AA}$ ), dado que el tamaño de la celda unitaria del aluminato de estroncio ( $a=8.447 \text{ \AA}$ ,  $b=8.816 \text{ \AA}$ ,  $c=5.163 \text{ \AA}$ ,  $\beta= 93.42$ ) es de mayor tamaño en comparación del polímero base utilizado, pudiendo lograr así deformar la celda unitaria del material base seleccionado.

Con respecto a la literatura consultada, Poulouse en 2021 [57], elaboro un compuesto basado en una matriz de PP aditivado con aluminato de estroncio junto a otras muestras, en el, durante los análisis XRD se evidencio que la muestra de PP más aluminato registra una disminución de la altura de picos característicos registrados por el polipropileno en estado natural, similar al comportamiento encontrado en esta investigación por todas las muestras de estudio, incrementándose este fenómeno al incrementar la cantidad de material fotoluminiscente utilizado como aditivo. Otro estudio en donde no se reportan cambios estructurales significativos y disminución de picos por efectos de la inclusión de un material fotoluminiscente fue el realizado por Bem en 2009 [33] con su matriz de LDPE y aluminato de estroncio. Por último, Benabid, en 2019 [58], realizo un compuesto basado en HDPE y ZnO, encontrando en sus análisis XRD una reducción de los picos característicos del polímero utilizado, indicando también una reducción de la cristalinidad del mismo por la inclusión del material cerámico.

#### **5.4. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).**

Para la elaboración de los análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), las muestras fueron analizadas mediante el espectrofotómetro Alpha Sample Compartment RT-DLaTGS marca Bruker Optik GmbH ejecutando 32 barridos en tiempos entre 2 a 5 min, realizando corrección a la presencia de dióxido de carbono, humedad o agua.. En la Figura 36, se observan los espectros IR obtenidos en la elaboración de los análisis FTIR realizados sobre las piezas.



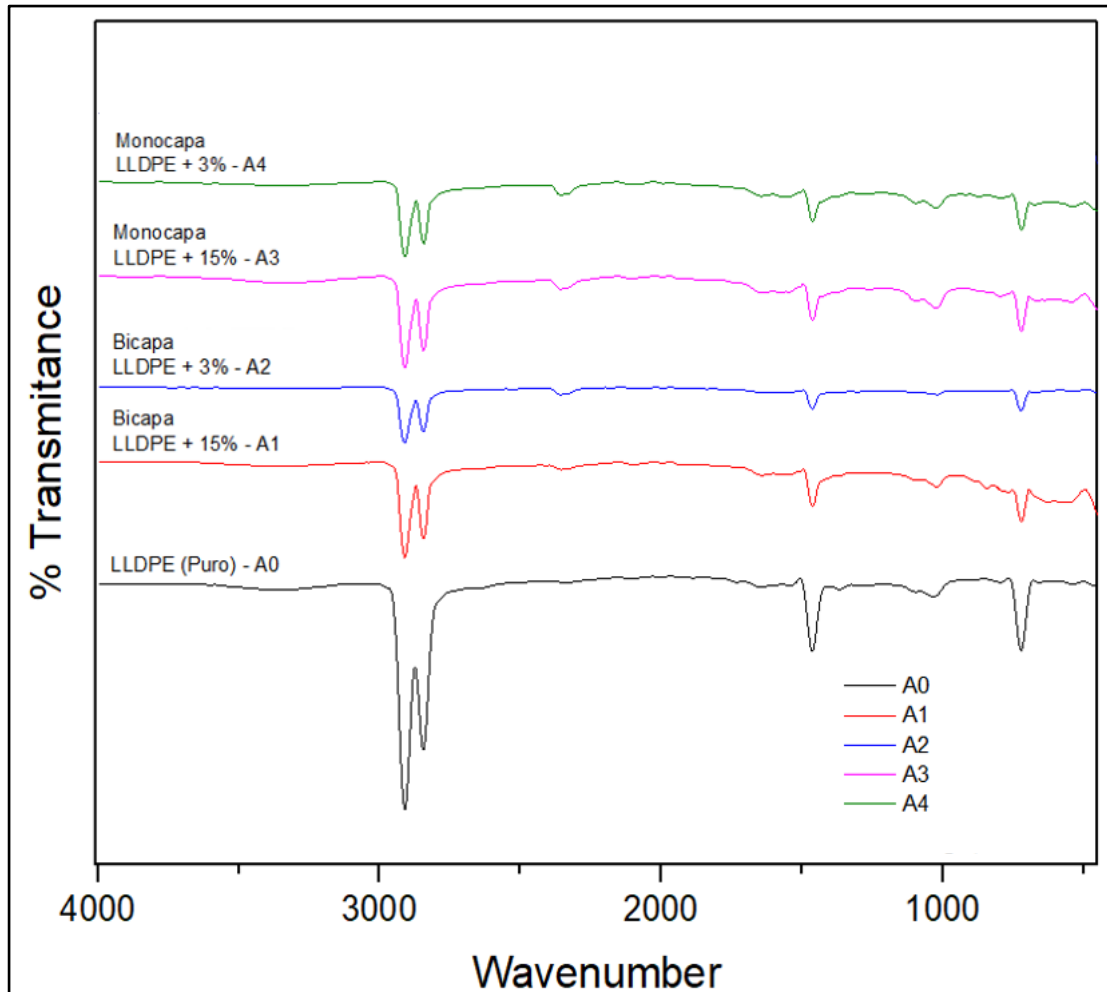


Figura 36. Espectro IR de muestras.

En estos espectros, se observan picos entre  $2830$  y  $2950\text{ cm}^{-1}$  en todas las muestras en estudio, los cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento generadas por los enlaces C-H en el estudio; además de observarse un pico sobre  $1460\text{ cm}^{-1}$  para las mismas, el cual corresponde al pico característico de deformación obtenidos de los enlaces C-H por el proceso de estimulación y por último se encontraron picos en todas la muestras sobre el valor de  $720\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la deformación tipo sacudida generada por los enlaces C-H cuando hay más de 4 carbonos en la cadena [59]; características inherentes al espectro del polietileno lineal de baja densidad.

Tomando como base el espectro obtenido de la muestra de polímero base (A0), y realizando la correspondiente comparación con los demás, se evidencio que no existen cambios significativos en cada una de las gráficas

obtenidas, lo cual da como posible conclusión que no existió ningún cambio o reacción química a nivel de los enlaces moleculares de las muestras en análisis, dando así paso a que no se presentaron interacciones químicas a nivel molecular de cada uno de los materiales utilizados en las diferentes formulaciones elaboradas y transformadas a través del proceso de moldeo rotacional, siendo estos en contraposición a los resultados obtenidos en los análisis XRD.

Con respecto a la literatura consultada, Prakash en 2018 [45], en su elaboración de nanocompuestos de PS y óxido de zinc dopado, no encontró cambios apreciables en los interferogramas obtenidos a través de sus análisis FTIR, similar a los resultados obtenidos en este estudio, en donde tampoco se evidencia cambios significativos entre las piezas obtenidas con resina base y las demás obtenidas con el material aditivado. Lin en 2012 [37], en su compuesto basado en LLDPE y aluminato de estroncio, encontró en sus espectros IR que no hay interrelación química entre sus dos compuestos de estudio, resultado similar en esta investigación en donde tampoco se evidencio la formación de nuevos enlaces moleculares durante los análisis de infrarrojo.

## **5.5. MEDICIÓN DE LUMINANCIA.**

La medición de luminiscencia de las piezas, se realizó a través de un luminancímetro marca Minolta referencia LS-100, el cual fue configurado en unidades de  $\text{Cd}/\text{m}^2$  y valores absolutos de medición. El procedimiento se realizó tomando como base los parámetros de la norma UNE 23035-12003, empleando una fuente de luz UV de 30W, marca uvBEAST referencia V3, con una longitud de onda ( $\lambda$ ) entre 385-395 nm. Las muestras fueron aisladas 24 horas antes de la elaboración de la prueba en un recinto con total ausencia de luz, seguidamente, se realizó una estimulación con la fuente de luz por 5 minutos a cada una de las muestras, para luego realizar mediciones en intervalos de tiempos de 5 minutos hasta los 120 minutos. Los tiempos de atenuación fueron definidos a través de la extrapolación de la gráfica, hasta lograr un valor de  $0.32 \text{ mcd}/\text{m}^2$  según se indica en la correspondiente norma. Los resultados se muestran en la Figura 37.



