



**INSTITUTO
SABATO**

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA
COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

MAESTRIA
en CIENCIA Y TECNOLOGIA
de MATERIALES

MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS OXO-DEGRADABLES

Florencia S. Portillo

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Mecanismos de Degradación de Polímeros Oxo-
degradables (*)**

Por Lic. Florencia Soledad Portillo

Director

Dra. Elida B. Hermida,

Dra. Oxana Yashchuk

(*) Tesis para optar al título de *Magíster en Ciencias y Tecnología de Materiales*

República Argentina

2013

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Agradecimientos

*En primer lugar doy gracias a mis padres, **Jorge y Lidia**, quienes me inspiraron siempre a afrontar nuevos desafíos y aspirar a la auto-superación. A mi hermanita, **Paula**, por la complicidad que nos une, su apoyo y comprensión.*

*A la Universidad Nacional de San Martín, la Comisión Nacional de Energía Atómica y el Instituto Jorge Sabato por la calidad en la enseñanza y la oportunidad brindada; a sus autoridades, la **Dra. Ana María Monti**, el **Dr. Ricardo Carranza** y el **Dr. Manuel Iribarren** por su entrega para llevar adelante esta prestigiosa institución y a cada uno de los profesores de la Maestría por los conocimientos impartidos.*

*Agradezco especialmente a mis directoras, **Élida y Oxana**, por permitirme realizar este trabajo de tesis, por compartir sus conocimientos y experiencia con total generosidad, por cada una de sus acertadas observaciones y contribuciones.*

A quienes colaboraron en la realización de este trabajo:

*El **Dr. Pedro Morando** del grupo de coloides y sólidos inorgánicos, Gerencia de Química por poner a nuestra disposición el equipo de FT-IR y brindarme su colaboración en el tratamiento de los datos.*

*La **Dra. Mariana Rosenbusch** del grupo de materiales estructurados, Gerencia Química y a **Adriana Domínguez** de la División de microscopía electrónica, Gerencia de Materiales, por su colaboración en la obtención de imágenes de SEM y su interpretación.*

*La **Lic. Luciana Cerchietti** del laboratorio de fluorescencia de rayos X, Gerencia de Química, por su contribución en la determinación de metales por FRX.*

*Al **Dr. Rafael García** y al **Dr. Carlos Domínguez** del Laboratorio de tecnología de polímeros de la Universidad Rey Juan Carlos de España, por su cooperación para la determinación de los pesos moleculares por GPC.*

Con mucho aprecio a mis compañeros y amigos de la Maestría que hicieron muy grato mi paso por el Instituto: Luján, Fabián, Gabriela, Edgar, los dos Carlitos, Nicolás y Zaira.

*A mi compañero a lo largo de esta etapa, por su paciencia e insistencia. Gracias **Rodrigo**.*

*Al Mis compañeros de grupo **Sara, Ignacio y Claudio** por hacer de este trabajo una experiencia tan amena.*

Resumen

La reciente aparición en el mercado argentino de aditivos oxo-degradables ha motivado el estudio del efecto de los factores abióticos (temperatura y radiación ultravioleta) y bióticos (degradación aeróbica en compost) sobre la estructura y el comportamiento mecánico de películas de polietileno (PE) y de polietileno oxo-degradables (PE+AD).

Tanto el estudio de la deformación a rotura, como el índice de carbonilo dan cuenta de que ambos materiales se degradan al ser sometidos a radiación UV y que el aditivo ejerce un rol benéfico en la degradación y consecuente decaimiento del peso molecular.

Se observó que para una misma dosis, el material más deteriorado es el expuesto a menor irradiancia, destacando la importancia del tiempo de degradación UV. Se determinó para cada material un tiempo característico que, a una dada irradiancia, da cuenta de la dosis crítica, D_C , para la cual se produce un decaimiento abrupto de la deformación a rotura. Además se observa que esta D_C disminuye apreciablemente al aumentar la temperatura del ensayo de foto-degradación.

En la degradación térmica el PE sin aditivo es más susceptible a la degradación que el PE+AD, que se degrada en forma apreciable sólo para la condición más severa.

Los ensayos de degradación en compost mostraron inicialmente una mayor producción de CO_2 para el PE+AD, tanto el previamente degradado como el sin tratar. Asimismo se destaca que 2 muestras de PE+AD con claras diferencias en su nivel de degradación abiótica alcanzaran el mismo nivel de degradación biótica del 20%. Se observa que si bien el aditivo favoreció la degradación abiótica, esta disminución del peso molecular no es suficiente para alcanzar el máximo nivel de degradación biótica en compost establecido en las normas internacionales de biodegradación.

Palabras Clave: Polietileno, oxo-degradable, degradación biótica, degradación UV, termo-degradación.

Abstract

The recent introduction of oxo-degradable additive in the Argentinean market has motivated the study of the effect of abiotic (temperature and UV radiation) and biotic (aerobic degradation in compost) degradation on the structure and mechanical behavior of films of polyethylene (PE) and oxo-degradable polyethylene (PE + AD).

The strain to failure and the carbonyl index of degraded PE and PE+AD samples depends on the UV irradiation dose. Furthermore, the additive plays a beneficial role in the degradation and subsequent decay in molecular weight.

It was observed that, for the same dose, the most deteriorated material was the one exposed to the lowest irradiance, emphasizing the importance of the time exposure to UV radiation. A characteristic time, determined for each material, is a proportional factor between the irradiance and the critical dose, D_C , associated to a sharp decay on the failure strain. D_C decreases significantly when increasing the temperature of the photo-degradation assay.

PE is more susceptible to thermal degradation than PE+AD; the latter only degrades under thermal aging at the highest temperature.

Initially biotic degradation in compost showed an increasing production of CO_2 for both previously degraded and untreated PE+AD. It is also remarkable that two samples of PE+AD with distinct differences in their abiotic degradation level, reached the same final biotic degradation level (20%). It was observed that although the additive increased the abiotic degradation, the molecular weight reduction in compost was not enough to reach the maximum biotic degradation level according to international biodegradation standards.

Keywords: Polyethylene, oxo-degradable, biotic degradation, UV-degradation, thermo-degradation.

Índice

CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
I.1 MOTIVACIÓN	1
<i>I.1.1 Las bondades de los plásticos.....</i>	<i>1</i>
<i>I.1.2 Tratamiento de los residuos plásticos</i>	<i>1</i>
<i>I.1.3 Estabilidad en servicio vs. degradación al fin de la vida útil.....</i>	<i>3</i>
<i>I.1.4 Legislación sobre residuos plásticos en la Prov. de Buenos Aires.....</i>	<i>5</i>
I.2 OBJETIVO DEL TRABAJO	6
I.3 FUNDAMENTOS.....	6
<i>I.3.1 Estructura de las poliolefinas.....</i>	<i>6</i>
<i>I.3.2 Envejecimiento ambiental.....</i>	<i>8</i>
<i>I.3.3 Mecanismos de degradación</i>	<i>9</i>
I.4 REFERENCIAS	17
CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	20
II.1 MATERIALES.....	20
<i>II.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)</i>	<i>20</i>
II.2 PROCESOS DE DEGRADACIÓN AMBIENTAL.....	20
<i>II.2.1 Térmica</i>	<i>21</i>
<i>II.2.2 Por radiación ultravioleta.....</i>	<i>21</i>
<i>II.2.3 Degradación biótica.....</i>	<i>24</i>
II.3 EVALUACIÓN DEL GRADO DE DEGRADACIÓN	25
<i>II.3.1 FT-IR.....</i>	<i>25</i>
<i>II.3.2 Ensayos mecánicos.....</i>	<i>26</i>
<i>II.3.3 Cromatografía por permeación en geles (GPC)</i>	<i>28</i>
<i>II.3.4 Microscopía electrónica de barrido.....</i>	<i>28</i>
II.4 REFERENCIAS.....	29
CAPÍTULO III RESULTADOS	30
III.1 ENSAYOS MECÁNICOS.....	30
III.2 FTIR.....	35
III.3 CROMATOGRFÍA POR PERMEACIÓN EN GELES (GPC)	41
III.4 DEGRADACIÓN BIÓTICA	44
III.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	45
III.6 FLUORESCENCIA DE RAYOS X (FRX).....	48
CAPÍTULO IV DISCUSIÓN	50
IV.1 DEGRADACIÓN POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA.....	50
IV.2 DEGRADACIÓN TÉRMICA.....	55
IV.3 DEGRADACIÓN BIÓTICA	56
IV.4 REFERENCIAS	58

CAPÍTULO V CONCLUSIÓN	59
APÉNDICE	62
PROCESAMIENTO DE ESPECTROS DE FTIR	62
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	63

Capítulo I Introducción

I.1 Motivación

I.1.1 Las bondades de los plásticos

Los plásticos son materiales muy versátiles que permiten variados usos debido a propiedades tales como flexibilidad, dureza, ligereza; también son excelentes como barrera ante la permeación de gases, presentan variadas propiedades mecánicas y físicas, buenas propiedades ópticas (transparencia) y facilidad de fabricación y moldeo de piezas complejas. Su incremento en diversas aplicaciones (como en envases, productos medicinales y elementos descartables, componentes de automóviles, prendas de vestir, juguetes, etc.) se ha convertido en un tema de vital importancia en cuanto a su impacto en el ambiente [1]. En primer lugar debemos considerar que estos materiales son producidos a partir de petróleo, gas natural y carbón; pese a tratarse de productos secundarios, su origen sigue dependiendo de fuentes naturales no renovables como son los combustibles fósiles. En segundo lugar, algunos plásticos como las poliolefinas son materiales inertes que, si bien no representan riesgo de ecotoxicidad, la acumulación de sus residuos genera grandes inconvenientes [2].

I.1.2 Tratamiento de los residuos plásticos

Es preocupante la disposición final de los residuos plásticos, que presentan tiempos de degradación muy extensos y cuyo volumen de generación ha aumentado de forma alarmante en los últimos años (en Estados Unidos la generación de residuos sólidos plásticos aumentó en un 1500% en 30 años) [3]. Del total de residuos sólidos urbanos generados en el mundo se estima que el 12,5% corresponde a plásticos (Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente PNUMA-2002), aproximadamente 25 millones de toneladas por año, de los cuales se presume que alrededor del 50% corresponden a envases [4].

En nuestro país se generan anualmente más de 12.000.000 toneladas de residuos sólidos urbanos (RSU) (o un equivalente de 0,91 kg de residuos por habitante por día) de los cuales 14±4% corresponden a plásticos (Figura I.1). De los residuos generados, más de un 25% son vertidos en basurales a cielo abierto y un 30% es dispuesto con controles parciales, la mayoría de las veces insuficientes [5].



Figura I.1: Clasificación de los residuos sólidos urbanos de la República Argentina (2004) [5].

Aun en la disposición final en rellenos sanitarios controlados, el tratamiento de los residuos debe llevarse a cabo teniendo en cuenta las medidas necesarias para evitar la contaminación tanto de napas subterráneas por los lixiviados, como de la atmósfera por los gases generados (principalmente CH₄, gas de efecto invernadero), a la vez que evitar la formación de plagas (roedores, insectos, etc.). En general, las medidas de barreras tomadas para prevenir estos problemas ambientales y de salubridad no son totalmente efectivas, y este mecanismo de disposición final resulta ser altamente nocivo. Asimismo la **acumulación, compactación y entierro** de los residuos no constituye una solución al problema de los RSU, dado que la generación de basura sigue en aumento, haciendo necesaria la creación de nuevos rellenos sanitarios [6]. Además, en este tipo de rellenos sanitarios, la compactación y el entierro de los residuos generan condiciones (falta de agua y oxígeno donde proliferen las bacterias, falta de radiación UV y de temperatura, etc.) donde la degradación, incluso de materia orgánica (biodegradación), se ve altamente dificultada [5].

Otra solución planteada para disminuir el volumen de residuos es su **incineración**, e incluso aprovechar el proceso de combustión para generar energía eléctrica. Sin embargo es importante considerar que la incineración de los RSU aporta gases de efecto invernadero a la atmósfera (responsables del calentamiento global) y es fuente inexorable de dioxinas y furanos, sustancias tóxicas con propiedades cancerígenas y teratogénicas, además de la presencia de metales pesados en las cenizas volantes. Si bien todos estos problemas pueden resolverse mediante la aplicación de tecnologías de control de la contaminación [7], estudios en China dan muestra de los problemas de contaminación que puede acarrear la incineración de RSU si no se aplican

los controles adecuados [8,9]. Por lo tanto esta metodología para el tratamiento de los RSU debe ser tratada con mucho cuidado y evaluada minuciosamente antes de ser empleada.

Un recurso posible para tratar esta problemática es el **reciclado**, proceso que, por lo general, incluye trituración o granulación de los residuos plásticos, fusión y formación de pellets. Otra opción con gran potencial es el reciclaje de materias primas, que incluye una variedad de procesos como la pirólisis, la depolimerización catalítica, y la gasificación, para transformar estos residuos en hidrocarburos, para su uso en la preparación de polímeros reciclados, productos químicos o combustibles refinados. Sin embargo, cualquier tipo de reciclado implica previamente la separación de residuos y su acondicionamiento; esta etapa conlleva altos costos, o una población educada para la separación en origen, que en muchos países aún resulta difícil de implementar [10].

I.1.3 Estabilidad en servicio vs. degradación al fin de la vida útil

En este contexto desde los años '70 surgieron nuevas investigaciones en el desarrollo de plásticos más amigables con el ambiente. Por un lado se han buscado materiales más susceptibles a la degradación¹ a través de diversos medios, ya sea por absorción de radiación solar ultravioleta (UV) y reacción fotolítica, foto-oxidativa, y termo-oxidativa que se traducen en la degradación de estos materiales. La degradación abiótica de los plásticos es una solución para la "contaminación visual", sin embargo esto puede generar inconvenientes a mediano y largo plazo por la liberación de micro-fragmentos de polímero al ambiente.

Por otro lado, se ha considerado el empleo de materiales biodegradables² para reemplazar a los materiales plásticos tradicionales ya que ofrecen una ruta más eficiente y atractiva para la gestión de los residuos, donde por acción de los microorganismos, los productos resultantes en medio aeróbico son CO₂, H₂O y biomasa. Dentro de los polímeros biodegradables encontramos los biopolímeros tales como el almidón y la

¹ Degradación. Transformación irreversible del material o producto polimérico por medio de la ruptura de las macromoléculas, disminuyendo su masa molar y modificando sus propiedades iniciales.[11]

² Biodegradación: Degradación causada por la actividad biológica mediada por acción enzimática. [11]

celulosa, que además de ser biodegradables, provienen de fuentes naturales, por procesos ecológicamente inocuos y de bajos costos. Sin embargo el contenido de agua en el almidón influye en su estabilidad, por otro lado, la celulosa no puede ser sometida a tratamiento térmico, ya que se degrada a temperatura menor que la de fusión; ciertas modificaciones químicas pueden mejorar la termoplaticidad de estos materiales, pero la biodegradabilidad disminuye. Otra alternativa son los polímeros sintéticos biodegradables hidrofóbicos que están disponibles desde la década del '90, por ejemplo el poliácido láctico (PLA) o la policaprolactona (PCL). Pero al tratarse de productos de mayor valor, no fueron del todo exitosos en el empleo como materias primas para productos de uso masivo (*commodities*) [12].

