

EFFECTO DEL CALOR Y DE LA LUZ ULTRAVIOLETA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE POLIETILENOS POS-CONSUMO

María Silvia Alonso, Facultad de Ingeniería - UNJu, msalonso12@gmail.com

Sergio Omar Madregal, Facultad de Ingeniería, somadregal@yahoo.com.ar

Víctor Iván Escalier, Facultad de Ingeniería - UNJu, viives.1990.2009@gmail.com

Gisela Soledad Pérez Barranco, Facultad de Ingeniería - UNJu, pgiselasoledad@gmail.com

Daiana Soledad Romero, Facultad de Ingeniería - UNJu, cst.romeroday@gmail.com

Resumen— El trabajo fue realizado con el fin de determinar los cambios que podrían ocurrir en las propiedades de polietilenos de alta densidad por aplicación de diferentes agentes físicos. El ensayo consistió en exponer trozos de bolsas de polietileno convencional (PEAD) y de otros conteniendo aditivos pro-degradantes (de nombre comercial AddiFlex y d₂w), ya sea a calor (50°C) en la oscuridad o a luz ultravioleta-A sin calentamiento adicional. Con una máquina de ensayos uniaxiales a la tracción, se determinaron la deformación a rotura porcentual y la tensión a rotura. Estas determinaciones se realizaron a controles sin tratar de los distintos plásticos estudiados y a las muestras sometidas a cada agente físico durante 500 horas. Las determinaciones se hicieron sobre probetas cortadas en el sentido longitudinal y transversal de las bolsas. Para ambos sentidos de corte de las muestras, hubo en general, comparando con los respectivos controles, una disminución tanto de la elongación porcentual como de la resistencia a la tracción a rotura, siendo este descenso más pronunciado para el tratamiento con luz UV-A, con respecto al de aplicación de calor sin radiación ultravioleta. En todos los casos se verificó un deterioro de cada material estudiado, poniendo en evidencia la degradación lograda con cada uno de los agentes físicos aplicado.

Palabras clave— *polietileno, alta densidad, luz ultravioleta, calor, propiedades mecánicas.*

1. Introducción

Numerosos objetos de corta vida útil fabricados con polietileno, tales como las bolsas expandidas para transporte de mercaderías adquiridas en supermercados, son dispuestos diariamente, en grandes cantidades, en rellenos sanitarios, a los que disminuyen su vida útil, dada la muy baja velocidad de degradación de este plástico en ambientes naturales [1][2][3][4].

En las últimas dos décadas, además de las bolsas de polietileno sin agregados pro-degradantes (polietileno “convencional”), han comenzado a utilizarse en diversos

países, entre ellos Argentina, bolsas de polietileno conteniendo aditivos que promueven la oxo-degradación de estos plásticos residuales, y favorecen su posterior biodegradación [5][6][7][8].

La degradación abiótica es un proceso que ocurre en presencia de oxígeno molecular y que puede ser favorecido por acción de agentes físicos tales como calor o radiación ultravioleta [5][9]. Arutchelvi et al [5] señala que los pretratamientos con calor y radiación UV disminuyen la hidrofobicidad del polímero por lo que es más compatible con la biodegradación o introduce grupos como carbonilo o hidroxilo, haciéndolos más propensos a la degradación. Mientras que Eyenga et al [9] indican que el mecanismo de oxidación térmica de polímeros orgánicos se produce a través de una reacción en cadena de radicales libres.