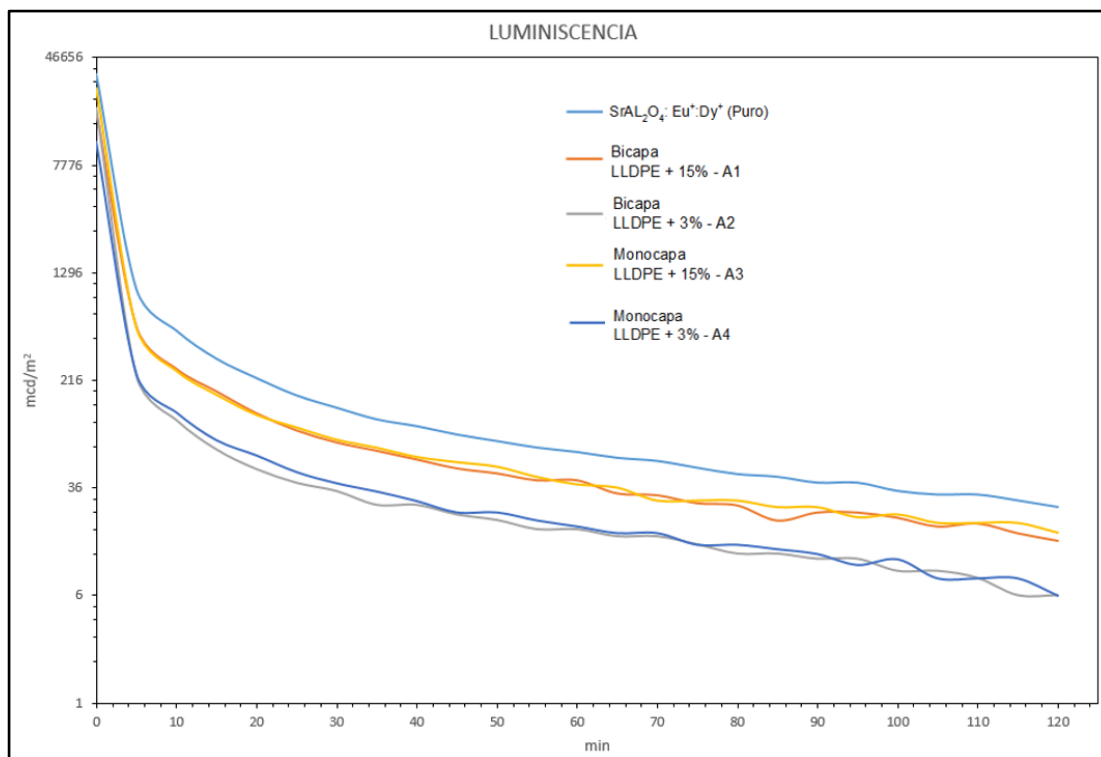


Figura 37. Curvas de atenuación de luminiscencia.

Aquí se encuentran los datos obtenidos durante la elaboración de prueba de atenuación de luminiscencia realizadas a las muestras en estudio. Se resalta la inclusión en estos resultados del aluminato de estroncio sin ser incluido en la matriz polimérica base, con el objeto de realizar una comparación junto a las muestras de material polimérico aditivado. La variación de los resultados entre las muestras A1, A2, A3 y A4 se encuentra asociada a la cantidad de material Fotoluminiscente suministrada a cada una de las piezas evaluadas, los comportamientos similares entre las muestras A1 y A3 se encuentra asociado al nivel de masa incluido en cada una de las muestras siendo de 19g en cada una; en contraparte, se presenta el mismo fenómeno con las muestras A2 y A4, siendo la masa adicionada de 4g para cada una.

En primera instancia, se observó que el aluminato de estroncio en estado normal presenta los valores más elevados en comparación a las demás muestras; en el siguiente nivel se encuentran las muestras A1 y A3, las cuales poseen un comportamiento lumínico similar entre sí, esto correlacionado con los datos obtenidos de las pruebas de espectroscopia de UV-Vis, en donde estas muestras presentaron los niveles más altos de absorbancia y de igual forma siendo similares entre sí. Se evidencia una reducción de capacidad

lumínica en estas muestras con respecto al aluminato de estroncio en estado original de una diferencia porcentual de 41% en promedio

En segunda medida se encuentran las mediciones correspondientes a las muestras A2 y A4, siendo las de menor capacidad lumínica de acuerdo al comparativo de muestras realizado; de igual manera los resultados se correlacionaron a los valores obtenidos en el análisis UV-Vis realizado, presentando estas piezas los valores más bajos de absorción de energía lumínica, reflejándose en valores menores de capacidad lumínica según los resultados obtenidos en estas pruebas. Igual que en el caso anterior, se evidencia una reducción de capacidad lumínica entre estas muestras con respecto al aluminato de estroncio en estado original de una diferencia porcentual de 73% en promedio.

Para la elaboración del análisis experimental se determina la elaboración de un ANOVA, tomando como variable de respuesta el valor de luminancia obtenido a 60 min. Los resultados obtenidos del análisis se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Análisis de Varianza ANOVA.

| <b>Análisis de Varianza</b>    |    |           |         |         |
|--------------------------------|----|-----------|---------|---------|
| Fuente                         | GL | SC Ajust. | Valor F | Valor p |
| Tipo de Proceso                | 1  | 14.08     | 2.77    | 0.135   |
| % de Aditivo                   | 1  | 1656.75   | 325.92  | 0.000   |
| Tipo de Proceso * % de Aditivo | 1  | 0.75      | 0.15    | 0.711   |
| Error                          | 5  | 40.67     | -       | -       |
| Total                          | 11 | 1712.25   | -       | -       |

Aquí se observa una fuerte relación entre el nivel de luminiscencia con respecto a la cantidad de aditivo agregada a las piezas en análisis, obteniendo valores de p inferiores a 0.05. La variable del tipo de proceso junto con la interacción entre esta y el porcentaje de aditivo, no causan un efecto significativo en estas propiedades. En la Figura 38, se observa de manera gráfica los impactos de cada variable.

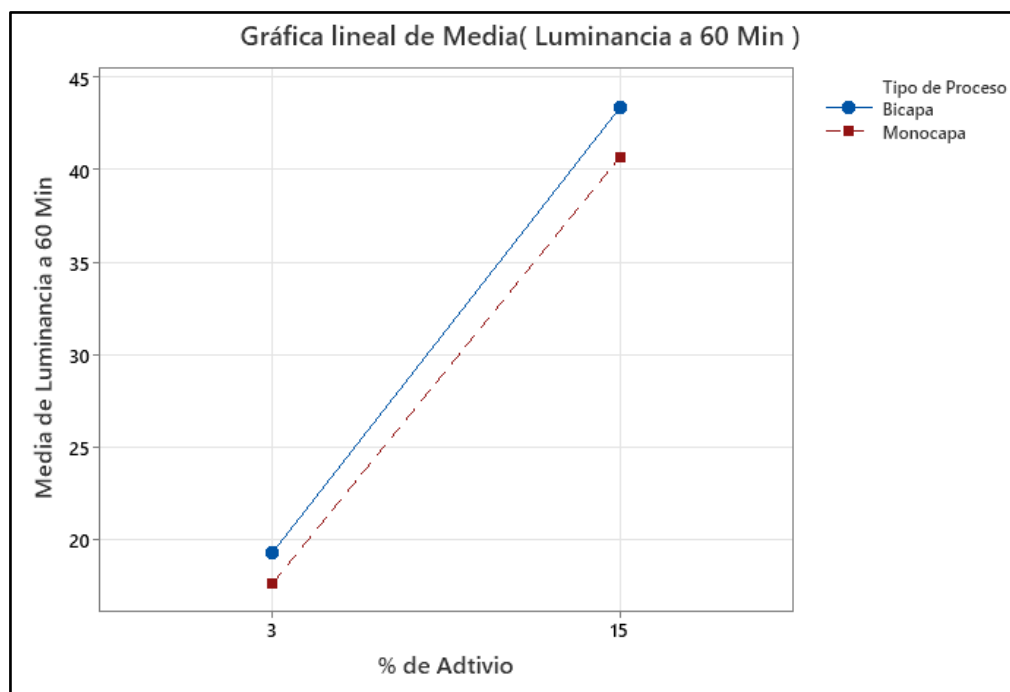


Figura 38. Grafica lineal de efectos sobre la luminiscencia.