Se planteó entonces la cuestión de cómo acelerar la degradación abiótica de las poliolefinas de forma que, además de disminuir el peso molecular, se generasen grupos polares y un consecuente aumento de la hidrofiliidad hasta volverlas susceptibles al ataque de microorganismos, reduciendo la acumulación de los microfragmentos. Para dar respuesta a esta problemática, en los años '80 surgieron nuevas alternativas que permitían emplear los plásticos derivados del petróleo (principalmente poliolefinas), favoreciendo su degradación en ciertas condiciones ambientales, mediante el agregado de aditivos pro-degradantes.

Sin embargo, favorecer la degradación de estos plásticos bajo condiciones ambientales se contrapone con la estabilidad que deben tener los productos plásticos para cumplir las funciones para las cuales fueron diseñados. De estos requerimientos surge la necesidad de agregar aditivos antioxidantes y estabilizantes, que en muchos casos prolongan la vida útil de estos materiales mucho más allá de su período de utilización [13].

Los materiales o productos plásticos óptimos parecerían ser, entonces, aquellos caracterizados por una degradación programada que puedan cumplir las funciones para las que fueron diseñados y que, una vez descartados, se degraden en el menor tiempo posible y sin producir ningún desecho tóxico. Para el control de la vida de los plásticos es requisito fundamental la comprensión de los mecanismos de degradación y la influencia que ejercen los aditivos en estos mecanismos bajo diferentes condiciones [2,3,13].

I.1.4 Legislación sobre residuos plásticos en la Prov. de Buenos Aires

Como ya se expuso, la generación de residuos sólidos es un conflicto en todas las ciudades del mundo. Particularmente este trabajo tiene origen en esta problemática en la provincia de Buenos Aires, donde se generan más de 4 millones de toneladas/año de residuos sólidos urbanos (RSU) de los cuales el 17% corresponden a residuos plásticos [5]. Para disminuir el impacto de éstos en el ambiente, en septiembre del 2008 se sancionó ley 13.868 de la Provincia de Buenos Aires (en vigencia desde octubre del 2009). Esta normativa prohíbe el empleo de bolsas de polietileno en supermercados, almacenes y comercios en general, y promueve que dichas bolsas sean remplazadas por las fabricadas con materiales degradables, de forma de disminuir su impacto ambiental [14]. En virtud de esta legislación, las bolsas tradicionales de polietileno fueron sustituidas por bolsas elaborados con polietileno (PE) y rotuladas como *oxo-biodegradable*, *oxo-degradable* u *oxi-degradables*. Esta cualidad surge de la incorporación de aditivos especiales a resinas de PE estándares, a fin de acelerar la degradación de los productos. La primera etapa de degradación puede ser iniciada por mecanismos abióticos como la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, calor o tensión mecánica que promueven el proceso de oxidación. La hipótesis es que en esta etapa se produce una rotura de las cadenas moleculares tal que permitiría alcanzar un peso molecular suficientemente bajo como para tornarlas susceptibles a la biodegradación debido a la acción de los microorganismos del ecosistema donde se ha depositado el material plástico (mecanismo biótico).

Aunque esta tecnología y sus productos no son nuevos, desde su aparición en el mercado han surgido muchas dudas con respecto a si son verdaderamente biodegradables ya que no satisfacen, por ejemplo, las normas internacionales de biodegradación en compost³ (EN 13432, EN 14855, D5338-98). Asimismo existen dudas respecto a la eventual toxicidad de los residuos que quedan luego de la degradación provocada por potencial toxicidad de los aditivos.

Cabe señalar que, una desventaja de los polímeros oxo-degradables es que afectan negativamente el reciclado mecánico porque la presencia de aditivos oxo-degradables condiciona la vida útil de los productos reciclados. Por lo tanto, es

³ Compostable: Cualidad de un producto polimérico o componente de un producto polimérico con propiedades que permiten su compostaje. [11]

necesaria una profusa investigación para que este tipo de producto se inserte en el mercado de forma segura.

1.2 Objetivo del trabajo

En base a la problemática de gestión de residuos plásticos, el presente trabajo tiene por objeto determinar qué propiedades mecánicas y estructurales son las más adecuadas para caracterizar la degradación del polietileno —el termoplástico más empleado para bolsas de supermercado— con aditivo oxo-degradable, establecer qué parámetros controlan la cinética de degradación abiótica y evaluar la susceptibilidad a la degradación biótica, una vez sometido a procesos de degradación abiótica. Se estudiará la degradación por efecto de la temperatura y la radiación UV, el efecto de estos factores abióticos sobre la estructura y comportamiento mecánico de películas de polietileno sin y con aditivo pro-degradante y su posterior degradación en compost.

1.3 Fundamentos

1.3.1 Estructura de las poliolefinas

Los polímeros sintéticos pueden obtenerse por procesos de polimerización, ya sea por crecimiento en cadena⁴ o crecimiento en etapas⁵ de moléculas pequeñas llamadas monómeros. Es requisito básico que cada una de estas unidades sea capaz de formar dos (o más) enlaces con otras moléculas de monómero, es decir, debe ser bifuncional (o polifuncional).

Las poliolefinas constituyen el grupo de polímeros más simples y comercialmente son los plásticos más abundantes. Las diferentes poliolefinas se sintetizan a partir de grupos vinilos funcionalizados ($\text{CH}_2=\text{CHR}$), por polimerización de crecimiento en cadena a través de reacciones de radicales libres, catiónicas o aniónicas,

⁴ Polimerización por crecimiento en cadena o polimerización por adición: los monómeros pasan a formar parte de la cadena de uno en uno. Primero se forman dímeros, después trímeros, a continuación tetrameros, etc. Se requiere un iniciador y los monómeros se van incorporando a la cadena en la zona terminal. [16]

⁵ Polimerización por crecimiento en etapas: es posible que un oligómero reaccione con otros (por ejemplo un dímero con un trímero) de forma que la cadena se incrementa en más de un monómero. En la polimerización por crecimiento en etapas, las cadenas en crecimiento pueden reaccionar entre sí para formar cadenas aún más largas. Esto es aplicable a cadenas de todos los tamaños. [16]

dependiendo de la funcionalización del monómero vinílico. Dentro de estos polímeros encontramos al polietileno derivado de la polimerización del eteno cuya unidad repetitiva es $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$. El empleo de diferentes catalizadores en los procesos de polimerización dan lugar a diferentes tipos de polietileno, con diferentes propiedades. Principalmente podemos clasificar 2 tipos de polietileno: polietileno de baja densidad (low density polyethylene LDPE) correspondiente a cadenas más ramificadas y, polietileno de alta densidad (high density polyethylene HDPE) correspondiente a cadenas con escasas ramificaciones [15].

El polietileno, lineal o ramificado es un termoplástico, esto es, puede fundirse al ser sometido a temperatura. En estado fundido las cadenas individuales pueden deslizarse unas sobre otras permitiendo el moldeo de diferentes piezas. Al solidificar el polietileno presenta un grado de cristalinidad que depende de la estructura de las macromoléculas; así el HDPE presenta mayor porcentaje de cristalinidad (más del 90%) dado que sus cadenas son menos ramificadas que el LDPE (50%-60% de cristalinidad). El grado de cristalinidad de un polímero afecta su dureza y durabilidad [16].

La composición química de los polímeros juega un papel muy importante en su resistencia a la degradación. En las poliolefinas la presencia de largas cadenas de carbono, altamente hidrofobicas, hace que no sean susceptibles a la degradación, ya sea por hidrólisis o por acción de microorganismos y sus exoenzimas. Esencialmente, el polietileno, presenta enlaces no polares de tipo C-C y C-H, por lo que no proveen centros nucleofílicos o electrofílicos por donde reaccionar ya sea con moléculas de agua como de oxígeno, así su reactividad se limita únicamente a reacciones radicalarias. Las zonas más reactivas están dadas por la presencia de defectos en la estructura, tales como carbonos terciarios, dobles enlaces o grupos oxigenados. La incorporación de tales heterogrupos vuelve lábiles a los enlaces y propensos a la degradación. La presencia de heteroátomos (en general oxígeno) en la cadena del polímero afecta a la fuerza del enlace C-H vecino y promueve la formación de carbaniones⁶ en presencia de bases. Las insaturaciones son susceptibles a la oxidación; también se observa que las regiones amorfas son más propensas a la oxidación térmica, en comparación con áreas cristalinas, debido a su alta permeabilidad al oxígeno molecular [2].

⁶ Carbanión: Carbono aniónico o sustancia que contiene un átomo de carbono trivalente, cargado negativamente (R_3C^-) [16]

I.3.2 Envejecimiento ambiental

El envejecimiento ambiental de los materiales y productos plásticos es una consecuencia de la exposición a la luz del sol o a temperaturas altas.

La radiación solar, en particular la de alta energía (radiación ultravioleta (UV)), puede dañar los materiales orgánicos dependiendo del nivel de exposición y el tiempo. Normalmente, la radiación solar UV-cercana (290-400 nm), con suficiente energía para romper los enlaces C-C, afecta la vida útil de los materiales poliméricos en aplicaciones al aire libre, y por ende, determina la necesidad de utilizar foto-estabilizadores. La longitud de onda más perjudicial para un plástico específico depende de los enlaces presentes, por lo tanto la degradación máxima se produce en diferentes longitudes de onda; por ejemplo, para el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) el máximo de la degradación aparece alrededor de 300 nm y 370 nm, respectivamente [1].

El foto-envejecimiento de los materiales puede producir desde decoloración a pérdida de la integridad mecánica debido al cambio en el peso molecular promedio y su distribución. En particular, las películas de polietileno expuestas a la radiación UV solar pierden fácilmente su ductilidad y resistencia a la tracción debido a la disminución de su peso molecular medio.

Similares efectos se observan cuando los materiales plásticos se exponen a ambientes con altas temperaturas por períodos prolongados de tiempo. La radiación solar visible de onda corta y ultravioleta inician los procesos de degradación, mientras que la velocidad de la reacción química aumenta exponencialmente con la temperatura.

Se han desarrollado varios equipos con el fin de estudiar los procesos de envejecimiento en el laboratorio en plazos razonables, lo que comúnmente se denomina, envejecimiento acelerado.

A la hora de realizar ensayos de envejecimiento acelerado es de suma importancia no someter las muestras a condiciones que pueden iniciar procesos que no se produzcan durante la exposición al clima real. Por ejemplo, las muestras no deben ser irradiadas con radiación ultravioleta de mayor energía que la radiación solar, de lo contrario los enlaces químicos de las muestras puede romperse en el ensayo, mientras que este proceso nunca ocurriría en el envejecimiento natural, llegándose a conclusiones erróneas. Similares cuidados deben tenerse con el envejecimiento térmico; uno puede querer aplicar la temperatura más alta posible con el fin de obtener el factor de

aceleración más alto, pero la temperatura debe mantenerse por debajo de un nivel crítico donde las reacciones que ocurran sean análogas a las que puedan producirse en el ambiente que se desea simular. En general, para las pruebas de envejecimiento acelerado por radiación UV de la mayoría de los materiales poliméricos se elige una temperatura entre 60°C y 70°C [1,17].

I.3.3 Mecanismos de degradación

El estudio de los mecanismos de degradación de poliolefinas surgió a partir de la necesidad de incorporar a las resinas aditivos que prolonguen su vida útil, por ejemplo al ser sometidos a temperatura en los procesos de moldeo o para aumentar su resistencia a la radiación UV para usos a la intemperie.

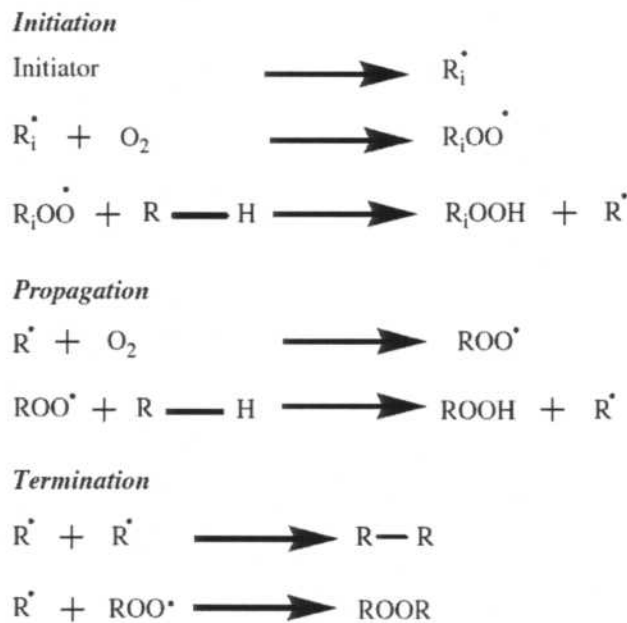
Cuando hablamos de degradación de polímeros nos referimos a cambios tales como las características mecánicas, ópticas o eléctricas, a la formación de grietas, fisuras, erosión, decoloración y la separación de fases, debidos a reacciones químicas, físicas o biológicas que resulta en escisiones de cadenas y posteriores transformaciones químicas. Entre los mecanismos que producen esta degradación se destacan la foto-degradación oxidativa, la degradación térmica y la biodegradación.

I.3.3.1 Foto-degradación oxidativa

Durante la foto-oxidación, la escisión de la cadena se produce predominantemente en los enlaces más débiles, cuya energía suficientemente baja, los vuelve susceptibles ante la radiación UV (por ejemplo C-H tiene energía de enlace de 420 kJ/mol y C-C tiene energía de enlace de 375 kJ/mol)[1]. Esto conduce a la formación de radicales libres.

La escisión puede producirse no sólo debido a su exposición a radiación UV, sino también debido al calor, la radiación ionizante y los esfuerzos mecánicos. Los radicales que se generan pueden reaccionar adicionalmente con el oxígeno atmosférico y desencadenar la oxidación del polímero. Esta reacción continúa en forma escalonada para producir carbonilos, aldehídos, ácidos y perácidos. El grupo carbonilo, si se expone de nuevo a los rayos UV, puede seguir reacciones Norrish tipo I y/o Norrish tipo II para generar doble enlace terminal o grupo éster [18].

La foto-degradación oxidativa comprende varios pasos tal como se muestra en la Figura I.2.



Scheme 1.

Figura I.2: Mecanismo de degradación radicalaria en cadena de poliolefinas [1].

Iniciación

A continuación se describen varios de los procesos que permiten la formación de radicales y consecuente iniciación de la reacción de cadena. La fotólisis directa de los enlaces C-C y C-H ocurre cuando la energía de la radiación es suficiente para disociar el enlace C-C (375 kJ/mol) o el enlace C-H (420 kJ/mol). Estas energías son equivalentes a radiación UV de 320 nm y 290 nm. Por lo tanto, la fotólisis directa de los enlaces C-C y C-H es posible y el radical formado en estas reacciones se vuelve una fuente inicial de radicales (Figura I.3).

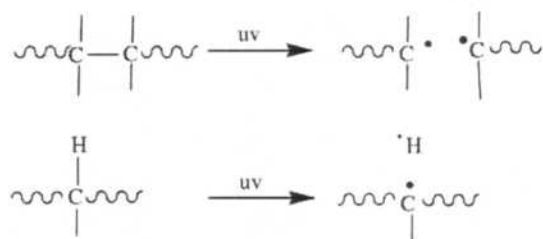


Figura I.3: Iniciación por fotólisis directa de enlaces C-C y C-H[1].

Muchos polímeros comerciales contienen compuestos metálicos como impurezas o aditivos deliberadamente incorporados (por ejemplo pigmentos como TiO_2), que actúan como catalizadores para generar radicales de iniciación tanto por efecto de la radiación UV, como de la temperatura. La foto-sensibilización implica la formación de especies altamente reactivas como el oxígeno atómico, $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$ y $\text{O}_2\cdot$ [18].