Entre las variables utilizadas para evaluar la magnitud de la degradación de un material plástico, en particular del polietileno, se encuentran las propiedades mecánicas que surgen de ensayos de resistencia a la tracción [6][10][11][12][13]. Para un tratamiento sólo térmico, a 63°C, Quiroz y otros [12] encontraron una degradación y fragmentación total de una serie de bolsas plásticas con aditivo oxodegradante para 600 horas de ensayo, con disminución progresiva de las propiedades mecánicas, en tanto en otro caso de polietileno con aditivo oxodegradante hallaron un aumento en los valores de tracción y deformación a rotura, que adjudicaron a un proceso de entrecruzamiento debido al tratamiento térmico, y no llegaron en este caso a obtener una degradación total del material para las 600 h que duró el ensayo. En el caso de Yashchuk y otros [13], quienes ensayaron polietileno sin aditivo y con aditivo d2wR, con tratamiento puramente térmico, para temperaturas entre 50°C y 110°C encontraron, para diferentes tiempos de tratamiento tanto aumentos como disminuciones de la deformación porcentual, para temperaturas de hasta 80°C y tiempos de hasta 1200 h, en tanto la degradación del material (medida como una deformación porcentual nula) se obtuvo para ambos tipos de plástico estudiados a 110°C y aproximadamente 200 h de tratamiento.

El objetivo de este trabajo fue el de determinar las variaciones que, en propiedades mecánicas de tracción, ocurren en polietileno de alta densidad, tanto sin como con agregado de aditivos promotores de oxo-degradación, como consecuencia de un tratamiento abiótico, realizado ya sea aplicando energía térmica o radiación ultravioleta.

Los resultados obtenidos podrán ser utilizados como base para un futuro tratamiento de degradación de residuos similares a gran escala, ya sea antes de la disposición final de éstos, o para la remediación de sitios de disposición final que contienen desechos de bolsas de polietileno, ya sea aplicando un tratamiento abiótico solo como el propuesto en este trabajo o bien combinado con una posterior biodegradación.

2. Materiales y Métodos

Los ensayos se realizaron con bolsas, ya utilizadas, representativas de residuos post-consumo reales de Jujuy, y fabricadas con polietileno de alta densidad (PEAD), por un lado “convencional” (sin aditivos prodegradantes), y por otro lado conteniendo los aditivos AddiFlex® y d2w®.

De las diferentes bolsas, con un espesor promedio indicado en la Tabla 1, se cortaron muestras para las pruebas de tracción, con un ancho de 6 mm [14]. Las probetas se obtuvieron tanto por cortes en el sentido longitudinal de las bolsas, que aquí llamaremos “verticales” (V), como por corte transversal, llamadas aquí “horizontales” (H).

Tabla 1. Espesores promedios de las bolsas de polietileno.

Material de la bolsa	Espesor promedio [μm]
PEAD “convencional”	20,0
PEAD + AddiFlex®	16,7
PEAD + d ₂ w®	15,4

Fuente: Elaboración propia.

Una serie de muestras de cada tipo se sometió a pruebas de resistencia a la tracción sin tratamiento previo, obteniéndose así las características iniciales u originales del material de estudio.

Las demás muestras fueron primero expuestas, ya sea a la acción de calor, en una estufa a 50°C, en oscuridad, con humedad de 50 % y aireación, y otras muestras fueron sometidas a la acción de radiación UV-A (350-400 nm) a temperatura ambiente. Esto último se realizó en una cámara de envejecimiento o intemperismo acelerado, provista de tubos de luz UV-A y de aireación intermitente, manteniendo la humedad en alrededor de 50 %, la cual es el valor promedio anual para San Salvador de Jujuy, en donde se realizaron los estudios. El tiempo de tratamiento fue de 500 h en todos los casos.

Se ensayaron 5 o más muestras en cada serie, para cada sentido de corte, y ya sea para las muestras sin exposición a los agentes físicos aplicados, o para cada tiempo de exposición a radiación UV o a calor.

El tiempo de exposición fue elegido en función de que otros autores, de Quito, Ecuador [12] informaron haber hallado una degradación importante de polietileno de alta densidad, aplicando luz UV-A y calor (63°C) durante 500 h a 1000 h, dado que, si bien para esos tiempos de tratamiento no determinaron las propiedades mecánicas de los materiales expuestos, en cambio sí hallaron diferencias importantes con respecto al material original, sin tratar, a través de otras técnicas para evaluar la degradación ocurrida (espectroscopia infrarroja y calorimetría diferencial de barrido).