La respuesta dada por la luminiscencia se ve afectada en menor grado por el tipo de proceso utilizado y por la interacción entre las variables de tipo de proceso contra el nivel de aditivo agregado a la mezcla. De esta manera, se puede observar el fuerte impacto causado por la cantidad de aditivo incluido sobre la matriz polimérica.

En la Tabla 19, se muestran los datos obtenidos al realizar el proceso de extrapolación según se indica en la norma UNE 23035-12003 para la obtención de un valor de luminiscencia de  $0.32 \text{ mcd/m}^2$  de las muestras en estudio, valor indicado en dicha norma como el valor mínimo de visualización.

Tabla 19. Extrapolación de datos para luminiscencia de  $0.32 \text{ mcd/m}^2$ .

| <b>Extrapolación de datos para luminiscencia de <math>0.32 \text{ mcd/m}^2</math></b> |                                     |         |        |
|---|-------------------------------------|---------|--------|
| MUESTRA   | Tiempo de atenuación (min) Promedio | % Error | Dif. % |
| SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : Eu, Dy   | 6397,75                             | 0,04    | -      |
| A1  | 4857,51                             | 0,04    | 24%    |
| A2  | 2474,52                             | 0,02    | 61%    |
| A3  | 5517,84                             | 0,03    | 14%    |
| A4  | 2303,25                             | 0,02    | 64%    |

En los resultados se observó que el tiempo de atenuación mínimo bajo la influencia de la fuente de luz tipo UV utilizada para el estudio, pertenece a la muestra A4, el cual corresponde a 2303 min o 38 horas de emisión de luz continua. Se destacan los resultados obtenidos por las muestras A3 y A1, aditivadas con un 15% de material fotoluminiscente, con tiempos de atenuación entre 91 y 81 horas respectivamente, excitadas con una fuente de luz tipo UV.

Con respecto a la reducción de diferencia porcentual en comparación al aluminato de estroncio en estado original, el mejor comportamiento se ve reflejado por la muestra A3, dando una reducción de tiempo de atenuación de un 14%, seguidamente se encuentra la muestra A1 y por ultimo las muestras A2 y A4 las cuales presentan un comportamiento similar en tiempo de atenuación.

Khattab en 2019 [48], realizó en su investigación análisis de decaimiento de luminiscencia de sus muestras en análisis, en el encontró un comportamiento de caída no lineal entre la caída del brillo y el tiempo el cual presenta un perfil similar al encontrado en este estudio en todas las muestras en análisis incluyendo el comportamiento del aluminato de estroncio en estado original. Jiang en 2014 [38] y Saito en el 2000 [6], realizaron análisis de decaimiento de luminiscencia en varios tipos de compuestos fotoluminiscentes, encontrando también una correlación no lineal entre la capacidad lumínica con respecto al tiempo después de ser sometidos a una fuente de excitación de luz, siendo su comportamiento grafico similar a los expuestos en este estudio.

## **5.6. IDENTIFICACIÓN DE COLOR POR COLORIMETRÍA.**

La medición del color de las muestras, se realizó a través del uso de un colorímetro marca 3NH referencia NR145, el cual fue configurado para la toma del espacio de color en coordenadas CIE L\*a\*b. El procedimiento se realizó según lo descrito en la norma ASTM D2244, en donde se especificaron 3 zonas por pieza para la determinación del color, mostradas en la

. El ensayo se realizó en 2 escenarios:

- Piezas en condiciones medioambientales normales de luz natural.
- Piezas después de una estimulación de 5 minutos con una luz tipo UV de 30W,  $\lambda$  entre 385-395 nm, en ausencia total de luz.

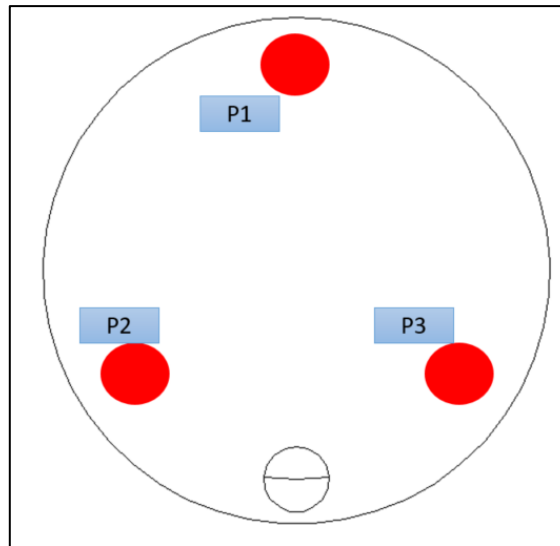


Figura 39. Puntos de medición de color.

En la

Tabla 20, se observa el comportamiento de las muestras en cuanto a su color característico denotado en el espacio de color CIELab cuando estas se encuentran en condiciones medioambientales de luz natural.

Tabla 20. Coordenadas de color CIELab en condiciones ambientales.

| Coordenadas de color CIELab en condiciones ambientales |       |       |       |           |      |      |      |           |      |      |       |           |  |
|--|-------|-------|-------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|-------|-----------|--|
| MUESTRA  | L     |       |       |           | a    |      |      |           | b    |      |       |           |  |
|  | P1    | P2    | P3    | $\bar{X}$ | P1   | P2   | P3   | $\bar{X}$ | P1   | P2   | P3    | $\bar{X}$ |  |
| A0   | 77.54 | 78.16 | 66.76 | 74.15     | 5.61 | 5.93 | 7    | 6.18      | 2.02 | 2.12 | 5.87  | 3.34      |  |
| A1   | 79.7  | 85.34 | 70.34 | 78.46     | 2.29 | 1.62 | 4.86 | 2.92      | 8    | 7.86 | 11.71 | 9.19      |  |
| A2   | 76.3  | 84.64 | 81.29 | 80.74     | 3.47 | 1.93 | 2.2  | 2.53      | 6.81 | 3.95 | 4     | 4.92      |  |
| A3   | 75.11 | 84.23 | 78.18 | 79.17     | 2.12 | 0.64 | 1.47 | 1.41      | 10.3 | 6.67 | 7.72  | 8.23      |  |
| A4   | 72.46 | 84.05 | 75.66 | 77.39     | 2.63 | 1.31 | 2.29 | 2.08      | 8.97 | 7.34 | 7.66  | 7.99      |  |

Los resultados obtenidos mostraron que la gama de colores emitida por las muestras bajo estas condiciones, se encuentran ubicadas en la zona de los matices blancos, tal como se observa en la

. Por otro lado, en la Tabla 21, están registrados los valores obtenidos de las coordenadas de color CIELab para las muestras una vez sometidas a un periodo de excitación de 5 minutos con una luz UV.

Tabla 21. Coordenadas de color CIELab bajo estimulación con luz UV.

| Coordenadas de color CIELab en condiciones de estimulación con luz UV |       |       |       |           |        |        |        |           |      |      |      |           |
|---|-------|-------|-------|-----------|--------|--------|--------|-----------|------|------|------|-----------|
| MUESTRA   | L     |       |       |           | a      |        |        |           | b    |      |      |           |
|   | P1    | P2    | P3    | $\bar{X}$ | P1     | P2     | P3     | $\bar{X}$ | P1   | P2   | P3   | $\bar{X}$ |
| A0  | -     | -     | -     | -         | -      | -      | -      | -         | -    | -    | -    | -         |
| A1  | 64.39 | 63.27 | 64.3  | 63.99     | -35.44 | -34.86 | -35.38 | -35.23    | 6.98 | 8.32 | 7.23 | 7.51      |
| A2  | 59.29 | 58.43 | 57.92 | 58.55     | -32.42 | -31.96 | -31.97 | -32.12    | 7.43 | 9.16 | 9.17 | 8.59      |
| A3  | 60.74 | 60.88 | 60.02 | 60.55     | -31.88 | -32.35 | -31.22 | -31.82    | 6.33 | 6.34 | 7.43 | 6.70      |
| A4  | 57.25 | 57.52 | 54.59 | 56.45     | -29.75 | -30.41 | -28.71 | -29.62    | 2.58 | 2.99 | 6.41 | 3.99      |

De igual modo, como se ve en la

, el espectro de color de las muestras se ubica ahora en la zona correspondiente al verde azulado. Durante la evaluación realizada en condiciones de exposición a luz UV, se omite la toma de los valores concernientes a la muestra A0, debido que no emiten color durante las condiciones antes mencionadas, esto dado a que no se encuentra aditivado en el material foto luminiscente.