Otra fuente de iniciación son los grupos carbonilo formados por la oxidación suave durante la síntesis o procesamiento del polietileno. Estos actúan como cromóforos convirtiéndose en fuentes de radicales de iniciación. Los grupos carbonilo cromóforos absorben radiación UV-cercana y, posteriormente siguen reacciones Norrish Tipo I, Norrish Tipo II y abstracción de átomos de H (Figura I.4).

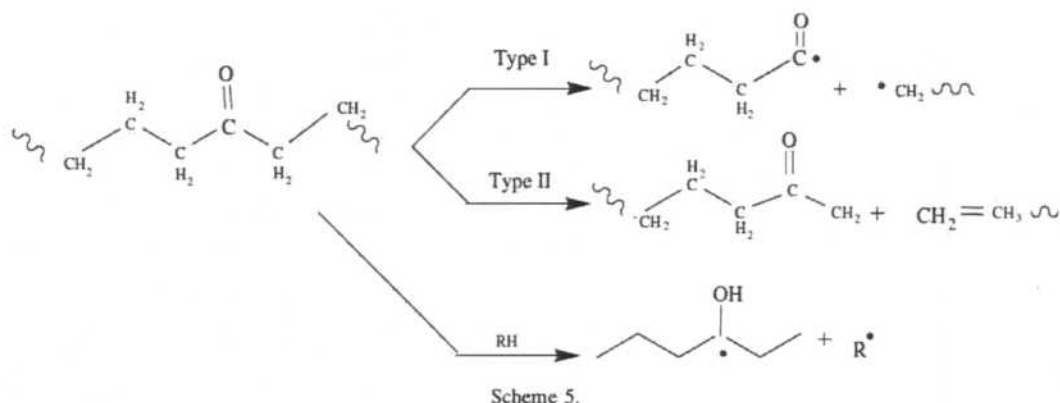


Figura I.4: Iniciación por acción de grupos cromóforos (carbonilo) [1]

Los peróxidos y los dobles enlaces son fuentes de inicio de radicales. En efecto, en la mayoría de los polímeros la oxidación se produce debido a la presencia de enlaces O-O débiles en los hidroperóxidos R-C-OOH , dando lugar a la formación de radicales hidroxilo y R-alcoxilo. Estos sustraen H de la matriz polimérica generando alcohol, agua y nuevos radicales R-alquílicos que pueden formar parte de diversos ciclos de reacciones de iniciación. En el caso de polímeros no saturados, la luz genera oxígeno singlete $^1\text{O}_2$ capaz de reaccionar con el doble enlace comenzando la oxidación de la cadena (Figura I.5).

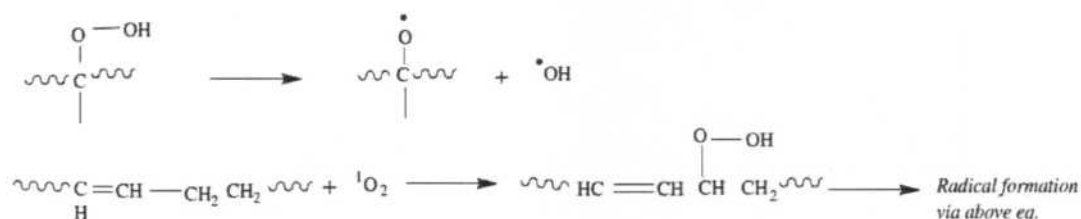


Figura I.5: Iniciación por fotólisis de peróxidos y dobles enlaces [1].

Propagación

Las reacciones de propagación de auto-oxidación son comunes para todos los polímeros de cadenas carbonadas. Estas reacciones conducen a la formación de grupos hidroperóxidos. Si bien estas reacciones no conducen directamente al clivaje de la molécula, aportan los intermediarios claves para reacciones posteriores, como se muestra en la Figura I.6. Los grupos hidroperóxido producen la degradación del polímero a través de la división del enlace O-O seguido de β -escisión.

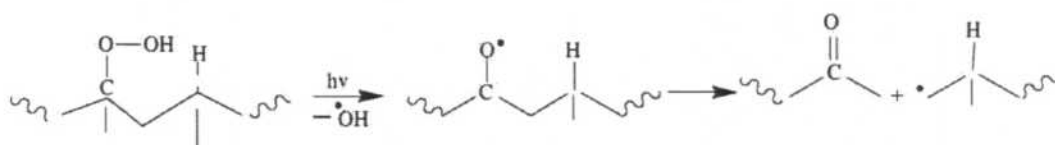


Figura I.6: Clivaje de enlaces por división de enlaces O-O y posterior β -escisión [1].

La ruptura de las cadenas poliméricas por foto-oxidación ocurre predominantemente por reacciones Norrish Tipo I y II, a través β -escisiones a los grupos cromóforos (carbonilo). En los polímeros semicristalinos, esta escisión se produce en los dominios amorfos. El proceso de escisión genera dos extremos de la cadena que son libres de reestructuración, y con frecuencia puede llevar a un incremento de la cristalinidad a medida que avanza la degradación oxidativa.

La descomposición de los hidroperóxidos conduce a la formación de diversos productos de foto-degradación como ácidos carboxílicos, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, etc. En la figura I.7 se sugiere cierta correlación en la formación de varios de estos productos y la concentración de hidroxiperóxidos como precursores de la oxidación. Sin embargo, Tidjani y colaboradores [19] encontraron que estas relaciones no se mantienen y dependen fuertemente del tipo de radiación a la que se somete la

degradación térmica de los polímeros ocurre a través de la degradación al azar de la cadena (reacción de depolimerización); este proceso se inicia generalmente en las imperfecciones de la estructura a partir de un enlace débil. Las poliolefinas son sensibles a la oxidación térmica debido a las impurezas generadas durante su fabricación a altas temperaturas. Las complejas reacciones que ocurren en la degradación térmica de los polímeros dependen de varios factores como la velocidad de calentamiento, presión, medio de reacción, etc. [1].

I.3.3.3 Degradación Biótica

Las poliolefinas son altamente resistentes al ataque microbiano, debido al carácter hidrofóbico, el alto peso molecular y la ausencia de grupos funcionales activos. Aunque algunos autores afirman que para que ocurra la biodegradación el polímero debe sufrir primero suficiente degradación abiótica para que disminuya su peso molecular y aumente su hidrofiliidad [20,21], aún no está probado que la biodegradación tenga lugar en forma completa, ni en plazos de tiempos razonables.

En condiciones naturales, la degradación de los plásticos es un proceso lento (ralentado por el agregado de antioxidantes) y ocurre en función de varios factores ambientales tales como la temperatura, la humedad del aire y la humedad en el polímero, el pH del medio, la energía solar, propiedades del polímero y los factores bioquímicos.

La degradación biótica del polietileno comienza con la oxidación abiótica de la cadena carbonada. Esto conduce a la escisión de la cadena principal en el polímero, y la consecuente formación de productos de bajo peso molecular. Como resultado, el material se fragiliza, fragmenta y aumenta su superficie. También aumenta el grado de hidrofiliidad debido a la introducción de grupos carbonilo. Todos estos factores promueven la acción de los microorganismos.

Durante la asimilación microbiana, se observa la disminución de los grupos carbonilo empleados por los microorganismos como nutrientes. Los ácidos carboxílicos formados reaccionan con la coenzima A (CoA) para eliminar los dos átomos de carbono del ácido (formación de acetil-CoA). Acetil-CoA es un precursor de varios procesos metabólicos, por ejemplo en el ciclo del ácido cítrico (ciclo de Krebs) para producir dióxido de carbono y agua como productos de degradación finales.

La velocidad de degradación biótica es sensible a la población microbiana, la humedad, la temperatura y el oxígeno en el ambiente.

I.3.3.4 Aditivos pro-degradantes

Conocidos los mecanismos de degradación, se propusieron diferentes modificaciones a las poliolefinas, de forma de tener materiales más amigables con el ambiente, capaces de disminuir su peso molecular suficientemente para dar lugar a la biodegradación. Para ello se plantearon tres estrategias:

- La incorporaron de grupos carbonilos en la cadena del polietileno a través de la co-polimerización con monóxido de carbono o vinil cetonas,
- La incorporación de aditivos foto-sensibilizadores, en general metales de transición en forma de oxalatos, carbonatos, etc, y
- Finalmente se estudiaron también mezclas de polietileno y almidón. [21,22,23]

Se observó que de los tres materiales propuestos el que otorgaba los mejores resultados es el aditivado con sales de metales de transición. Los polietilenos co-polimerizados con monóxido de carbono, pese a presentar un mayor deterioro abiótico, no se degradan tan fácilmente por acción de los microorganismos, dado que no se forman ácidos carboxílicos, como sí se producen en el polietileno con foto-activadores. Asimismo, el almidón unido al polietileno no pareció influenciar la bioasimilación del polímero. La mayoría de los trabajos que concentraron la atención en el estudio de PE con aditivo pro-degradantes, buscaron establecer la influencia de diferentes metales en la cinética de degradación, así como determinar si realmente los productos de bajo peso molecular resultante de la degradación son realmente biodegradables. En muchos trabajos se observa la adhesión de bacterias y/o hongos a la superficie, sin embargo cabe preguntarse ¿es este un criterio suficiente para plantear la biodegradación? ¿O acaso esta adhesión es sólo consecuencia del aumento de la hidrofiliidad de estas películas?

Las bases de los aditivos pro-oxidantes son esteratos, carboxilatos u otros complejos orgánicos de metales de transición. Generalmente se emplean compuestos de Fe^{3+} y Mn^{2+} o Co^{2+} como iniciadores de las reacciones radicalarias. El Fe^{3+} actúa en el proceso de foto-oxidación como una fuente de radicales para la reacción de iniciación promoviendo rupturas intra-moleculares (Figura I.8), mientras que el Mn^{2+} y el Co^{2+} , que no requieren de radiación UV, catalizan la descomposición de peróxidos asociados

a la ruptura de las cadenas poliméricas por lo que pueden actuar acelerando tanto la foto-degradación como la degradación térmica (Figura I.9) [2, 7, 25]. El aditivo prooxidante y el oxígeno molecular están presentes principalmente en la región amorfa del polímero y por lo tanto la oxidación tiene lugar predominantemente allí y deja intacta la región cristalina.

La composición y proporciones de estos aditivos son los factores determinantes para controlar, en primer lugar, la degradación abiótica que dará lugar a la posterior degradación biótica de estos plásticos. Por ejemplo baja concentración de Co^{2+} combinado con Fe^{+3} actúa favoreciendo la degradación abiótica y su posterior asimilación por microorganismos, mientras que concentraciones mayores de Co^{2+} resulta tóxico para *R. rhodochrous* [19].

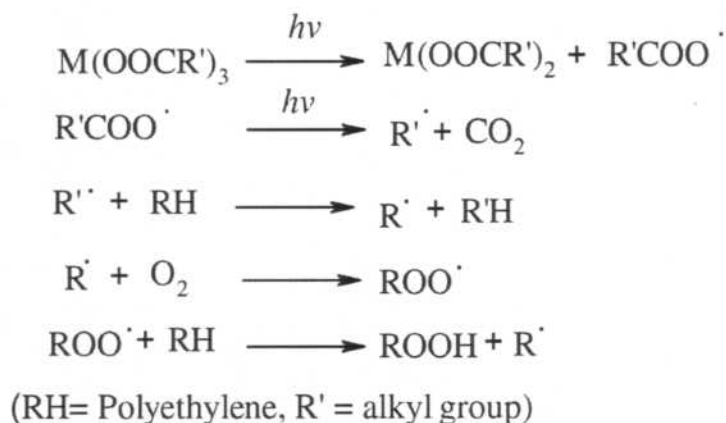


Figura I.8: Generación de radicales por ruptura intra-molecular (acción del hierro) [25].

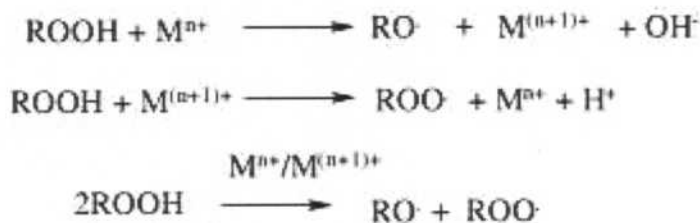


Figura I.9: Descomposición de hidroperóxidos por presencia de metales de transición (acción del cobalto y manganeso) [25].

I.4 Referencias

1. *Mechanistic implications of plastic degradation*. **Singh, B. y Sharma, N.** 2008, Polym. Deg. Stab., Vol. 93, págs. 561-584.
2. *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*. **Koutny, Marek; Lemaire, Jacques y Delort, Anne-Marie.** 2006, Chemosphere, Vol. 64, págs. 1243-1252.
3. *Green Plastics. An introduction to the new science of biodegradable plastics*. **Stevens, E.S.** USA, Princeton University Press, 2002.
4. *United States Environmental Protection Agency*. [En línea] [Citado el: 15 de Noviembre de 2011.] <http://www.epa.gov>.
5. *Evaluación ambiental sectorial - Proyecto nacional de gestión integral de residuos sólidos urbanos (BIRF)*. Secretaría de ambiente y desarrollo sustentable, Ministerio de salud y ambiente de la Nación. 2005.
6. *Greenpeace*. [En línea] [Citado el: 27 de Diciembre de 2011] <http://www.greenpeace.org>
7. *Overview of municipal waste incineration industry in west Europe (based on the German experience)*. **Hans-Ulrich Hartenstein, Marc Horvay.** 1996, Journal of Hazardous Materials, Vol. 47, págs. 19-30
8. *Curbing dioxin emissions from municipal solid waste incineration in China: Rethinking about management policies and practices*. **Hefa Cheng, Yuanan Hu.** 2010, Environmental Pollution, Vol. 158, págs. 2809-2814
9. *Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China*. **Yun Pan, Zhiming Wu, Jizhi Zhou, Jun Zhao, Xiuxiu Ruan, Jianyong Liu.** 2013, Journal of Hazardous Materials. In Press
10. *Estrucplan on line* [En Línea][Citado el: 05 de agosto de 2013] <http://www.estrucplan.com.ar>
11. **NORMA IRAM 29420. Materiales plásticos biodegradables y/o compostables. Terminología.**

12. *Characterization and characteristics of degradable polymer sacks.* **Davis, Georgina.** 2003, *Materials Characterization*, Vol. 51, págs. 147- 157
13. *Polyolefins with controlled environmental degradability.* **Wiles, David; Scott, Gerald.** 2006, *Polym. Deg. Stab.*, Vol 91, págs. 1581-1592.
14. Buenos Aires Provincia [En línea] [Citado el: 05 de agosto de 2013]
<http://www.gob.gba.gov.ar>
15. *Introduction to polymers.* **Young, R.J. y Lovell P.A.** CRC Press, 1991, USA.
16. *Química Orgánica.* John McMurry. 2006 Thomson Learning, Mexico.
17. *Factors affecting accelerated testing of polymer photostability.* **Pospisil, J.; Pilar, J.; Billingham, N.C.; Marek, A.; Horak, Z.; Nespurek, S.,** 2006, *Polym. Deg. Stab.*, Vol 91, págs. 417-422.
18. *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation.* **Khabbaz, Farideh; Albertsson, Ann-Christine; Karlsson Sigbritt.** 1999, *Polym. Deg. Stab.*, Vol 63, págs. 127-138.
19. *Comparison of Formation of Oxidation products during photo-Oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering Conditions.* **Tidjani, Adams.** 2000, *Polym. Deg. Stab.*, Vol 68, págs. 465-469.
20. *Comparison Of The Biodegradability Of Various Polyethylene Películas Containing Pro-Oxidant Additives.* Fontanella, Stéphane; Bonhomme, Sylvie; Koutny, Marek; Husarova, Lucie; Brusson, Jean-Michel; Courdavault, Jean-Paul; Pitteri, Silvio; Samuel , Guy; Pichon, Gérard; Lemaire, Jacques y Delort, Anne-Marie. 2010, *Polym. Deg. Stab.*, Vol. 95, págs. 1011-1021.
21. *Photoxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylene.* **Arnaud, R.; Dabin, P.; Lemaire, J.; Al Malaika, A.S.; Chohan, S.; Coker, M.; Scott, G.; Fauve, A. y Maaroufi, A.** 1994, *Polym. Deg. Stab.* Vol 94, págs. 211-224.
22. *A comparative study of the degradability and Recyclability of different classes of degradable Polyethylene.* **Albertsson, Ann-Christine; Huang, Samuel.** *Degradable polymers, recycling, and plastics waste management.* Marcel Dekker, Inc. 1995, USA, págs. 117-138.