El equipo utilizado para las pruebas de tracción trabajó a una temperatura promedio de $23 \pm 2^\circ\text{C}$, y con una velocidad de alrededor de 1 mm/s.

Se obtuvieron resultados de: Esfuerzo (Tensión) de tracción en MPa, y de Alargamiento porcentual de las muestras. Las pruebas de tracción y los cálculos correspondientes a

las variables determinadas se realizaron según normas de origen nacional e internacional [14][15][16].

3. Resultados y Discusión

Los resultados promedios obtenidos a partir de las pruebas de tracción, para las muestras, tanto sin exposición como expuestas a los tratamientos con calor o con radiación UV, se muestran en las Tablas 2 a 4.

Tabla 2. Propiedades mecánicas a rotura de polietileno de alta densidad sin aditivos oxodegradantes para muestras cortadas en sentido longitudinal y transversal.

Sentido de corte	Tratamiento	Alargamiento [%]	Esfuerzo de rotura [MPa]
Longitudinal PEAD-V	Sin tratamiento	370	64±2
	Calor, 500 h.	300	52±5
	UV-A, 500 h.	160	31±2
Transversal PEAD-H	Sin tratamiento	620	45±3
	Calor, 500 h.	540	31±8
	UV-A, 500 h.	500	25±1

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 3. Propiedades mecánicas de rotura de polietileno de alta densidad con aditivo AddiFlex®, para muestras cortadas en sentido longitudinal y transversal.

Sentido de corte	Tratamiento	Alargamiento [%]	Esfuerzo de rotura [MPa]
Longitudinal AddiFlex-V	Sin tratamiento	330	49±5
	Calor, 500 h.	290	46±5
	UV-A, 500 h.	260	36±3
Transversal AddiFlex-H	Sin tratamiento	570	41±2
	Calor, 500 h.	540	41±3
	UV-A, 500 h.	490	31±3

Fuente: Elaboración propia.

Tabla 4. Propiedades mecánicas de rotura de polietileno de alta densidad con aditivo d₂w®, para muestras cortadas en sentido longitudinal y transversal.

Sentido de corte	Tratamiento	Alargamiento [%]	Esfuerzo de rotura [MPa]
Longitudinal d ₂ w-V	Sin tratamiento	530	45±4
	Calor, 500 h.	490	42±4
	UV-A, 500 h.	480	40±1
Transversal d ₂ w-H	Sin tratamiento	590	40±2
	Calor, 500 h.	580	40±2
	UV-A, 500 h.	600	32±6

Fuente: Elaboración propia.

Se observa que en general (salvo para d₂w transversal) hubo una disminución, para ambos sentidos de corte de las probetas, tanto de la elongación porcentual como de la resistencia a tracción a rotura. Este descenso fue más pronunciado en el caso del

tratamiento con luz UV-A sola con respecto al de aplicación de calor solo, sin radiación ultravioleta.

Se registraron diferencias más o menos importantes en los resultados obtenidos, para las mismas condiciones de tratamiento e igual material plástico, según el sentido de corte de las muestras. Si bien las Normas nacional [14] e internacionales [15][16] recomiendan considerar ambos sentidos de corte, no existen publicaciones de otros autores que informen resultados de propiedades de tracción considerando el sentido de corte de muestras para la degradación abiótica de polietileno. Por esta razón, no se pueden establecer comparaciones relacionadas con la influencia de esta variable, entre los resultados obtenidos en este trabajo y la bibliografía.