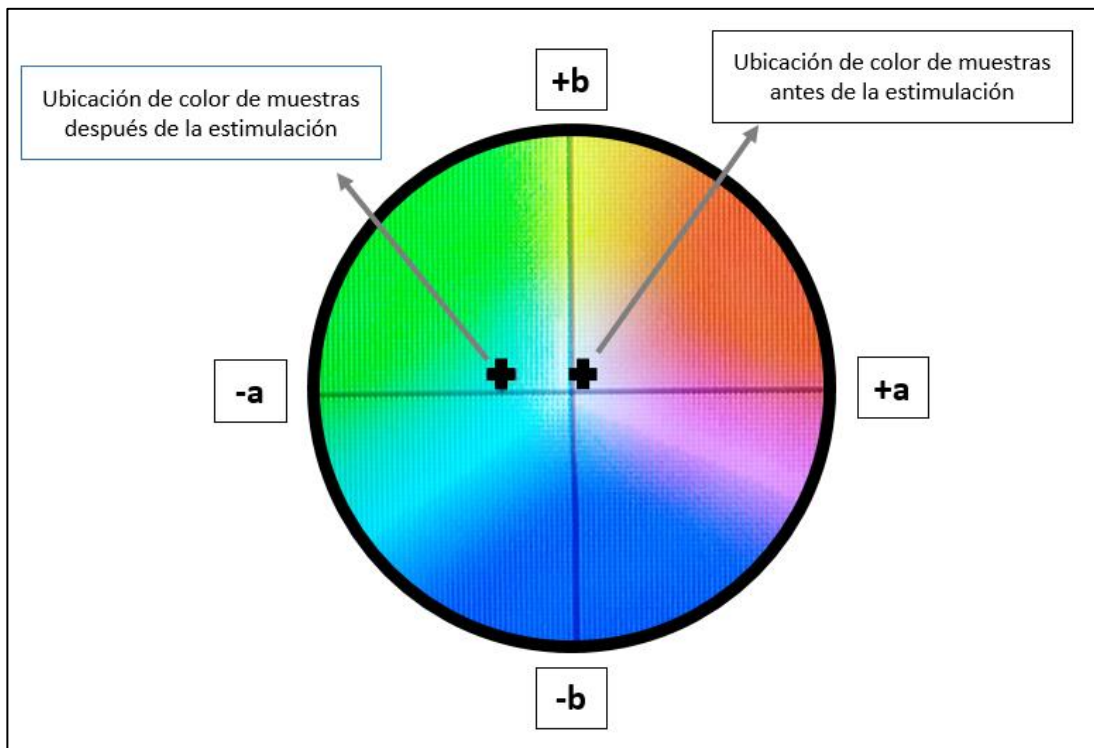


Figura 40. Rango de ubicación espacial de color de las muestras.

Una vez realizada la toma de mediciones, se procedió a realizar el cálculo de  $\Delta E$ , valor que permitió determinar las diferencias de color entre las muestras obtenidas, según la norma de evaluación, los cuales se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22. Valores de  $\Delta E$  calculados.

| <b>Cálculo de <math>\Delta E</math></b> |   |   |
|---|---|---|
| <b>COMPARATIVO</b>                      | <b><math>\Delta E</math> EN CONDICIONES<br/>MEDIAMBIENTALES</b> | <b><math>\Delta E</math> BAJO ESTIMULACIÓN<br/>UV</b> |
| A0 vs A1                                | 7.96  | -   |
| A0 vs A2                                | 7.70  | -   |
| A0 vs A3                                | 8.48  | -   |
| A0 vs A4                                | 7.00  | -   |
| A1 vs A2                                | 4.86  | 6.36  |
| A1 vs A3                                | 1.93  | 4.91  |
| A1 vs A4                                | 1.82  | 10.03   |
| A2 vs A3                                | 3.83  | 2.77  |
| A2 vs A4                                | 4.57  | 5.63  |
| A3 vs A4                                | 1.92  | 5.38  |

La comparación se realizó en cada uno de los escenarios experimentales por separado, obteniendo los valores de  $\Delta E$  para cada pareja de muestras. Los cálculos comparativos para la muestra A0 con las demás, fueron omitidos durante el periodo de estimulación, esto debido a que esta muestra no exhibe ningún color para realizar la medida, lo cual se debe a la ausencia del foto aditivo en esta pieza. En los resultados bajo las condiciones medioambientales, se observaron valores mayores a 5 obtenidos en los comparativos realizados entre la muestra A0 y las muestras A1, A2, A3 y A4; lo cual, según lo estipulado en la norma ASTM D2244-6 Numeral 5.2, indica una diferencia de color mostrada por la muestra en mención, esto debido a la adicción del material foto luminiscente realizado a las muestras, el cual da como resultado esta variación de color presentada sobre la matriz base utilizada. Con respecto a las demás comparaciones realizadas bajo el escenario de condiciones de luz natural, se puede determinar que las muestras



que contienen el aditivo exhiben colores similares bajo este escenario experimental.

Con respecto al comparativo realizado en condiciones de estimulación UV, se observan diferencias de color entre las muestra A1-A2, A1-A4, A2-A4 y A3-A4; siendo la de mayor diferencia el comparativo entre las muestras A1 y A4. Este comportamiento en la variabilidad del color está dado por la cantidad de material foto luminiscente contenido en cada una de las muestras, lo cual genera una intensidad de luz diferente en cada una de ellas, dando como resultado una variación en la exposición de color entre dichas muestras.

De igual modo, se realizó una encuesta para determinar la percepción visual de 11 personas, quienes correspondieron a inspectores de calidad de las áreas inyección y soplado de la empresa, cuya función es la revisión de los productos manufacturados, garantizando el cumplimiento de los estándares especificados para cada uno, en este caso, realizando un énfasis a la percepción de diferencias de color presentadas por los productos elaborados. Con respecto a esta característica, se muestran los resultados de las diferencias de color de las muestras en estado natural, en la Figura 41.