23. *Effect Of Environment On The Degradation Of Starch And Pro-Oxidant Blended Polyolefins.* **Muthukumar, Thangavelu, Aravinthan, Adithan y Mukesh, Doble.** 2010, Polym. Deg. Stab., Vol. 95, págs. 1988-1993.
24. *Aerobic Biodegradation Of Calcium Carbonate Filled Polyethylene Película Containing Pro-Oxidant Additives.* **Husarova, Lucie; Machovsky, Michal; Gerych, Pavel; Houser, Josef y Koutny, Marek.** 2010, Polym. Deg. Stab., Vol. 95, págs. 1794-1799.
25. *Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE.* **Roy, P.K.; Surekha, P.; Raman, R.; Rajagopal, C.,** 2009, Polym. Deg. Stab., Vol. 94, págs. 1033–1039.

Capítulo II Desarrollo Experimental

II.1 Materiales

Para el desarrollo de este trabajo se emplearon 2 tipos de películas: de polietileno (PE), y polietileno con aditivo oxo-degradable d₂w[®] comercial (PE+AD), provistas por la empresa RES de Argentina. El espesor de ambas películas es de aproximadamente 50 μm.

II.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Para evaluar la naturaleza del aditivo oxo-degradable d₂w[®] se realizó un análisis elemental de las muestras por FRX. El análisis fue llevado a cabo en forma cualitativa en un espectrómetro de rayos X dispersivo en longitudes de onda, marca Venus 200 Panalytical. Por un lado se obtuvieron los espectros de los elementos Ca, Mg y K, cada uno de ellos en forma individual. Además se analizaron los elementos más pesados (con masa atómica superior a 45 Da) lo que permite una comparación cualitativa entre el blanco, el PE y el PE+AD.

Cabe señalar que la determinación de Ca, Mg y K se debe a la configuración del equipo empleado, cuyo detector es sensible a las longitudes de onda por encima de las características del Ca. Para los elementos más livianos las determinaciones se deben realizar para cada elemento con un cristal particular.

II.2 Procesos de degradación ambiental

El envejecimiento ambiental se simuló en el laboratorio, por un lado, para evaluar la degradación térmica y por otro, para estudiar los efectos deletéreos de la radiación ultravioleta. En ambos casos se propusieron condiciones que permitieran acelerar el tiempo de envejecimiento de los mismos mecanismos de degradación que se manifiestan en condiciones ambientales.

Por otro lado se evaluó la degradación del polietileno sin y con aditivo oxodegradable cuando se lo dispone en compost, a fin de establecer los cambios debidos a la acción microbiana de este ambiente.

II.2.1 Térmica

Un grupo de muestras de PE y PE+AD, de (90 ± 1) mm de largo por (20 ± 1) mm de ancho, se envejecieron térmicamente en estufa DALVO a $(56\pm 1)^\circ\text{C}$, $(83\pm 1)^\circ\text{C}$ y $(110\pm 1)^\circ\text{C}$. Como se vio en la introducción, la temperatura de ensayo debe ser suficientemente elevada para acelerar el proceso de degradación abiótica y poder predecir los cambios que sufrirá el material a futuro, pero lo suficientemente baja para que no ocurran procesos que no ocurrirán en las condiciones naturales. En base a ello se eligieron estas temperaturas para representar el envejecimiento tanto a temperatura ambiente como en compost donde la temperatura oscila entre 65°C y 75°C . Para evaluar la homogeneidad en la degradación de todas las muestras se midió la temperatura en diferentes puntos de la estufa y se las dispuso en el centro (región de temperatura más estable), colgadas, de forma de homogenizar la temperatura de degradación en toda la superficie de la probeta. Las muestras se extrajeron para su estudio a diferentes tiempos según la condición ensayada. Estos tratamientos se realizaron según la norma ASTM D-5510 [1].

II.2.2 Por radiación ultravioleta

La degradación por radiación UV se llevó a cabo en una cámara ambiental Q-Lab Modelo QUV (Figura II.1). Este equipo simula los efectos perjudiciales de radiación solar mediante lámparas fluorescentes UV. Cabe señalar que, aunque la radiación ultravioleta representa sólo el 5% de la luz solar que llega a la tierra, ella es la responsable de la mayor parte de la degradación solar de los materiales poliméricos expuestos a la intemperie. La radiación solar UV puede dividirse en UVA, UVB y UVC, correspondientes a radiación UV de onda larga, media y corta. De esta radiación solar llega a la tierra el 90% de la radiación UVA, el 10% de la UVB, mientras que el 100% de la radiación UVC es filtrado por la capa de ozono. Por lo tanto, nos interesa reproducir la radiación UV de onda larga (UVA) para las pruebas de degradación. Si bien la temperatura y la exposición a la radiación UV se controlan automáticamente, para cada irradiancia (potencia de radiación incidente por unidad de superficie, expresada en W/m^2) hay una temperatura mínima para la cámara ambiental. Este equipo puede producir en sólo algunos días o semanas efectos que ocurren durante meses o años de exposición al aire libre; es decir, permite acelerar procesos de envejecimiento. Sin embargo, se deben respetar ciertas condiciones experimentales para garantizar que sólo se acelera la velocidad del envejecimiento pero

que los mecanismos de degradación son los mismos que se manifiestan cuando el material envejece al aire libre.



Figura II.1: Cámara Ambiental Q-Lab modelo QUV empleada en la degradación por radiación UV

Esta cámara ambiental puede emplear diversos tipos de lámparas , según la cantidad total de radiación UV y el espectro de longitudes de onda que emite. Para nuestro trabajo empleamos lámparas UVA-340, las cuales ofrecen la mejor correlación con el daño resultante de la exposición al aire libre, ya que simulan el espectro solar entre 295 nm y 365 nm con un máximo a 340 nm (Figura II.2 y Figura II.3) [2,3].

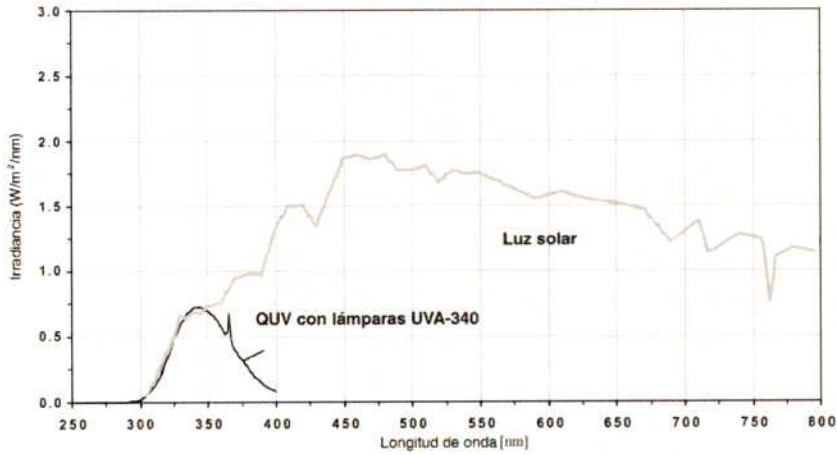


Figura II.2: Espectro de radiación solar y de radiación de la lámpara UVA-340 [2]

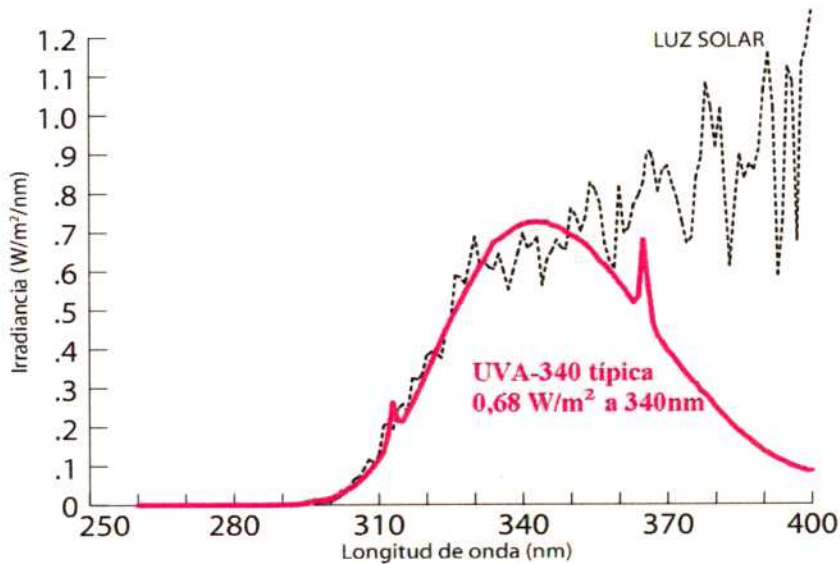


Figura II.3: Espectro de radiación solar y de radiación de la lámpara UVA-340 en la zona de radiación ultravioleta para una irradiancia de 0,68 W/m^2 [3].

Para los ensayos de envejecimiento por radiación UV y radiación UV + temperatura, las películas de ambos materiales se recortaron en tiras de (250 ± 1) mm de largo por (20 ± 1) mm de ancho que se colocaron en los soportes de la cámara ambiental, como se muestra en la Figura II.4. Éstas se ensayaron a distintas irradiancias y distintas temperaturas (Tabla II.1). Las condiciones se determinaron en base a trabajos previos [4,5,6]. Se inició con irradiación de $0,89 W/m^2$ a $50^\circ C$. En base a los resultados

obtenidos y para evaluar la influencia de la irradiancia y la temperatura, se eligieron las otras condiciones. Las muestras se extrajeron para su estudio a diferentes tiempos según las condiciones ensayadas. Los ensayos se llevaron a cabo según norma ASTM D-5208 [7].



Figura II.4: Muestras de polietileno en los porta-muestras de la cámara ambiental.

Tabla II.1: Condiciones de degradación por radiación UV empleadas.

Irradiancia [W/m ²]	0,35	0,45	0,89		1,20
Temperatura [°C]	50	50	50	70	50

II.2.3 Degradación biótica

Los ensayo de degradación aeróbica se llevaron a cabo según norma ASTM D5338 [8] sobre muestras de PE y PE+AD previamente envejecidas por radiación UV. Se seleccionaron para este ensayo las muestras expuestas a radiación UV de 0,45W/m² a 50°C durante 9 días (de las cuales se determinó el peso molecular) y 0,89W/m² y 70°C durante 96hs (muestras más degradadas). Las muestras degradadas abióticamente se colocaron en compost estabilizado de guano de ave en recipientes estáticos a una temperatura constante de (55±1) °C [9]. Como control positivo se utilizó papel de filtro cuantitativo (celulosa). En todos los recipientes se midió la producción acumulada de CO₂ respecto a la del blanco a intervalos regulares, utilizando el método de determinación discontinua por absorción del CO₂ en una solución de hidróxido de potasio y su titulación posterior con ácido clorhídrico. El porcentaje de degradación

biótica se determinó mediante la relación entre CO₂ generado a partir del material ensayado y la cantidad teórica máxima de CO₂ que puede producirse.

II.3 Evaluación del grado de degradación

El grado de degradación de las muestras tanto por efecto térmico como por radiación UV, o ambos simultáneos, se evaluó por las técnicas que se detallan a continuación.

II.3.1 FT-IR

La técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier proporciona la "huella digital" del material (Figura II.5) en cuestión, esto es, el espectro presenta picos que se asocian a la estructura de la macromolécula. Por ello resulta una técnica adecuada para explorar los cambios en los grupos funcionales producto del envejecimiento, es decir, la descomposición y formación de nuevos tipos de enlaces químicos.

En el caso de la degradación de polietileno (al igual que el resto de las poliolefinas) se generan hidroperóxidos (3200 cm⁻¹), alcoholes (3416 cm⁻¹), cetonas (1715 cm⁻¹), aldehídos (1725 cm⁻¹), ácidos carboxílicos (1710 y 1715 cm⁻¹), ésteres (1735 cm⁻¹ no cíclicos y 1785 cm⁻¹ cíclicos) y dobles enlaces (909 cm⁻¹)[10].

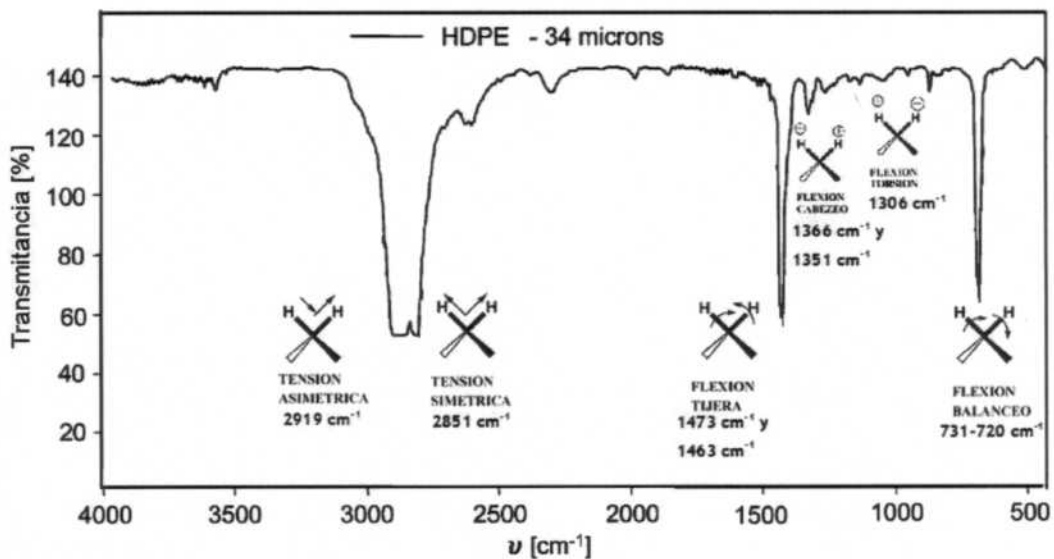


Figura II.5: Espectro de FTIR para una muestra de polietileno de alta densidad [10].

Sin embargo, varios aspectos pueden complicar la determinación de los productos de degradación mediante FTIR, ya que las señales de los picos asociados a ellos pueden estar enmascaradas por las señales de la base (por ejemplo los grupos carbonilos están en la zona de detección del agua y el CO₂), y varias reacciones químicas pueden dar lugar a compuestos con señales muy próximas y superpuestas dificultando distinguir entre ellas.