Para uno de los plásticos con aditivo (d2w®) no ocurrieron cambios significativos en el sentido transversal de las bolsas ni para el alargamiento porcentual ni para el esfuerzo de tracción, tanto para las muestras tratadas con calor como para las expuestas a la luz UV-A, con respecto a los controles sin tratar. Para ese mismo plástico, los cambios de las propiedades mecánicas medidas en el sentido longitudinal fueron mínimos. Los resultados encontrados podrían estar relacionados con un bajo contenido de aditivo pro-degradante en el material resultante, o con la necesidad de aplicación de los agentes físicos durante un tiempo más prolongado.

La variable más sensible al tratamiento abiótico aplicado fue el alargamiento a rotura, en coincidencia con lo encontrado por Yashchuk y otros [13]. Estos autores, quienes trabajaron con polietileno de 50 μm (sin especificación de densidad, alta o baja), exponiendo los plásticos sin y con aditivo d2w®, para 56°C y 600 h de tratamiento, encontraron una disminución de alargamiento porcentual desde 560 % hasta 450 % para polietileno sin aditivo, en tanto para polietileno con d2w, por el contrario, hallaron un incremento desde 580% hasta 620 %.

Por otra parte, Quiroz y otros [12], quienes ensayaron bolsas de polietileno (sin especificar si de alta o de baja densidad), una sin aditivo y otras dos con aditivo oxo-degradante (sin especificación del mismo), llegaron, para 63 °C y 600 h de tratamiento, a la fragmentación de uno de los polietilenos con aditivo, no así con el otro, lo que adjudicaron se debería a un menor contenido de pro-oxidante en este último. Estos autores encontraron en todos los casos una disminución de la deformación porcentual a rotura, pero para dos de las muestras hallaron un aumento de la tensión a rotura, a diferencia de este estudio.

No hay publicaciones de otros autores en donde se haya aplicado sólo radiación UV, de modo que en este sentido no pueden compararse los resultados obtenidos en éste con los de otros grupos de trabajo.

Comparando entre sí el efecto de los aditivos de los plásticos ensayados, resultaron, para las muestras tratadas, con respecto a los controles sin tratar, variaciones más importantes en las propiedades de tracción para el polietileno con AddiFlex®, lo que indicaría una eficiencia de este aditivo superior a la del d₂w, en cuanto a la degradación abiótica lograda.

4. Conclusiones y recomendaciones

De los resultados obtenidos en este estudio, se puede concluir que:

- 1- La aplicación de agentes físicos a polietileno de alta densidad sin o con agregado de aditivos oxo-degradantes provoca una disminución de las propiedades mecánicas de tracción, lo que constituye una manifestación del grado de degradación abiótica ocurrida en esos materiales.
- 2- Las modificaciones más importantes ocurren debido a la aplicación de la radiación ultravioleta (con respecto al calor) por lo que se recomienda la exposición especialmente a este agente físico en caso de un tratamiento de degradación abiótica.
- 3- La variable más sensible a los tratamientos aplicados resultó ser el alargamiento porcentual a rotura, con respecto a la tensión a rotura, para la cual, si bien se encontraron cambios importantes, estos fueron menores que para el alargamiento.
- 4- Los plásticos estudiados muestran diferencias, en varios casos significativas, en los cambios de las propiedades de tracción, según el sentido de corte de las probetas, por lo que se recomienda, para estudios similares, tener en cuenta esta característica de anisotropía en bolsas de polietileno, y analizar, como en este estudio, tanto muestras longitudinales como transversales.