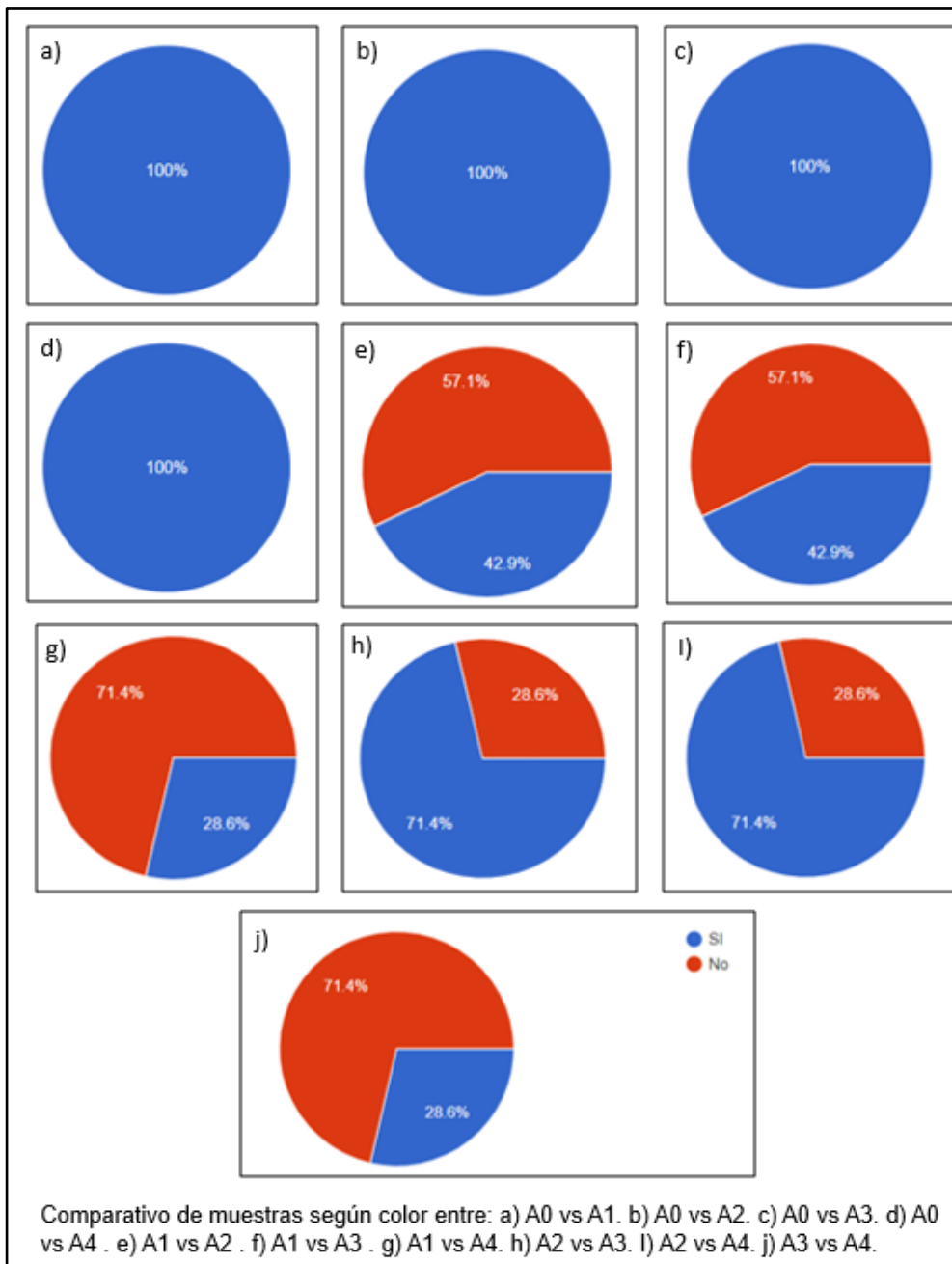


Figura 41. Encuesta de percepción de color de muestras sin estimulación.

En la figura antes mostrada, se observó que existe una diferencia de color marcada entre la muestra A0, elaborada totalmente de resina base con respecto a las muestras que poseen el aditivo fotoluminiscente (a, b, c, d), de igual forma con respecto a los comparativos realizados de las piezas que contienen el material fotoluminiscentes, se resaltan los comparativos realizados con respecto la muestra A2 con las muestras A3 (h) y A4 (I), en

donde se alcanza a percibir la diferencia de color, la cual, al realizar la correlación con la Tabla 22, son las que poseen mayores diferencias, acercándose al valor de 5, el cual según la norma es la especificación que determina que existe diferencia de color entre las muestras analizadas. Luego, se exponen los resultados obtenidos en la encuesta para las muestras bajo estimulación de luz, mostrados en la Figura 42.

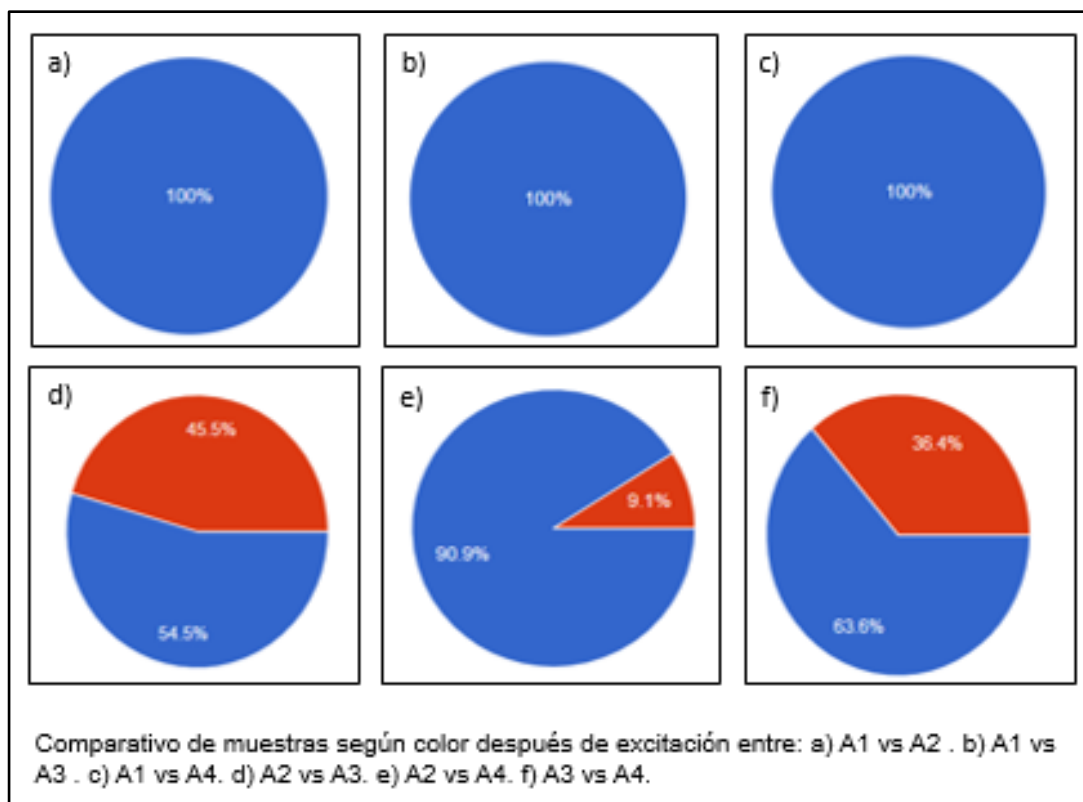


Figura 42. Encuesta de percepción de color de muestras con estimulación

En la siguiente figura, se resalta el comparativo realizado entre las muestras A2 y A3 (d), en donde hay una leve percepción de diferencia colorimétrica por parte de las personas encuestadas, aun cuando los resultados obtenidos a partir de los análisis de colorimetría indicaron una mínima diferencia. Con respecto a los demás comparativos realizados, se resalta las diferencias de color presentes, las cuales también se mostraron en la Tabla 22.

En los estudios anteriormente realizados, Khursheed en 2018 [44], en su compuesto elaborado de una base de PMMA con aluminato de estroncio exhibo un color bajo la región de la zona de coloración verde bajo el análisis de color CIE, bajo una fuente de excitación de 388 nm, siendo estos

comparables al estudio aquí realizado en donde las muestras de estudio también exhiben su color ubicado en la región de coloración verde. Khattab en 2019 [48], también realizó análisis de colorimetría a las muestras de análisis con adición de aluminato de estroncio, en su estudio encontraron que los colores de las muestras sin exposición de luz presentan características de color similares; sin embargo en esta investigación, los colores de las muestras en estado normal presentan variación de color, lo cual se debe a los altos niveles de adición de material luminiscente utilizados en este estudio; en contra parte, comparando los resultados obtenidos después de un proceso de excitación de luz en ambos estudios, las muestras de ambas investigaciones muestran sus colores bajo coordenadas ubicadas en la región del espectro verde.

### **5.7. ABSORCIÓN DE HUMEDAD.**

De acuerdo a los lineamientos establecidos por la empresa, se requirió realizar una prueba de absorción humedad con el objeto de revisar el comportamiento de dichas piezas en entornos de intemperie. Para ello, se realizó la medición de absorción de humedad, tomando como base los parámetros establecidos en la norma ASTM D570, para lo cual se extraen muestras de las piezas prototipo de 50 mm x 50 mm con una variación del espesor entre 2.1 a 2.2 mm. Las probetas fueron sometidas a un proceso de secado en un horno parametrizado a 50° por un lapso de 24 horas. Luego de su extracción fueron enfriadas a temperatura ambiente a través de un ventilador e inmediatamente pesadas en la báscula. Subsecuentemente, se sumergieron completamente en agua por un periodo de 24 horas, después se sacaron, se secaron con una toalla y fueron nuevamente pesadas. Para la toma de los datos se utilizó una balanza marca OHAUS referencia AV2102, y un calibrador pie de rey marca INSIZE, referencia Series 1108.