La formación de grupos carbonilo, característica de la degradación del polietileno, se evaluó por FTIR en un equipo Nicolet IR Magna 560 con una resolución de 2 cm⁻¹ y 256 scans y purga de aire seco en el rango entre 600cm⁻¹ y 4500cm⁻¹. Las muestras fueron adheridas con cinta adhesiva a los portamuestras y se obtuvo el espectro correspondiente por transmisión contra un blanco de aire. Se determinó el índice de carbonilo (IC) como el cociente entre las áreas de los picos a 1715 cm⁻¹ (correspondiente a la formación de grupos carbonilo durante la degradación) y el pico a 1460 cm⁻¹ (correspondiente a grupos metileno).

Además se realizó una deconvolución del pico de carbonilos (entre 1650cm⁻¹ y 1800cm⁻¹) con el programa Origin, para determinar la proporción de los diferentes grupos funcionales ya mencionados, y de este modo realizar un seguimiento del mecanismo de degradación. (Más detalles en el Apéndice)

II.3.2 Ensayos mecánicos

El deterioro del material por radiación UV produce la ruptura de las cadenas poliméricas; esta disminución del peso molecular se ve reflejada en una fragilización del material. El deterioro de las propiedades mecánicas del polietileno se evaluó mediante ensayos de tracción a una velocidad de cabezal de 10 mm/min a 25°C en una máquina servomecánica Instron 1122 (Figura II.6), según norma ASTM D-3826[11]. En diferentes períodos del proceso de degradación se estudiaron los siguientes parámetros característicos del comportamiento mecánico: módulo tensil (E), tensión a rotura (σ_{rot}) y deformación a rotura (ϵ_{rot}). Las probetas empleadas para estos ensayos se cortaron con la misma orientación; sus dimensiones eran de (80±1)mm de largo, (20±1)mm de ancho y (50±1)µm de espesor. Las mismas fueron sostenidas por cabezales de cartón adheridos con cinta bifaz.



Figura II.6: Ensayo de tracción en máquina sevomecanica Instron 1122. A la derecha se observa un detalle de sujeción de la probeta mediante mordazas neumáticas.

Al someter las muestras a ensayos de tracción esperamos una curva de deformación-tensión como la observada en la Figura II.6, característica de los materiales poliméricos semicristalinos, donde al comienzo se presenta un comportamiento elástico hasta alcanzar un punto de fluencia. A partir de este punto comienza un estrangulamiento de la probeta que se propaga a lo largo de toda la muestra y la deformación plástica de la misma.

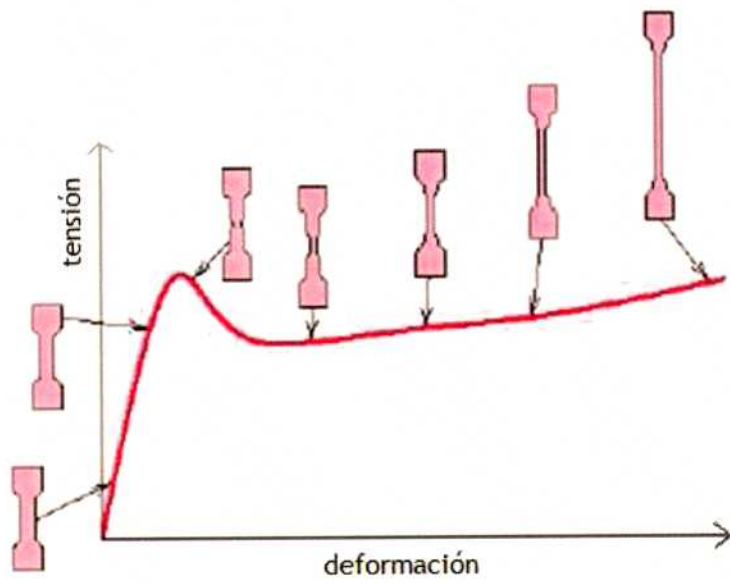


Figura II.7: Curva de deformación-tensión característica de los materiales poliméricos semicristalinos.[12]

II.3.3 Cromatografía por permeación en geles (GPC)

Esta técnica permite determinar la distribución de peso molecular de una muestra polimérica, que se disuelve en un solvente adecuado y luego se eluye a través de una columna rellena con un gel poroso. A menor peso molecular, mayor es el tiempo de retención en la columna; así mediante una calibración se puede correlacionar el tiempo de elución de la muestra con su peso molecular. Dado que el tamaño de las moléculas no es único, sino que hay una dada distribución, son varios los parámetros que se pueden determinar para caracterizar el tamaño de las moléculas que la componen: Peso Molecular Promedio en peso, M_w , Peso molecular promedio en número, M_n , y polidispersión de peso molecular M_w/M_n , que es una medida del ancho de la distribución de pesos moleculares.

Como resultado de los procesos de degradación el polietileno sufrirá una disminución del peso molecular y cambios en la dispersión, los que pudieron evaluarse mediante esta técnica.

La muestra se disolvió en 1,3,4-triclorobenceno a 160°C a una concentración 1,3 mg/ml. Se realizó la corrida en un equipo de GPC Waters Alliance 2000 equipado con un detector de índice de refracción y un viscosímetro. La temperatura del análisis fue de 145°C con fase móvil de 1,3,4-triclorobenceno a un flujo de 1,0 ml/min, el volumen de inyección fue de 150 μ l. Para realizar la separación molecular se empleó un sistema formado por 3 columnas, dos de Polymer Pigel[®] de 10 μ m Mixed B y una de 10 μ m y tamaño de poro de 10,6 nm. El sistema fue previamente calibrado utilizando patrones de poliestireno según el procedimiento de calibración universal.

II.3.4 Microscopía electrónica de barrido

El efecto de la degradación en la superficie de las películas fue observado por microscopía electrónica de barrido (SEM, scanning electron microscopy) luego de haber metalizado las muestras con oro. Se emplearon un microscopio FEI QUANTA 200 y un Philips 515. Por esta técnica se observaron muestras de PE y PE+AD sin degradar y degradadas por la radiación UV y posteriormente degradadas en compost.

II.4 Referencias

1. ASTM D 5510-01: Standard Practice for Heat Aging of Oxidatively Degradable Plastics.
2. Boletines técnicos Q-Lab LU-0822 - Luz solar, intemperismo y estabilidad a la luz.
3. Boletines técnicos Q-Lab LU-8032 - Irradiance Control in QUV.
4. *Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering.* **J.V. Gulminea, J.V.; Janissekb, P.R.; Heisec, H.M.; Akcelrud L.** 2003, Pol. Deg. Stab. Vol. 79, págs. 385-397.
5. ASTM D4587-11: Standard Practice for Fluorescent UV-Condensation Exposures of Paint and Related Coatings.
6. *Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics.* **Krzan A.; Hemjinda S.; Miertus S.; Corti A.; Chiellini E.** 2006, Pol. Deg. Stab. Vol. 91, págs. 2819-2833.
7. ASTM D-5208-09 Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics.
8. ASTM D 5338: Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures.
9. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes.* **Chiellini, E.; Corti A. y Swift, G.** 2003, Pol. Deg. Stab. Vol. 81, págs. 341-351.
10. *Polyethylene characterization by FTIR.* **J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise, L. Akcelrud.** 2002, Polymer Testing Vol.21, págs. 557-563.
11. ASTM D 3826-02: Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test.
12. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Callister, William. Ed. Reverté.1998

Capítulo III Resultados

III.1 Ensayos mecánicos

En primer lugar se estudió la degradación por radiación ultravioleta mediante ensayos de tracción. La Fig. III.1 ilustra curvas típicas de tracción de PE y PE+AD para una irradiancia de $0,89 \text{ W/m}^2$ a 50°C . La Tabla III.1 resume los resultados obtenidos para las muestras expuestas a diferentes irradiancias y temperaturas, a distintos tiempos. En cada condición de degradación se obtuvieron al menos 5 curvas, a partir de ellas se determinaron 3 parámetros: el módulo tensil (E), la deformación a rotura (ϵ_{rot}) y la tensión de rotura (σ_{rot}). Los valores informados en la tabla III.1 corresponden al promedio de al menos 3 mediciones (algunas se eliminaron al ocurrir la ruptura por algún defecto de la probeta o en la zona de sujeción). El error está calculado suponiendo una distribución t de Student con un intervalo de confianza de 95%.

Para comparar los resultados obtenidos a diferentes irradiancias, los resultados se expresan en función de la dosis, donde la dosis es la intensidad de la radiación (irradiancia) por el tiempo de exposición a la radiación.

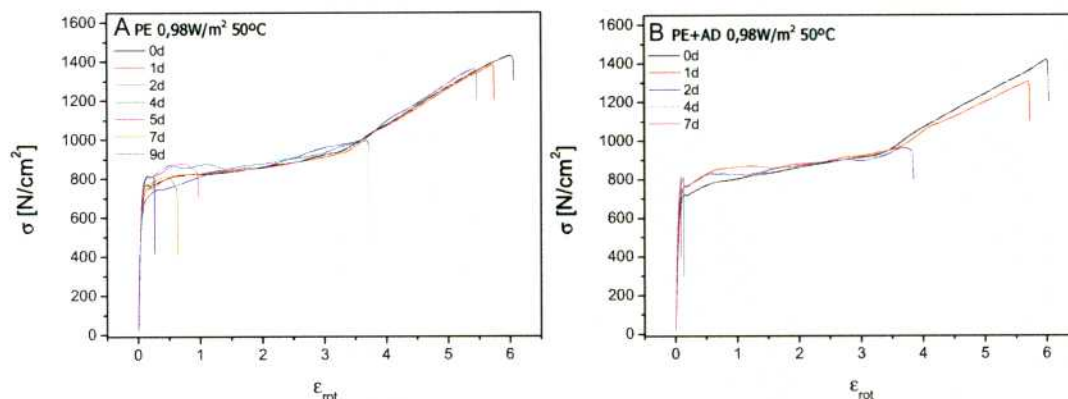


Figura III.1: Curvas de tracción, σ vs. ϵ , de las películas de PE (A) y PE+AD(B) sometidos a radiación UV de $0,98\text{W/m}^2$ a 50°C .

Tabla III.1: E , ϵ_{rot} y σ_{rot} de película de PE y PE+AD sometidos a radiación UV.

t [días]	dosis [kJ/m ²]		E [GPa]	ϵ_{rot}	σ_{rot} [MPa]		E [GPa]	ϵ_{rot}	σ_{rot} [MPa]
0	0	PE 0,35 W/m ² a 50°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE +AD 0,35 W/m ² a 50°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
3	91		0,147±0,003	5,3±0,4	16±2		0,141±0,005	4,63±0,04	13,5±0,4
6	181		0,162±0,007	0,9±0,2	9,6±0,3		0,136±0,008	4,5±0,6	11±1
9	272		0,159±0,003	0,6±0,1	9,7±0,2		0,150±0,004	0,7±0,1	9,1±0,2
12	363		0,206±0,006	0,07±0,03	10,1±0,8		0,18±0,02	0,12±0,03	10,0±0,7
15	454		0,225±0,014	0,1±0	10,9±1		0,162±0,007	0,2±0,1	9,5±0,4
0	0	PE 0,45 W/m ² a 50°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 0,45 W/m ² a 50°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
1	39		0,122±0,004	5,3±0,2	14±1		0,120±0,006	4,7±0,9	12±2
2	78		0,127±0,004	5,2±0,6	14±1		0,127±0,003	4,9±0,6	13±2
4	156		0,123±0,002	4,4±0,7	12±1		0,13±0,02	0,57±0,1	8,1±0,9
6	233		0,126±0,002	0,9±0,2	8,5±0,3		0,145±0,007	0,24±0,09	8,6±0,2
9	350		0,138±0,006	0,65±0,03	8,8±0,5		0,24±0,01	0,030±0,001	5,3±0,1
0	0	PE 0,89 W/m ² a 50°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 0,89 W/m ² a 50°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
1	77		0,119±0,009	5,4±0,6	14±2		0,112±0,006	5,6±0,3	12,9±0,4
2	154		0,11±0,01	5,7±0,4	14±1		0,112±0,009	4,1±0,6	10±1
4	308		0,128±0,005	3,7±0,9	11±2		0,136±0,007	0,1±0,0	8,2±0,4
5	384		0,139±0,008	0,8±0,3	8,7±0,3		0,16±0,01	0,08±0,02	9,1±0,8
7	538		0,128±0,004	0,6±0,1	8,0±0,7		0,150±0,004	0,08±0,03	7,3±0,9
9	692	0,137±0,007	0,23±0,04	8,5±0,4	-	-	-		
0	0	PE 1,20 W/m ² a 50°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 1,20 W/m ² a 50°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
1	104		0,147±0,009	5,9±0,4	17±1		0,141±0,005	4,63±0,04	13,5±0,4
2	207		0,142±0,005	5,4±0,7	16±2		0,136±0,008	4,5±0,6	11±1
3	311		0,149±0,009	4,8±0,8	14±1		0,150±0,004	0,7±0,1	9,1±0,2
4	415		0,148±0,004	4,6±0,4	13±1		0,18±0,02	0,12±0,03	10,0±0,7
5	518		0,146±0,007	0,6±0,2	8,8±0,6		0,162±0,007	0,2±0,1	9,5±0,4
0	0	PE 0,89 W/m ² a 70°C	0,100±0,007	5,6±0,02	13,7±0,3	PE+AD 0,89 W/m ² a 70°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
0,3	26		-	-	-		0,154±0,009	2,9±0,6	9,3±0,7
0,7	51		-	-	-		0,17±0,02	0,3±0,2	10±1
1	77		0,143±0,006	4,3±0,8	12±2		0,169±0,008	0,13±0,03	9,6±0,1
2	154		0,155±0,007	0,9±0,2	8,9±0,3		0,26±0,04	0,0±0	6±2
3	231		0,149±0,006	0,33±0,05	8,6±0,3		0,181±0,009	0,03±0,01	5,7±0,6
4	308		0,163±0,008	0,19±0,06	9,2±0,3		0,14±0,01	0,03±0,00	4,1±0,2
5	384	0,156±0,008	0,1±0	9,5±0,6	-	-	-		

De los tres parámetros obtenidos de los ensayos de tracción, en la Figura III.2 se observa comparativamente su evolución a medida que el material se degrada por radiación UV a 50°C. La deformación a rotura es el parámetro más sensible a la degradación. Resultados análogos se obtuvieron para todas las condiciones ensayadas, para ambos materiales, por lo que se estableció la deformación a rotura como la característica mecánica más representativa para evaluar la degradación del polietileno. Los valores experimentales de ϵ_{rot} para cada dosis pudieron aproximarse por una curva sigmoidea según la siguiente ecuación

$$\epsilon_{rot} = \epsilon_{rot}^{final} + \frac{\epsilon_{rot}^{inicial} - \epsilon_{rot}^{final}}{1 + e^{\frac{Dosis - D_C}{D_0}}} \text{ ec. 1}$$

donde la dosis crítica, D_C , corresponde al punto de inflexión, esto es, donde se produce el decaimiento abrupto de las propiedades mecánicas y $\frac{\epsilon_{rot}^{inicial} - \epsilon_{rot}^{final}}{4D_0}$ es la pendiente en el punto de inflexión.