5. Referencias

- [1] ALONSO, M.S.; MADREGAL, S.O.; SARAVIA, J.I.; LOZANO, A.R.; APAZA, A.M.; VILTE E.D. (2001). Biodegradation of plastics. *Libro de trabajos del 4th Latin American Biodeterioration and Biodegradation Symposium LABS4*. 16 al 20 de abril, Buenos Aires.
- [2] ALONSO, M.S.; APAZA, A.M.; VILTE E.D.; LOZANO, A.R.; MADREGAL, S.O.; S.O.; SARAVIA (2001). Velocidad de biodegradación de polietileno en contacto con residuos orgánicos. *Trabajos del V Congreso Latinoamericano de Ecología*. K333., S.S. de Jujuy. Argentina.
- [3] ALONSO, M.S.; VITURRO, C.I.; VILTE, E.D.; LOZANO, A.R.; SUELDO, M.G. (2004). Biodegradación de polietileno evaluada con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía infrarroja. *Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Buenos Aires, n.73 p. 42-45.
- [4] ALONSO, M.S.; VITURRO, C.I.; MADREGAL, S.O.; MAMANÍ, C.D.; LOZANO, A.R.; SUELDO, M.G. (2007). Influencia de la temperatura sobre la biodegradación de polietileno. *AIDIS ARGENTINA, Revista Ingeniería Sanitaria y Ambiental*, Buenos Aires, n. 90, p. 83-87.
- [5] ARUTHELVI, J.; SUDHAKAR, M.; ARKATKAR, A.; DOBLE, M.; BHADURI, S.; UPPARA, P.V. (2008). Biodegradation of polyethylene and polypropylene. *Indian Journal of Biotechnology*. n.7, p.9-22.
- [6] OJEDA F.; DALMOLIN, E.; FORTE, M.; JACQUES, R.; BENTO, F.; CAMARGO, F. (2009). Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer degradation and stability*. n.64, p.965-970.

- [7] VERVEKOVA, M.; KOTOVICOVA, J.; ADAMCOVA, D. (2011). Testing the biodegradability and biodegradation rates of degradable/biodegradable plastics within simulated environment. *Infrastructure and Ecology of rural areas*, Cracovia, n.12, p.93-101.
- [8] VÁZQUEZ, Y.V.; RESSIA, J.; BARBOSA, S.E.; VALLÉS, E. (2013) Análisis del efecto de aditivos oxodegradantes sobre poliolefinas comerciales. *Trabajos del VII Congreso Argentino de Ingeniería Química*. Rosario.
- [9] EYENGA, I.I.; FOCKE, W.W.; PRINSLOO, L.C.; TOLMAY, A.T. (2001). Photodegradation: a solution for the shopping bag 'visual pollution' problema?. *South African Journal of Science*, v. 97, n. 9-10, p.359-362.
- [10] ALONSO, M.S.; GARZÓN, L.M.; SALUZZO, C.R.; TOLABÍN, E.; MADREGAL, S.O.; LOZANO, A.R.; VITURRO, C.I. (2014) Degradación de bolsas de polietileno medida por cambios en las propiedades mecánicas. In: BEJARANO, I y otros (Ed); *Interdisciplinariedad, multidisciplinariedad y/o trnsdisciplinariedad: en la búsqueda de respuestas desde las experiencias de investigación*, UCSE-DASS Editores, San Salvador de Jujuy, p.81-89.
- [11] ALONSO, M.S.; ESCALIER, V.I.; MADREGAL, S.O.; ÁVALOS, N.R.; PÉREZ BARRANCO, G.S.; GARZÓN, L.M.(2017) Degradación de polietileno convencional por tratamiento con radiación ultravioleta y calor. *Investigaciones en Facultades de Ingeniería del NOA*, San Fernando del Valle de Catamarca, n.3, p. 348-352
- [12] QUIROZ, F.; CADENA, F.; SINCHE, L.; CHANGO, I.; ALDÁS, M. (2009) Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables. *Revista Politécnica*, Quito, n 30, p.179-191.
- [13] YASHCHUK, O.; PORTILLO, F.S.; HERMIDA, E.B. (2012). Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives. *Procedia Materials Science*, v. 1, n.1, p.439-445.
- [14] IRAM (1989) Plásticos: ensayos de tracción, *Norma 13316*, Buenos Aires.
- [15] ASTM.(2002) Standard Test Method for Tensile properties of Thin Plastic Sheeting. *Norma D882*. West Conshohocken.
- [16] ASTM.(2003). Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. *Norma D638*. West Conshohocken.