En la Tabla 23 se registraron los datos obtenidos para las características del espesor antes y después de la inmersión en agua de las muestras en estudio. Se evidenció que no existió un aumento significativo dimensional en el espesor de las piezas en estudio.

Tabla 23. Cálculo de variación de espesor por inmersión.

| <b>Cálculo de variación de espesor por inmersión</b> |                 |               |      |
|--|-----------------|---------------|------|
| MUESTRA  | ESPEJOR INICIAL | ESPEJOR FINAL | DIF. |
| A0   | 2.14            | 2.15          | 0.01 |
| A1   | 2.13            | 2.16          | 0.03 |
| A2   | 2.16            | 2.18          | 0.02 |
| A3   | 2.11            | 2.11          | 0    |
| A4   | 2.22            | 2.23          | 0.01 |

De igual manera, en la Tabla 24, se reflejaron los resultados obtenidos de las mediciones de peso antes y después del proceso de inmersión; de igual forma, se registró el cálculo del porcentaje de absorción realizado, de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM D570.

Tabla 24. Cálculo de % de absorción de agua.

| <b>Cálculo de % de absorción de agua</b> |              |            |      |             |
|--|--------------|------------|------|-------------|
| MUESTRA                                  | PESO INICIAL | PESO FINAL | DIF. | % ABSORCION |
| A0                                       | 4.53         | 4.54       | 0.01 | 0.22%       |
| A1                                       | 5.15         | 5.18       | 0.03 | 0.58%       |
| A2                                       | 4.76         | 4.79       | 0.03 | 0.63%       |
| A3                                       | 5.29         | 5.32       | 0.03 | 0.57%       |
| A4                                       | 5.11         | 5.14       | 0.03 | 0.59%       |

Se logró evidenciar en la muestra A0 un valor de absorción de agua típico para el polímero base utilizado como fue el polietileno, el cual ronda por los valores de 0.2%[60]. Para las demás muestras, se denotó un aumento del porcentaje de absorción de agua, el cual fue de un 168% en promedio, lo cual pudo deberse a la porosidad presentada por las muestras como se observó en los análisis SEM, o a las propiedades hidróscopias inherentes del aluminato de estroncio. La norma en mención no indica un valor mínimo o máximo permisible, sin embargo como conclusión se puede determinar un mayor nivel de absorción por parte de las muestras aditivadas en comparación a la

muestra de polímero puro, lo cual podría generar efectos sobre el material fotoluminiscente, como se ha visto en estudios anteriores [30].

Al revisar la literatura, se realiza comparativo con los resultados obtenidos por Mishra en 2010 [36], cuyo estudio arrojó un incremento en el porcentaje de absorción de agua en su base polimérica de EVA junto con aluminato de estroncio, en comparación a la matriz base independiente, siendo este del 93%; en esta investigación también se evidencia un incremento de la absorción de agua del compuesto elaborado en comparación al polímero base, el cual se reporta en un 168% en promedio.

## CONCLUSIONES

Con respecto a la investigación realizada se extraen las siguientes conclusiones a partir de los resultados, evidencias recogidas y los análisis realizados a las mismas:

- Se propusieron formulaciones de LLDPE, aditivado con aluminato de estroncio, dopado con europio y disprosio con propiedades fotoluminiscentes, para ser procesado a través de moldeo rotacional. El aditivo fue adicionado a la mezcla en composiciones de 3% y 15% m/m.
- Se diseñó una pieza prototipo y el molde de rotomoldeo necesario para su fabricación empleando el Software CAD SolidEdge y tomando en cuenta las consideraciones geométricas de diseño encontradas en la literatura. La muestra exhibe un diámetro máximo de 168 mm y una altura de 41 mm. Es de resaltar que estas dimensiones se consideran pequeñas con relación a las piezas fabricadas por rotomoldeo tradicionalmente.
- La manufactura del molde se llevó a cabo a través de procesos de corte, torneado, roscado, taladrado, doblado, soldadura y ensamble.
- Se obtuvieron piezas prototipo con las dos formulaciones planteadas de 3% y 15% m/m; y las dos metodologías de proceso propuestas, las cuales fueron Mono-capa y Bi-capa. De esta manera se obtuvieron dos variables las cuales fueron la concentración de aditivo y la metodología de proceso, con dos niveles cada una, para dar un total de 4 tratamientos. Las piezas prototipo obtenidas fueron caracterizadas posteriormente.
- Al realizar las pruebas de luminiscencia, ensayos UV-vis y colorimetría, fue posible evidenciar que todas las piezas prototipo aditivadas absorben energía lumínica, que permite la posterior emisión de luz con un color característico después de ser sometidas a una fuente de excitación lumínica. Esto fue valorado a través de las normas UNE 23035-12003 y ASTM D2244, siendo las formulaciones con un 15% de aluminato de estroncio (A1 y A3) las muestras con mayores tiempos de decaimiento lumínico, cercanos a los presentados por el aluminato de estroncio original, con colores de exposición verde azulados.
- En los estudios de XRD y las microscopias ópticas y electrónicas realizadas, permitieron detectar cambios en la morfología y la estructura de las piezas procesadas con las formulaciones planteadas y obtenidas por medio del proceso de rotomoldeo. En contraparte, los

resultados de caracterización química (FTIR) probablemente indicaron que no existieron interacciones químicas entre los 2 materiales empleados en las diversas formulaciones elaboradas.

- Como conclusión final es posible obtener piezas rotomoldeadas que poseen propiedades de emisión de luz propia por medio de todas las formulaciones planteadas. Se recomienda el uso de la formulación A3, la cual posee una concentración en masa del 15% de aluminato de estroncio y se obtuvo a través de la metodología mono-capa, por reunir la mejor combinación entre luminiscencia, tiempo de decaimiento y facilidad de fabricación.



## RECOMENDACIONES

Tomando en consideración la labor investigativa realizada y con base a los resultados obtenidos, a continuación se listan algunas recomendaciones a tomar en cuenta durante un desarrollo similar a este tipo en un siguiente trabajo, con el objeto de continuar la consecución de nuevos conocimientos referentes a este ámbito de trabajo desarrollado:

- Realizar muestras y evaluación de otro tipo de material con propiedades luminiscentes tales como Aluminato de calcio o aluminato de Bario, conservando las proporciones aquí empleadas y el tamaño de partícula del material aquí empleado, con el objeto de observar su comportamiento una vez incluido en la matriz polimérica.
- Realizar la adición del aditivo a otro tipo de matriz polimérica para su empleo en moldeo rotacional, tales como HDPE o PP, que cuente con unas propiedades físicas similares y el tamaño de partícula del material aquí empleado, con el objeto de observar su comportamiento una vez procesado por medio de rotomoldeo y evidenciar el comportamiento del aditivo una vez incluido en dicho material.
- Adicional a la caracterización morfológica y de propiedades ópticas llevadas a cabo, elaborar una caracterización mecánica de las formulaciones aquí expuestas, con el objeto de observar su comportamiento frente a la aplicación de cargas, en donde se destacan la aplicación de ensayos como análisis de dureza, tensión mecánica y resistencia al impacto.
- Realizar la implementación de la formulación aquí escogida en una pieza elaborada por moldeo rotacional cuya aplicación sea en el ramo de señalización vial, con el objeto de revisar su comportamiento en una condición de funcionamiento real.
- Realizar estudios de degradabilidad de propiedades tanto fotoluminiscentes como mecánicas de las composiciones aquí propuestas con el fin de observar los posibles efectos negativos a presentarse por el incremento en la absorción de humedad exhibido por las muestras en estudio.