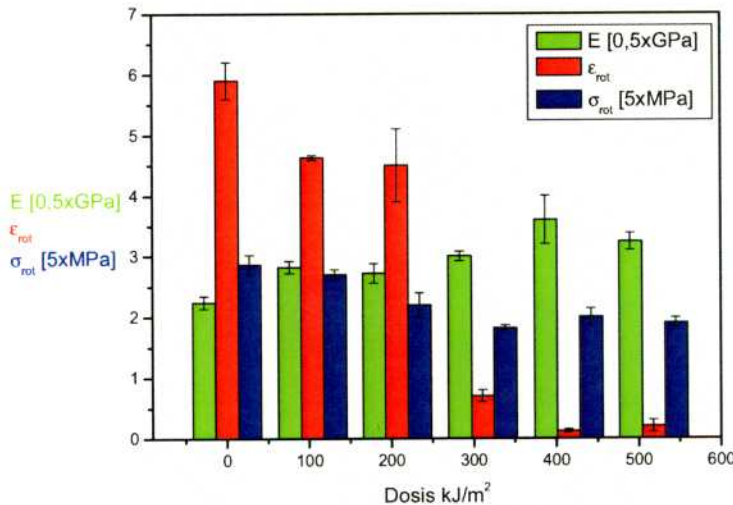


Figura III.2: E , ϵ_{rot} y σ_{rot} de películas de PE+AD sometidos a radiación UV de $1,2 \text{ W/m}^2$ a 50°C vs. dosis.

En la Figura III.3 se compara el deterioro de las propiedades mecánicas a una dada condición de radiación UV para ambos materiales. En todos los caso se observa que la película de PE+AD presenta un mayor deterioro de las propiedades mecánicas respecto a la de PE, a una dada dosis de radiación. Además se observa la influencia de la irradiancia sobre la degradación del material (Figura III.4). En efecto, tanto para el PE como para el PE+AD se destaca que, para la misma dosis recibida, la muestra sufre mayor deterioro de sus propiedades mecánicas (menor ϵ_{rot}) a menor irradiancia. Es decir que el tiempo de exposición a la radiación UV es el factor que más afecta a la degradación mecánica de las películas tanto de PE como de PE+AD.

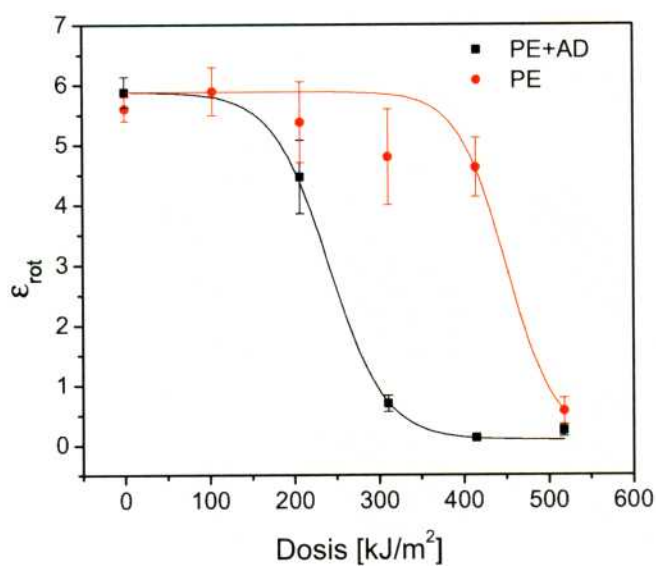


Figura III.3: ϵ_{rot} vs dosis para PE y PE+AD sometido a radiación UV de $1,20\text{W/m}^2$ a 50°C .

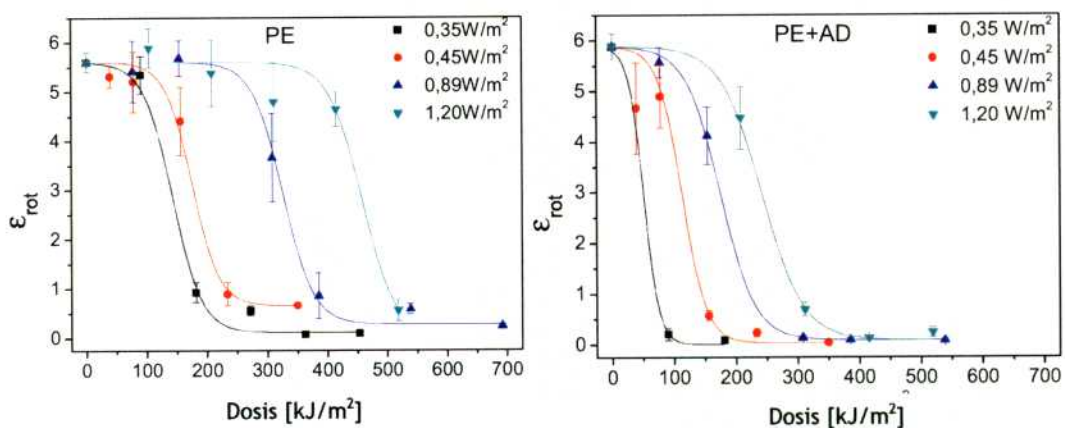


Figura III.4: ϵ_{rot} vs dosis a diferentes irradiancias a 50°C .

Finalmente en la figura III.5 se observa que al irradiar la muestra a mayor temperatura, mayor es el deterioro de las propiedades mecánicas.

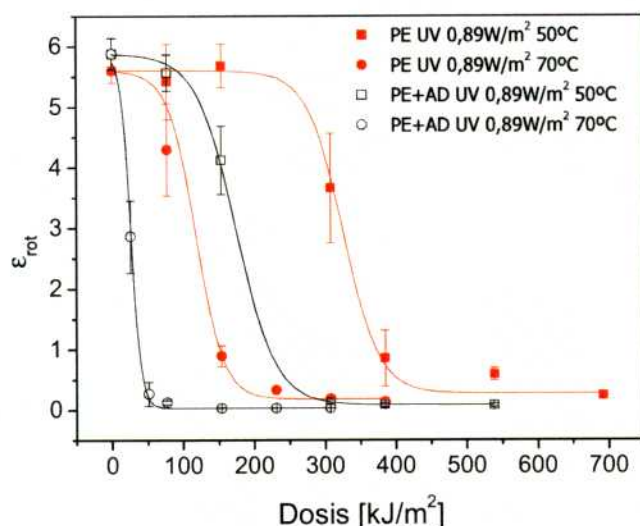


Figura III.5: ϵ_{rot} vs dosis para PE y PE+AD sometido a radiación UV de $0,89W/m^2$ a $50^\circ C$ y $70^\circ C$.

En la Tabla III.2 se presentan los parámetros D_C y D_0 obtenidos al ajustar los datos experimentales según la ecuación (1). Los errores corresponden al error del ajuste obtenidos por el programa Origin.

Tabla III.2: parámetros de ajuste D_C y D_0 para la ϵ_{rot} vs. Dosis.

Condiciones de Irradiación	PE		PE+AD	
	D_C [kJ/m^2]	D_0 [kJ/m^2]	D_C [kJ/m^2]	D_0 [kJ/m^2]
0,35 W/m^2 $50^\circ C$	143±22	24±12	51±5	12±1
0,45 W/m^2 $50^\circ C$	175±8	22±2	112±18	19±2
0,89 W/m^2 $50^\circ C$	325±23	25±8	175±3	28±1
1,20 W/m^2 $50^\circ C$	457±6	27±3	241±11	33±5
0,89 W/m^2 $70^\circ C$	118±8	19±6	26±4	7±2

En los ensayos de degradación térmica se observa una tendencia opuesta a la observada en las muestras foto-degradadas. En efecto, no hubo deterioro apreciable de las propiedades mecánicas en las muestras de PE+AD degradadas térmicamente, mientras que se observa una disminución de ϵ_{rot} en las muestras sin el aditivo al aumentar la temperatura y el tiempo de envejecimiento térmico (Tabla III.3 y Figura III.6)

Tabla III.3: E , ϵ_{rot} y σ_{rot} de PE y PE+AD sometidos a degradación térmica.

t[días]		E [GPa]	ϵ_{rot}	σ_{rot} [MPa]		E [GPa]	ϵ_{rot}	σ_{rot} [MPa]
0	PE 56°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 56°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
3		0,106±0,007	4,9±0,8	13±1		0,099±0,007	6,4±0,8	15±2
6		0,112±0,007	5,3±0,4	13±1		0,105±0,007	6,2±0,2	15±1
13		0,118±0,005	4,7±0,3	12,6±0,5		0,140±0,004	5,8±0,7	15±2
24		0,129±0,007	4,5±0,5	13±2		0,113±0,005	6,2±0,3	14,6±0,3
36		0,141±0,009	5±1	15±3		0,124±0,004	5,8±0,3	16±2
48		0,137±0,006	6±1	16±4		0,136±0,005	5,4±0,7	14±2
0	PE 83°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 83°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
2		0,136±0,004	5,5±0,6	15±1		0,135±0,004	5,6±0,4	14,2±0,9
4		0,136±0,007	5,4±0,7	15±1		0,138±0,007	5,6±0,4	15,8±0,9
8		0,148±0,003	4,8±0,8	14±2		0,138±0,004	5,6±0,4	14,6±0,7
15		0,144±0,002	2,4±0,7	9,95±0,08		0,141±0,006	5,5±0,4	14,5±0,1
30		0,151±0,003	0,7±0,2	9,4±0,2		0,138±0,004	5,49±0,08	14,9±0,6
42		0,163±0,004	1,0±0,5	9,8±0,3		0,157±0,007	4,6±0,4	12,1±0,9
0	PE 110°C	0,100±0,007	5,6±0,2	13,7±0,3	PE+AD 110°C	0,112±0,005	5,9±0,3	14,3±0,8
7		0,181±0,007	0,11±0,02	11±1		0,167±0,009	1,3±0,7	9,9±0,9
9		0,20±0,01	0,12±0,04	10,8±0,4		0,190±0,008	0,43±0,05	10,1±0,5
11		0,21±0,01	0,12±0,05	10,7±0,7		-	-	-
14		0,219±0,005	0,06±0,02	10,8±0,9		-	-	-

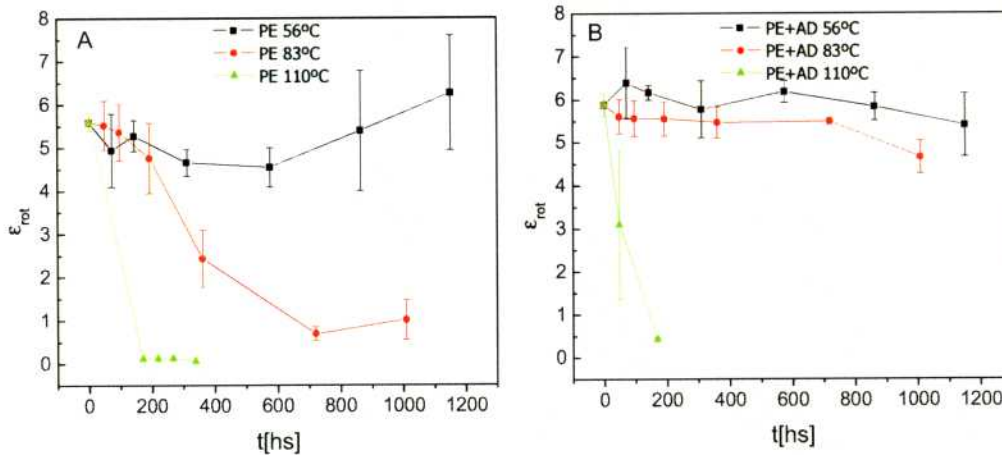


Figura III.6: ϵ_{rot} vs. tiempo de degradación térmica a 56°C, 83°C y 110°C para PE (A) y PE+AD (B).

III.2 FTIR

Un espectro típico de espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier se puede observar en la Figura III.7 (PE+AD irradiado con $0,45W/m^2$ a $50^\circ C$). Los espectros del PE y el PE+AD no presentan diferencias apreciables, pero sí son distinguibles, en ambos casos, picos de absorción correspondientes a los productos de degradación a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV. En efecto, se distingue un aumento en la zona de $1700cm^{-1}$ correspondiente a los grupos

carbonilos de cetonas, ácidos, aldehídos, ésteres, etc. También se destaca el aumento en las señales a 3200cm^{-1} correspondientes a los grupos $-\text{OH}$ de los hidroperóxidos, y a 3400cm^{-1} de los ácidos y alcoholes y a 900cm^{-1} por los dobles enlaces (Figura III.7).

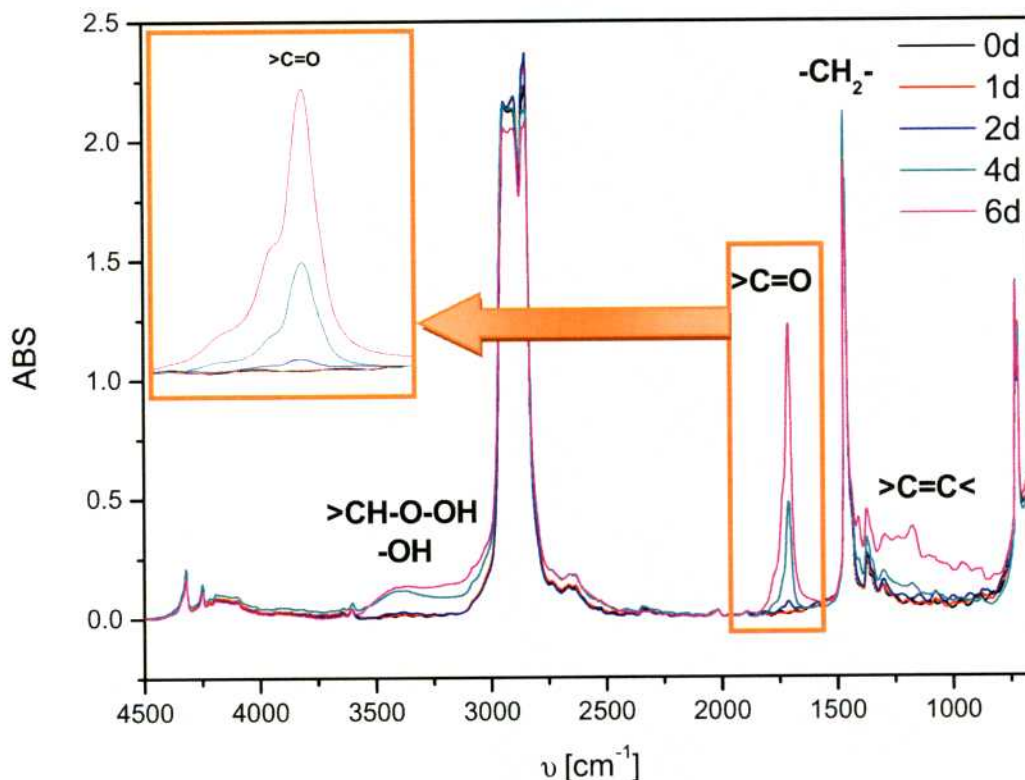


Figura III.7: Espectro de FTIR para PE+AD irradiado con $0,45\text{W/m}^2$ a 50°C .

Para cuantificar el nivel de degradación de las muestras se emplea el índice de carbonilo definido en la sección de Desarrollo Experimental (Capítulo 2). Se observa que al aumentar la exposición a la radiación y, en consecuencia, al deteriorarse el material, aumenta la proporción de grupos carbonilos, es decir aumenta el índice de carbonilos. Mediante el seguimiento de este parámetro se observan tendencias análogas a las ya destacadas en propiedades mecánicas (Tabla III.4). Los errores corresponden al 15% del valor obtenido. Dicho porcentaje se obtuvo mediante la realización de varios duplicados y triplicados y el análisis del coeficiente de variación (CV%) de los mismos.