## REFERENCIAS

- [1] R. J. (Roy J. Crawford and J. L. Throne, *Rotational molding technology*. Plastics Design Library/William Andrew Pub, 2002.
- [2] S. Aracely and O. Arredondo, “ DISEÑO DE PIEZAS PLÁSTICAS ROTOMOLDEADAS ,” Universidad Nacional Autónoma de México, 2006.
- [3] R. Tonikian, G. Proulx, N. Bénichou, and I. Reid, “LITERATURE REVIEW ON PHOTOLUMINESCENT MATERIAL USED AS A SAFETY WAYGUIDANCE SYSTEM Literature Review on PLM,” 2006. Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: <http://www.everglow.us/pdf/nrc-literature-review-of-pl-path-marking-march-2006-rr-214.pdf>
- [4] G. Avendaño, “Se prueba la pintura fluorescente para mejorar la visibilidad en las carreteras | Motor,” Apr. 23, 2014. <https://www.motor.com.co/actualidad/prueba-pintura-fluorescente-mejorar-visibilidad-carreteras/18025> (accessed Nov. 14, 2020).
- [5] D. Villareal, “Así funciona la carretera del futuro y sus líneas fosforescentes | Diariomotor,” Oct. 23, 2014. <https://www.diariomotor.com/2014/10/23/carretera-fosforescente/> (accessed Nov. 14, 2020).
- [6] M. Saito and K. Yamamoto, “Bright afterglow illuminator made of phosphorescent material and fluorescent fibers,” *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 24, p. 4366, Aug. 2000, doi: 10.1364/ao.39.004366.
- [7] C. Shen, H. Kampwerth, and M. A. Green, “Photoluminescence based open circuit voltage and effective lifetime images re-interpretation for solar cells: The influence of horizontal balancing currents,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 130, pp. 393–396, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.07.035.
- [8] M. J. Pérez Expósito and M. Jesús, “Estudio y desarrollo de materiales fotoluminiscentes con pigmentos de alta emisión en soporte vítreo sinterizado,” Universidad de Cantabria, 2018. [Online]. Available: <https://repositorio.unican.es/xmlui/handle/10902/1933>
- [9] “Aurora Borealis | NASA.” <https://www.nasa.gov/content/aurora-borealis> (accessed Mar. 15, 2023).
- [10] M. A. Sanjuán and C. Argiz, “Cementos fotoluminiscentes

- Photoluminescent cements Ciments fotoluminiscents,” *Afinidad J. Chem. Eng. Theor. Appl. Chem.*, pp. 262–269, 2019, Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: <https://www.raco.cat/index.php/afinidad/article/download/361875/456476/>
- [11] Á. Moretón Fernández, “Estudio de la fotoluminiscencia en obleas y células solares de Silicio,” Universidad de Valladolid, 2016. Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: <https://uvadoc.uva.es/handle/10324/17960>
- [12] A. Avila *et al.*, *Fisicoquímica I 5º Año*. 2015.
- [13] A. Gomis, *Tecnología de polímeros. Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante, 2012. Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=jxilUUn4\\_QAC&oi=fnd&pg=PA15&dq=Tecnología+de+polímeros+Procesado+y+propiedades&ots=eBSA8skvyF&sig=ddnVndYGUp1IgyF1P3wEmCGyqQU](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=jxilUUn4_QAC&oi=fnd&pg=PA15&dq=Tecnología+de+polímeros+Procesado+y+propiedades&ots=eBSA8skvyF&sig=ddnVndYGUp1IgyF1P3wEmCGyqQU)
- [14] Roy J Crawford and Mark P. Kearns, *Practical Guide to Rotational Moulding.*, 2 Ed. Queen’s University, 2003. Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: [https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=T\\_8lDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Practical+Guide+to+Rotational+Moulding&ots=VVeaqPftWj&sig=WcCxaAms32GR5GikkEx15R8NiA8#v=onepage&q=Practical+Guide+to+Rotational+Moulding&f=false](https://books.google.es/books?hl=es&lr=&id=T_8lDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Practical+Guide+to+Rotational+Moulding&ots=VVeaqPftWj&sig=WcCxaAms32GR5GikkEx15R8NiA8#v=onepage&q=Practical+Guide+to+Rotational+Moulding&f=false)
- [15] Instituto Mexicano del Plástico Industrial, *Enciclopedia del plástico*, II. IMPI, 1999. Accessed: Feb. 27, 2023. [Online]. Available: [https://books.google.com.co/books/about/Enciclopedia\\_del\\_plástico\\_2000.html?id=hCGKrgEACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.co/books/about/Enciclopedia_del_plástico_2000.html?id=hCGKrgEACAAJ&redir_esc=y)
- [16] R. A. Pereira, E. B. Mano, M. L. Dias, and E. B. Acordi, “Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes,” *Polym. Bull.*, vol. 38, no. 6, pp. 707–714, 1997, doi: 10.1007/S002890050109/METRICS.
- [17] L. Douminge, “Étude du comportement du polyéthylène haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence,” 2010.
- [18] K. E. Sickafus, J. M. Wills, and N. W. Grimes, “Structure of spinel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 12, pp. 3279–3292, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x.

- [19] R. Hernandez, “Diseño y síntesis de materiales nanoestructurados basados en aluminatos de estroncio con propiedades fotoluminiscentes,” Universidad Politécnica de Madrid, 2015. Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/dctes?codigo=116706>
- [20] M. P. Anesh, S. K. H. Gulrez, A. Anis, H. Shaikh, M. E. A. Mohsin, and S. M. Al-Zahrani, “Developments in Eu<sup>+2</sup>-doped strontium aluminate and polymer/strontium aluminate composite,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 33, no. S1, p. n/a-n/a, Dec. 2014, doi: 10.1002/adv.21436.
- [21] “About Rotomolding – RotoWorld®.” <https://rotoworldmag.com/about-rotomolding/> (accessed Mar. 15, 2023).
- [22] M. Picollo, M. Aceto, and T. Vitorino, “UV-Vis spectroscopy,” *Phys. Sci. Rev.*, vol. 4, no. 4, Apr. 2019, doi: 10.1515/PSR-2018-0008/MACHINEREADEABLECITATION/RIS.
- [23] M. S. H. Akash and K. Rehman, “Ultraviolet-Visible (UV-VIS) Spectroscopy,” *Essentials Pharm. Anal.*, pp. 29–56, 2020, doi: 10.1007/978-981-15-1547-7\_3.
- [24] P. J. Sabu Thomas, Yves Grohens, *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*, Reimpresa. 2014.
- [25] “(PDF) Fabricación y Caracterización de Sistemas Nanoestructurados (Ag-Cu) y (Ag-Au) Para Aplicaciones Biológicas.” [https://www.researchgate.net/publication/320175037\\_Fabricacion\\_y\\_Caracterizacion\\_de\\_Sistemas\\_Nanoestructurados\\_Ag-Cu\\_y\\_Ag-Au\\_Para\\_Aplicaciones\\_Biologicas](https://www.researchgate.net/publication/320175037_Fabricacion_y_Caracterizacion_de_Sistemas_Nanoestructurados_Ag-Cu_y_Ag-Au_Para_Aplicaciones_Biologicas) (accessed Mar. 15, 2023).
- [26] M. Henini, “Scanning electron microscopy: an introduction,” *III-Vs Rev.*, vol. 13, no. 4, pp. 40–44, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0961-1290(00)80006-X.
- [27] H. Stanjek and W. Häusler, “Basics of X-ray Diffraction,” *Hyperfine Interact. 2004 1541*, vol. 154, no. 1, pp. 107–119, 2004, doi: 10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38.
- [28] “¿Qué es la difracción de rayos X (XRD) y por qué es tan importante para la industria? - Espectrometros.” <https://espectrometria.com.mx/que-es-la-difraccion-de-rayos-x-xrd-y-por-que-es-tan-importante-para-la-industria/> (accessed Mar. 15, 2023).
- [29] PROGENS.A., “PROGEN S.A. - Producciones Generales S.A.,” 2017. <https://www.progen.com.co/> (accessed Jul. 23, 2022).