Tabla III.4: Índice de carbonilos de PE y PE+AD sometidos a UV + temperatura

t [días]	Dosis [kJ/m ²]		IC		IC
0	0		0		0
3	91	PE 0,35 W/m ² a 50°C	0,031±0,005	PE +AD 0,35 W/m ² a 50°C	0,016±0,002
6	181		0,11±0,02		0,63±0,09
9	272		0,16±0,02		0,9±0,1
12	363		0,16±0,02		1,3±0,2
15	454		0,24±0,04		2,4±0,4
0	0		0		0
1	39	PE 0,45 W/m ² a 50°C	0,0059±0,0009	PE+AD 0,89 W/m ² a 50°C	0,0004±0,0001
2	78		0,012±0,002		0,045±0,007
4	156		0,041±0,006		0,41±0,06
6	233		0,06±0,009		0,8±0,1
9	350		0,17±0,03		1,4±0,2
0	0		0		0
1	77	PE 0,89 W/m ² a 50°C	0,0036±0,0005	PE+AD 0,89 W/m ² a 50°C	0,039±0,006
2	154		0,04±0,006		0,29±0,04
4	308		0,10±0,01		0,57±0,09
5	384		0,13±0,02		0,9±0,1
7	538		0,22±0,03		1,4±0,2
9	692	0,27±0,04	1,9±0,3		
0	0		0		0
1	104	PE 1,20 W/m ² a 50°C	0,008±0,001	PE+AD 1,20 W/m ² a 50°C	0,0021±0,0003
2	207		0,009±0,001		0,013±0,002
3	311		0,049±0,007		0,56±0,08
4	415		0,09±0,01		0,9±0,1
5	518		0,20±0,03		0,6±0,09
0	0		0		0
0,3	26	PE 0,89 W/m ² a 70°C	-	PE+AD 0,89 W/m ² a 70°C	-
0,7	51		-		0,17±0,03
1	77		0,09±0,01		1,0±0,1
2	154		0,18±0,03		1,8±0,3
3	231		0,24±0,04		2,6±0,4
4	308		0,59±0,09		5,6±0,8
5	384	1,4±0,2	6,3±0,9		

Obsérvese en la Figura III.8 del IC versus dosis, que para un tratamiento dado, el PE+AD presenta mayor índice de carbonilo que el PE a una misma dosis. También se observa la misma tendencia, ya analizada al estudiar la influencia de la irradiancia (Figura III.8) donde, tanto para el PE como para el PE+AD, a la misma dosis de radiación UV, la muestra sufre mayor deterioro (aumento de IC) a menor irradiancia. También se observan tendencias similares por efecto de la temperatura (Figura III.9): a mayor temperatura de exposición a la radiación UV, a una dada dosis, menor en ϵ_{rot} y mayor es el IC, es decir, aumenta la degradación del material.

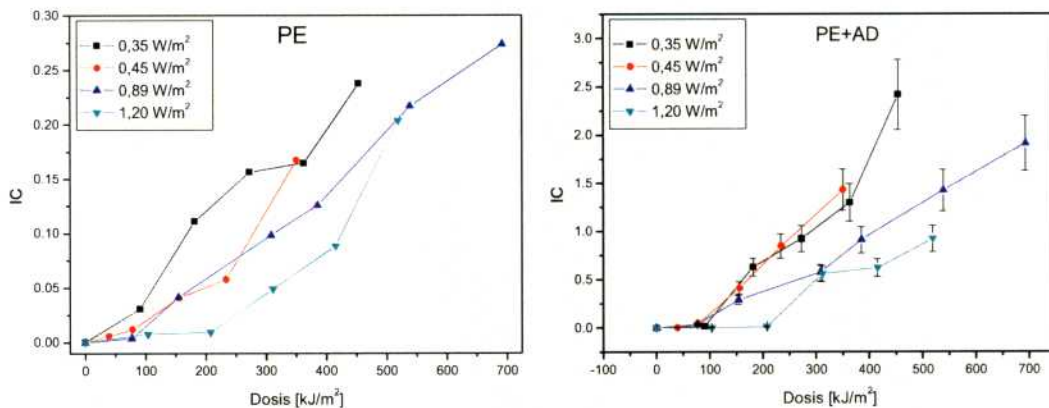


Figura III.8: IC vs dosis a diferentes irradiancias a 50°C . Obsérvese el cambio de escala en el IC

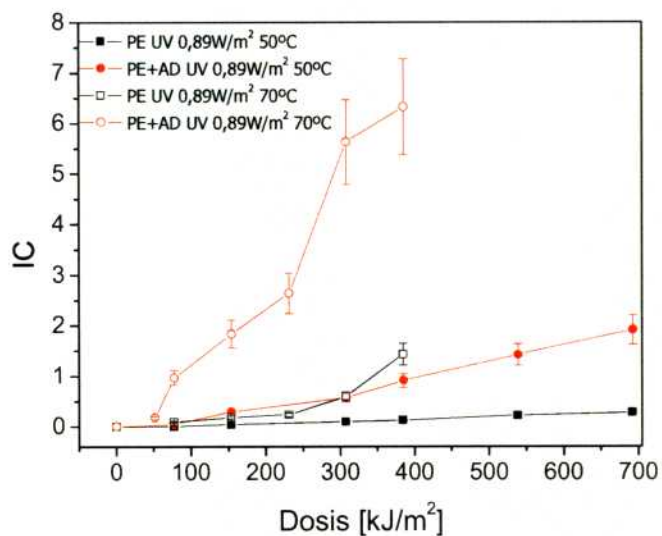


Figura III.9: IC vs dosis para PE y PE+AD sometido a radiación UV de $0,89 \text{ W/m}^2$ a 50°C y 70°C .

A partir de los resultados de FTIR, ajustamos las bandas de carbonilo con funciones Lorentzianas a fin de obtener correlaciones entre los diferentes productos de degradación. La Figura III.10 muestra un ejemplo de este ajuste.

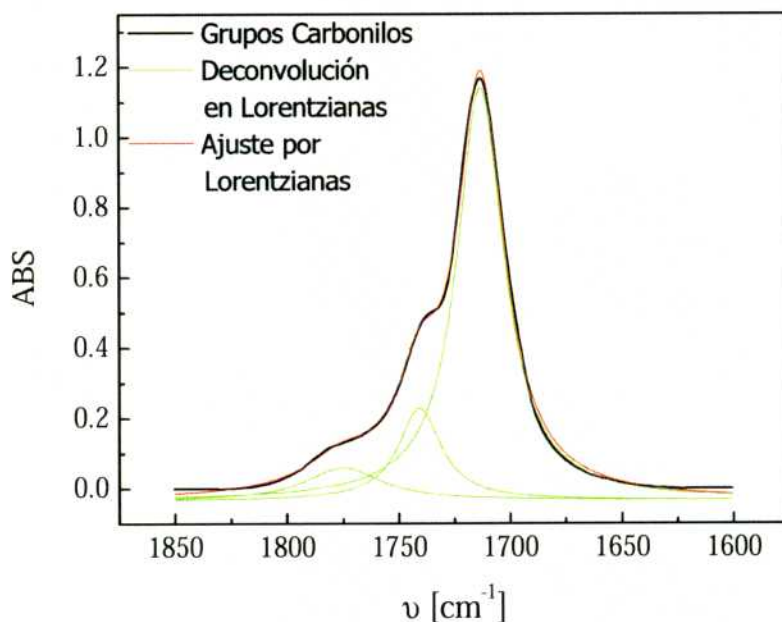


Figura III.10: FTIR en la zona de grupos carbonilos para PE+AD sometido a irradiancia de 0,45W/m² y 50°C.

En la tabla III.5 se detallan los resultados para la deconvolución Lorentziana según la ecuación ec.2:

$$y = \frac{2A_1}{\pi} \left(\frac{w_1}{4(x-1713)} \right)^2 + \frac{2A_2}{\pi} \left(\frac{w_2}{4(x-1741)} \right)^2 + \frac{2A_3}{\pi} \left(\frac{w_3}{4(x-1776)} \right)^2 \quad \text{ec. 2}$$

donde el pico a 1713cm⁻¹ corresponde a ácidos carboxílicos y cetonas, a 1741cm⁻¹ a esteres acíclicos y a 1776cm⁻¹ esteres cíclicos, perésteres y lactonas.

El área correspondiente a cada pico fue estandarizada por el área del pico a 1420cm⁻¹ (Tabla III.5); el error de cada área corresponde al ajuste de los datos experimentales por el programa Origin.

Tabla III.5: Resultados de deconvolución del espectro de FTIR

t [dias]	Dosis [kj/m ²]	Área 1713 cm ⁻¹	Área 1741 cm ⁻¹	Área 1776cm ⁻¹	Área 1713 cm ⁻¹	Área 1741 cm ⁻¹	Área 1776cm ⁻¹
0	0	0	0	0	0	0	0
1	77	0,010±0,003	-	-	0,010±0,002	-	0,002±0,002
2	154	0,310±0,007	0,048±0,008	0,013±0,005	0,053±0,002	0,003±0,001	0,038±0,004
3	231	0,475±0,005	0,072±0,007	0,041±0,006	0,097±0,002	0,011±0,002	0,023±0,002
5	384	0,87±0,02	0,15±0,03	0,06±0,02	0,143±0,002	0,014±0,002	0,020±0,003
7	538	1,31±0,02	0,31±0,02	0,03±0,01	0,210±0,003	0,032±0,003	0,010±0,002
9	692	1,70±0,02	0,46±0,03	0,05±0,01	0,275±0,003	0,050±0,004	0,017±0,003
0	0	0	0	0	0	0	0
1	39	-	-	-	-	-	-
2	78	0,038±0,002	0,011±0,002	0,018±0,009	0,0087±0,0002	-	-
4	156	0,401±0,004	0,064±0,006	0,017±0,003	0,0680±0,0007	0,0049±0,0006	0,0045±0,0008
6	233	0,816±0,005	0,175±0,007	0,069±0,006	0,069±0,001	0,024±0,002	-
9	350	1,332±0,007	0,31±0,01	0,104±0,007	0,198±0,002	0,025±0,002	0,024±0,002
0	0	0	0	0	0	0	0
0,3	26	0,007±0,0008	-	-	-	-	-
0,7	51	0,184±0,006	0,05±0,01	0,006±0,009	-	-	-
1	77	0,853±0,008	0,20±0,01	0,043±0,007	0,149±0,003	0,008±0,004	0,022±0,002
2	154	1,576±0,009	0,38±0,01	0,124±0,009	0,209±0,004	0,033±0,004	0,072±0,006
3	231	2,18±0,01	0,60±0,02	0,19±0,01	0,257±0,003	0,039±0,004	0,076±0,005
4	308	4,36±0,05	1,61±0,05	0,55±0,04	0,603±0,007	0,094±0,009	0,117±0,008
5	384	4,71±0,08	1,99±0,09	0,74±0,07	1,323±0,009	0,34±0,01	0,141±0,008
0	0	0	0	0	0	0	0,00000
1	104	0,0012±0,0003	-	-	0,0073±0,0002	-	-
2	207	0,0130±0,0003	-	-	0,0129±0,0004	-	0,003±0,001
3	311	0,550±0,005	0,091±0,007	0,033±0,005	0,067±0,001	0,0039±0,0009	-
4	415	0,650±0,005	0,121±0,007	0,031±0,004	0,092±0,001	0,007±0,002	0,008±0,001
5	518	0,811±0,005	0,159±0,007	0,053±0,005	0,207±0,003	0,034±0,004	0,014±0,002
0	0	0	0	0	0	0	0
3	91	0,012±0,001	0,006±0,002	0,004±0,005	0,051±0,001	0,015±0,001	-
6	181	0,590±0,004	0,125±0,007	0,021±0,003	0,143±0,002	0,021±0,002	-
9	272	0,812±0,005	0,155±0,007	0,060±0,005	0,141±0,002	0,020±0,002	0,023±0,003
12	363	1,153±0,007	0,231±0,008	0,084±0,006	0,168±0,002	0,021±0,002	0,015±0,003
15	454	2,04±0,01	0,49±0,01	0,20±0,01	0,232±0,003	0,032±0,004	0,022±0,003

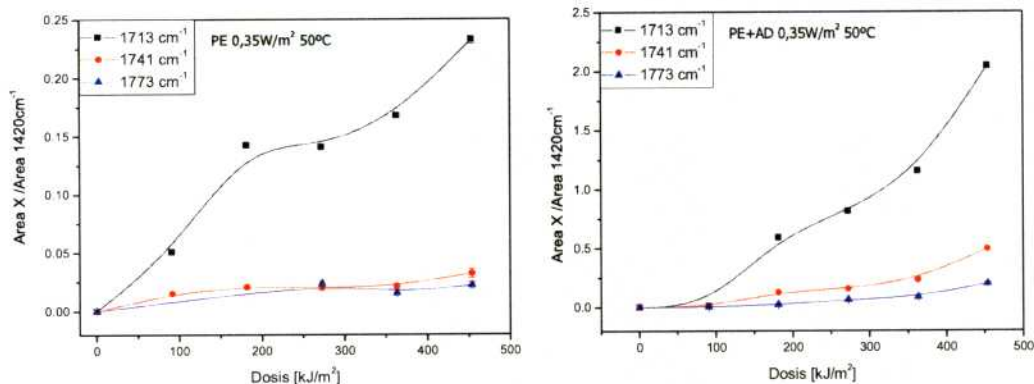


Figura III.11: Evolución de cada una de las señales deconvolucionadas en función de la dosis para PE y PE+AD sometido a irradiancia de $0,35\text{W/m}^2$ y 50°C . Notar el cambio de escala.

La Figura III.11 presenta la evolución de cada uno de los tres picos deconvolucionados para las muestras de PE y PE+AD a irradiadas a $0,35\text{W/m}^2$ a 50°C . En todos los casos se observa el aumento más pronunciado del pico correspondiente a ácidos carboxílicos y cetonas, por sobre el de ésteres, perésteres y lactonas.

No se presentan resultados de FTIR para las muestras degradadas térmicamente, ya que no presentaron cambios en los espectros en ninguna de las condiciones ensayadas.

III.3 Cromatografía por permeación en geles (GPC)

La determinación de peso molecular se realizó en las muestras de PE y PE+AD degradadas por radiación UV con irradiancia de $0,45\text{ W/m}^2$ a 50°C , que es la condición de envejecimiento acelerado que presentó la variación más gradual en la deformación a rotura y en el índice de carbonilos en las muestras de PE+AD para todas las dosis recibidas hasta 350 kJ/m^2 (Figura III.8).

En la Figura III.12 observamos los resultados obtenidos por GPC donde se destaca la diferencia entre el PE y PE+AD. Para el primero se observa un leve corrimiento de la distribución de pesos moleculares hacia tamaños moleculares menores a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación; sin embargo la forma de la campana de distribución se conserva. Para el PE+AD vemos que el corrimiento de las campanas de distribución hacia menores pesos moleculares es más marcado, así mismo se observa un angostamiento de la distribución a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación UV. Además destacamos la aparición de un hombro a pesos moleculares del orden de 500 Da.