- [30] A. U. Acuña, F. Amat-Guerri, P. Morcillo, M. Liras, and B. Rodríguez, "Structure and formation of the fluorescent compound of *lignum nephriticum*," *Org. Lett.*, vol. 11, no. 14, pp. 3020–3023, Jul. 2009, doi: 10.1021/ol901022g.
- [31] T. Chen *et al.*, "Preparation of phosphor coated with a polymer by emulsion polymerization and its application in low-density polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 109, no. 6, pp. 3811–3816, Sep. 2008, doi: 10.1002/app.28381.
- [32] T. Chen *et al.*, "Preparation of poly(butyl acrylate)-poly(methyl methacrylate) (core-shell)/phosphor composite particles and its application in PVC matrix," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 114, no. 1, pp. 496–502, Oct. 2009, doi: 10.1002/app.30472.
- [33] D. B. Bem, A. S. Luyt, F. B. Dejene, J. R. Botha, and H. C. Swart, "Structural, luminescent and thermal properties of blue SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphor filled low-density polyethylene composites," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 22, pp. 4504–4508, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.physb.2009.09.050.
- [34] S. B. Mishra *et al.*, "Strontium aluminate/polymer composites: Morphology, luminescent properties, and durability," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 6, pp. 3347–3354, Jun. 2009, doi: 10.1002/app.29933.
- [35] Li Junfeng, Qiu Kehui, Lai Xuefei, and Yang Lu, "Preparation and characterization of PMMA-coated strontium aluminate phosphor," *New Chem. Mater.*, 2010, Accessed: Sep. 13, 2020. [Online]. Available: [http://en.cnki.com.cn/Article\\_en/CJFDTotat-HGXC201008014.htm](http://en.cnki.com.cn/Article_en/CJFDTotat-HGXC201008014.htm)
- [36] S. B. Mishra *et al.*, "Ethyl vinyl acetate copolymer-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu,Dy and Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu,Dy phosphor-based composites: Preparation and material properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, no. 1, pp. 579–587, Jan. 2010, doi: 10.1002/app.30976.
- [37] H. Lin *et al.*, "Encapsulation of polyethylene for strontium aluminate phosphors to enhance its water resistance," *Adv. Mater. Res.*, vol. 393–395, pp. 84–87, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.393-395.84.
- [38] T. Jiang, H. Wang, M. Xing, Y. Fu, Y. Peng, and X. Luo, "Luminescence decay evaluation of long-afterglow phosphors," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 450, pp. 94–98, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.physb.2014.04.080.

- [39] A. Nathan, J. Rex, and A. Roy, "Luminescence Characteristics of Polymer Passivized Strontium Aluminate Phosphor," *Phys. Sci. Int. J.*, vol. 8, no. 3, pp. 1–6, Jan. 2015, doi: 10.9734/psij/2015/20601.
- [40] L. Wang, X. Yang, Q. Zhang, B. Song, and C. Wong, "Luminescence properties of La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Tb<sup>3+</sup> phosphors and phosphor-embedded polymethylmethacrylate films," *Mater. Des.*, vol. 125, pp. 100–108, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.003.
- [41] M. Barletta, M. Puopolo, F. Trovalusci, and S. Vesco, "High-Density Polyethylene/SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Photoluminescent Pigments: Material Design, Melt Processing, and Characterization," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 4, pp. 400–410, Mar. 2017, doi: 10.1080/03602559.2016.1227840.
- [42] A. Chapel *et al.*, "Preparation and characterization of a red luminescent composite composed of an EVA copolymer and a Y<sub>3</sub>BO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphor," *New J. Chem.*, vol. 41, no. 20, pp. 12006–12013, Oct. 2017, doi: 10.1039/c7nj02283b.
- [43] S. Khursheed, V. Kumar, V. K. Singh, J. Sharma, and H. C. Swart, "Optical properties of Sr<sub>3</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Dy<sup>3+</sup>/PMMA polymer nanocomposites," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 535, pp. 184–188, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.physb.2017.07.033.
- [44] S. Khursheed, G. Sheergojri, J. S.-M. T. Proceedings, and U. 2020, "Phosphor Polymer Nanocomposite: SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> Embedded PMMA for Solid-State Applications," *Mater. Today. Connecting Mater. community*, pp. 2096–2104, 2018, Accessed: Sep. 06, 2020. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320304284>
- [45] J. Prakash *et al.*, "Phosphor Polymer Nanocomposite: ZnO:Tb<sup>3+</sup> Embedded Polystyrene Nanocomposite Thin Films for Solid-State Lighting Applications," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 977–988, Feb. 2018, doi: 10.1021/acsnm.7b00387.
- [46] A. G. Bispo-Jr *et al.*, "Red-light-emitting polymer composite based on PVDF membranes and Europium phosphor using Buriti Oil as plasticizer," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 217, pp. 160–167, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.06.057.
- [47] D. Chitnis, N. Thejo Kalyani, and S. J. Dhoble, "Comprehensive study on photophysical properties of Eu(TTA) 3 bipy phosphor molecularly doped in PMMA and PS matrices," *Results Phys.*, vol. 13, p. 102302, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102302.

- [48] T. A. Khattab, M. Abd El-Aziz, M. S. Abdelrahman, M. El-Zawahry, and S. Kamel, "Development of long-persistent photoluminescent epoxy resin immobilized with europium (II)-doped strontium aluminate," *Luminescence*, 2019, doi: 10.1002/bio.3752.
- [49] M. Wan *et al.*, "Phosphor powders-incorporated polylactic acid polymeric composite used as 3D printing filaments with green luminescence properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 137, no. 18, May 2020, doi: 10.1002/app.48644.
- [50] W. Yan, R. J. T. Lin, and D. Bhattacharyya, "Mechanical properties of rotational moulded polyethylene composites-experiments and theories," in *Composites Technologies For 2020*, Jan. 2004, pp. 154–162. doi: 10.1016/b978-1-85573-831-7.50032-8.
- [51] M. I. Baumer, J. L. Leite, and D. Becker, "Influence of calcium carbonate and slip agent addition on linear medium density polyethylene processed by rotational molding," *Mater. Res.*, vol. 17, no. 1, pp. 130–137, Jan. 2014, doi: 10.1590/S1516-14392013005000159.
- [52] R. Shaker and D. Rodrigue, "Rotomolding of Thermoplastic Elastomers Based on Low-Density Polyethylene and Recycled Natural Rubber," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 24, p. 5430, Dec. 2019, doi: 10.3390/app9245430.
- [53] J. CORPORATION, "How to solve the blacken problem when injection?," Dalian, China, 2020.
- [54] F.-J. Moralejo-Vázquez, N. Martín-Chivelet, L. Olivieri, and E. Caamaño-Martin, "OPTICAL CHARACTERISATION OF SEMI-TRANSPARENT PV MODULES FOR BUILDING INTEGRATION".
- [55] Association of rotational molders, "THE INTRODUCTORY GUIDE TO DESIGNING ROTATIONALLY MOLDED PLASTIC PARTS," Glen Ellyn, IL 60137, 2010.
- [56] A. A. Alsaygh, J. Al-Hamidi, • Fares, D. Alsewailem, I. M. Al-Najjar, and V. L. Kuznetsov, "Characterization of polyethylene synthesized by zirconium single site catalysts," *Appl. Petrochemical Res. 2014 41*, vol. 4, no. 1, pp. 79–84, Mar. 2014, doi: 10.1007/S13203-014-0053-2.
- [57] A. M. Poulouse *et al.*, "Strontium Aluminate-Based Long Afterglow PP Composites: Phosphorescence, Thermal, and Mechanical Characteristics," *Polym. 2021, Vol. 13, Page 1373*, vol. 13, no. 9, p. 1373, Apr. 2021, doi: 10.3390/POLYM13091373.
- [58] F. Z. Benabid, N. Kharchi, F. Zouai, A. H. I. Mourad, and D. Benachour,

“Impact of co-mixing technique and surface modification of ZnO nanoparticles using stearic acid on their dispersion into HDPE to produce HDPE/ZnO nanocomposites,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 27, no. 7, pp. 389–399, Sep. 2019, doi: 10.1177/0967391119847353.

- [59] P. Zhao, C. Lu, X. P. Gao, D. H. Yao, C. L. Cao, and Y. J. Luo, “Regulating the Microstructure of Intumescent Flame-Retardant Linear Low-Density Polyethylene/Nylon Six Blends for Simultaneously Improving the Flame Retardancy, Mechanical Properties, and Water Resistance,” *ACS Omega*, vol. 3, no. 6, pp. 6962–6970, Jun. 2018, doi: 10.1021/ACSOMEGA.8B00488.
- [60] T. Osswald, E. Baur, S. Brinkmann, K. Oberbach, and E. Schmachtenberg, *International plastics handbook : the resource for plastics engineers*, no. Chapter 6: Materials. 2006.