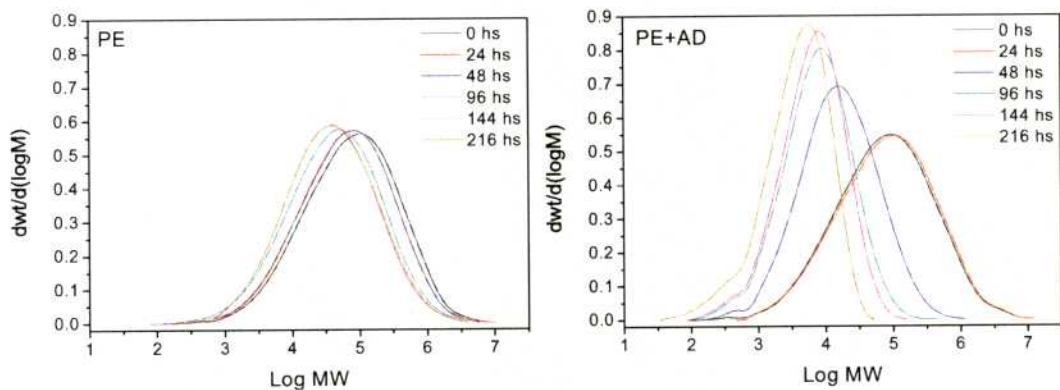


Figura III.12: Distribución de peso molecular para el PE y el PE+AD sometidos a radiación UV de 0,45 W/m² y 50°C. En el caso del PE no todas las curvas se observan con claridad debido a la superposición de las mismas.

A continuación se presentan las variaciones de peso molecular promedio en número, M_n , peso molecular promedio en peso, M_w , peso Molecular más probable, M_p , y la polidispersión ($D=M_w/M_n$) (Figura III.13). Al tratarse de una técnica costosa que fue realizada por colegas en España, las mediciones se realizaron para una sola muestra por tratamiento de envejecimiento (UV+térmico). El error típico de esta técnica es del 10%.

En la Figura III.13 se observan las mismas tendencias para todos los parámetros graficados, esto es, una caída muy importante en el peso molecular del PE+AD para una dosis de 75 kJ/m² y luego un comportamiento asintótico que se estabiliza en pesos moleculares mucho menores que los que alcanzan las muestras de PE degradadas.

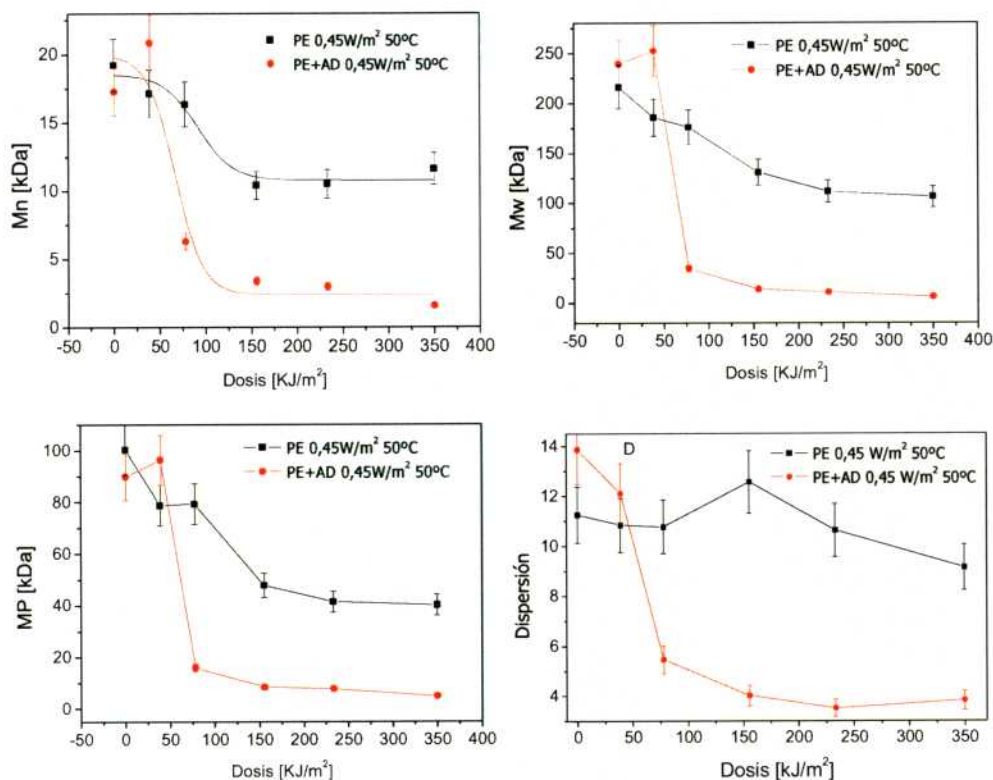


Figura III.13: Variaciones de (A) Mn, (B) Mw, (C) MP y (D) Dispersión en función de la Dosis. En el gráfico de Mn vs. dosis las curvas son el ajuste según la ec. 2; en los demás casos las líneas son sólo una guía visual.

Cabe destacar que para evaluar mejor la influencia del peso molecular en las propiedades mecánicas, índice de carbonilo y en la degradación en compost emplearemos el Mn, dado que representa mejor la fracción de bajo peso molecular que se forma al irradiar la muestra. La dependencia de Mn con la dosis pudo ajustarse por la ecuación

$$Mn = M_n^{final} + \frac{M_n^{inicial} - M_n^{final}}{1 + e^{\frac{Dosis - D_C}{D_0}}} \quad \text{ec.2}$$

Esto es, por una dependencia funcional análoga a la empleada para ajustar los datos de ϵ_{rot} vs. dosis. En la Tabla III.6 presentamos los valores obtenidos para el ajuste de este parámetro según la ec. 2. Los errores corresponden al error del ajuste realizado con el programa Origin.

Tabla III.6: Parámetros de ajuste de D_C y D_0 para Mn vs. Dosis.

Condiciones de Irradiación	PE		PE+AD	
	D_C [kJ/m²]	D_0 [kJ/m²]	D_C [kJ/m²]	D_0 [kJ/m²]
0,45 W/m² 50°C	92±9	18±2	67±9	15±2

III.4 Degradación Biótica

Los ensayos de degradación en compost se realizaron en 2 grupos de muestras: uno con aquellas muestras que presentaron el mayor grado de deterioro ($0,89W/m^2$ a $70^{\circ}C$ durante 4 días), y otro con las muestras de las cuales tenemos datos del peso molecular, eligiendo el tiempo de mayor exposición ($0,45W/m^2$ a $50^{\circ}C$ durante 9 días).

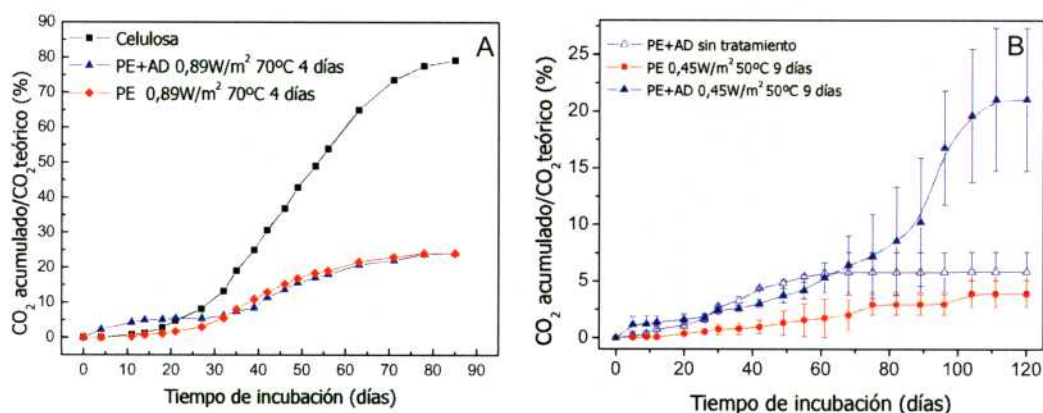


Figura III.14: Grado de biodegradación aeróbica de PE, PE+AD preoxidados, PE+AD sin oxidar y celulosa en compost.

En el primer experimento las muestras se expusieron previamente a luz UV, aplicando irradiancia $0,89W/m^2$ y temperatura $70^{\circ}C$ durante 96 horas, condición más severa de la degradación abiótica, en la que se obtuvo el mayor decaimiento de las propiedades mecánicas y el mayor aumento en el IC. El proceso de degradación aeróbica se detectó por la acumulación diferencial de CO₂ entre frascos con muestras y frascos solamente con compost (blanco del experimento), durante 90 días de incubación (Figura III.14a). Se empleó celulosa como control positivo.

Al comenzar el experimento se observó una acumulación de CO₂ similar en los frascos con celulosa y PE, mientras que la velocidad de acumulación fue más rápida en los frascos con PE+AD. La alta actividad microbiana asociada a las muestras de PE+AD puede atribuirse a la presencia de cadenas de bajo peso molecular, al aditivo y al alto valor del IC formados después del tratamiento abiótico.

Al cabo de unos 20 días de degradación en compost en los frascos con PE+AD la acumulación porcentual de CO₂ alcanza una meseta y luego de 30 días sigue la misma tendencia que para PE. Después de 70 días el porcentaje de degradación aeróbica del PE y el PE+AD alcanza una meseta, donde la producción de CO₂ en los frascos con las muestras no difiere de la medida en los frascos empleados como blanco.

En el segundo experimento se emplearon muestras expuestas previamente a radiación UV, a irradiancias $0,45\text{W/m}^2$ y temperatura 50°C durante 216 horas (dosis total entregada = 350 kJ/m^2). Para estas muestras se contó con los datos de peso molecular, para PE+AD el Mn obtenido fue 1,6 kDa y el Mw de 6,0 kDa mientras que para el PE los valores obtenidos fueron 11,6 kDa y 106,2 kDa, respectivamente. Además se estudió la degradación biótica del PE+AD sin degradar (Mn= 17,3 kDa y Mw= 239 kDa), para establecer la importancia de la degradación abiótica previa sobre el proceso de degradación biótica. El estudio se realizó por triplicado, los valores graficados corresponden al promedio de los 3 ensayos. Los errores corresponden al desvío estándar.

Al igual que en el caso anterior el proceso de degradación aeróbica se detectó por la acumulación diferencial de CO_2 entre frascos con las muestras, y frascos solamente con compost (blanco del experimento). El experimento se llevó a cabo durante 120 días de incubación; los resultados de la acumulación de CO_2 se ilustran en la Figura III.14B. Al igual que en el experimento anterior, al comenzar el experimento se observó que la velocidad de acumulación de CO_2 fue más rápida en los frascos con PE+AD previamente degradados que en los frascos con PE+AD sin degradar y éste a su vez mostró una mayor acumulación de CO_2 que en los frascos de PE con degradación abiótica previa.

Entre los 30 y 60 días se observó que el porcentaje de degradación biótica del PE+AD aumentó por encima del previamente degradado. A partir de los 60 días la degradación en compost del PE+AD sin tratamiento previo alcanzó una meseta, estabilizándose en un 6% de degradación biótica. El PE tratado alcanzó su máximo nivel de degradación al cabo 100 días, llegando a un 4% de acumulación de CO_2 .

Finalmente el PE+AD con degradación abiótica previa alcanzó el nivel estacionario al cabo de 110 días de incubación con un porcentaje de degradación biótica de 21%.

III.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura III.15 presenta imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas a partir de las muestras de PE y PE+AD sin degradar y degradadas por radiación UV a $0,89\text{W/m}^2$ y 50°C durante 9 días. En ellas podemos observar el efecto de la degradación sobre la superficie de ambos materiales. Para el caso del PE no se

observan diferencias entre ambas superficies mientras que para las muestras con el aditivo, luego de la degradación abiótica la superficie se observa levemente picada.

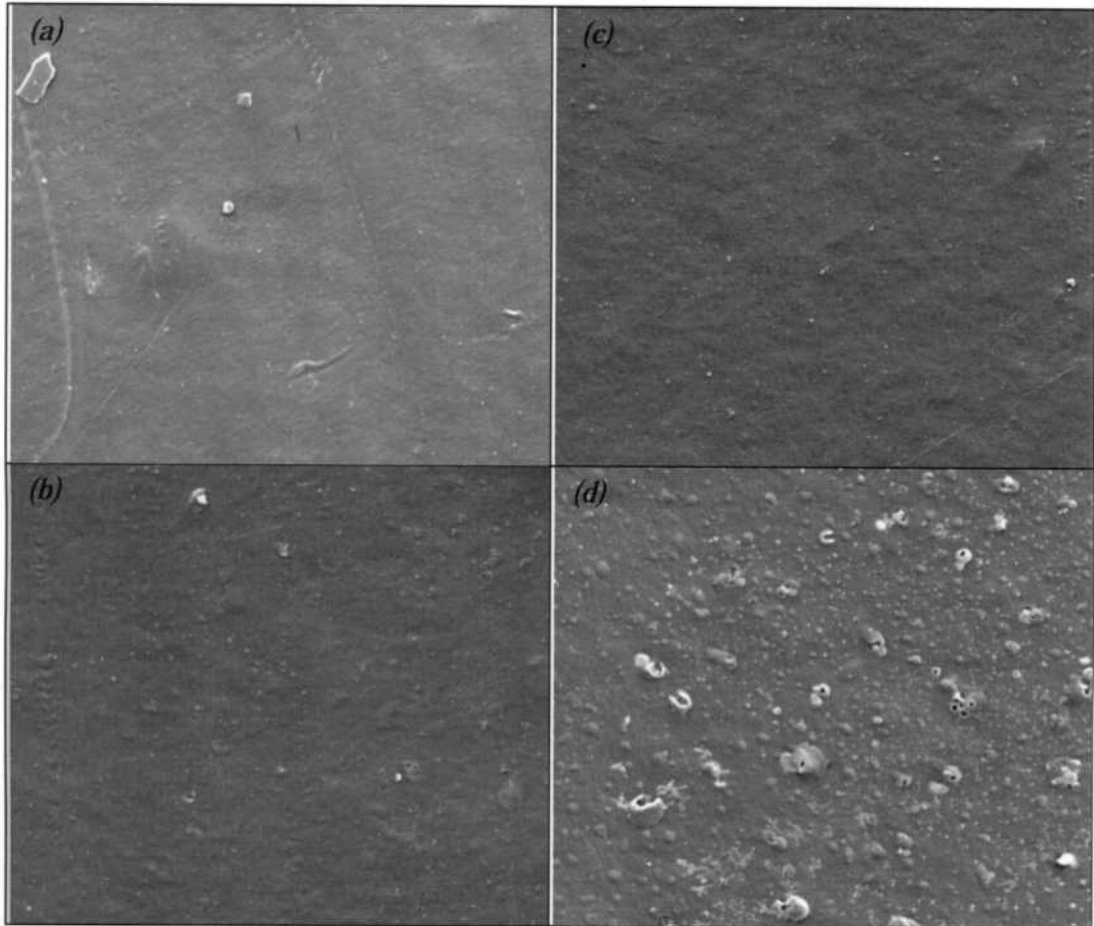


Figura III.15: imágenes de SEM 4000x para (a)PE sin degradar, (b) PE UV 0,89W/m² 9 días, (c) PE+AD sin degradar y (d) PE+AD UV 0,89W/m² 9 días.

En la Figura III.16, por su parte, vemos las imágenes de SEM de muestras de PE y PE+AD degradadas por radiación UV a 0,89w/m² y 70°C durante 4 días y posteriormente sometidas a degradación biótica en compost por 90 días. Para las muestras de PE no se observan grandes diferencias en la superficie de material. Para el PE+AD se observa una importante rugosidad superficial.

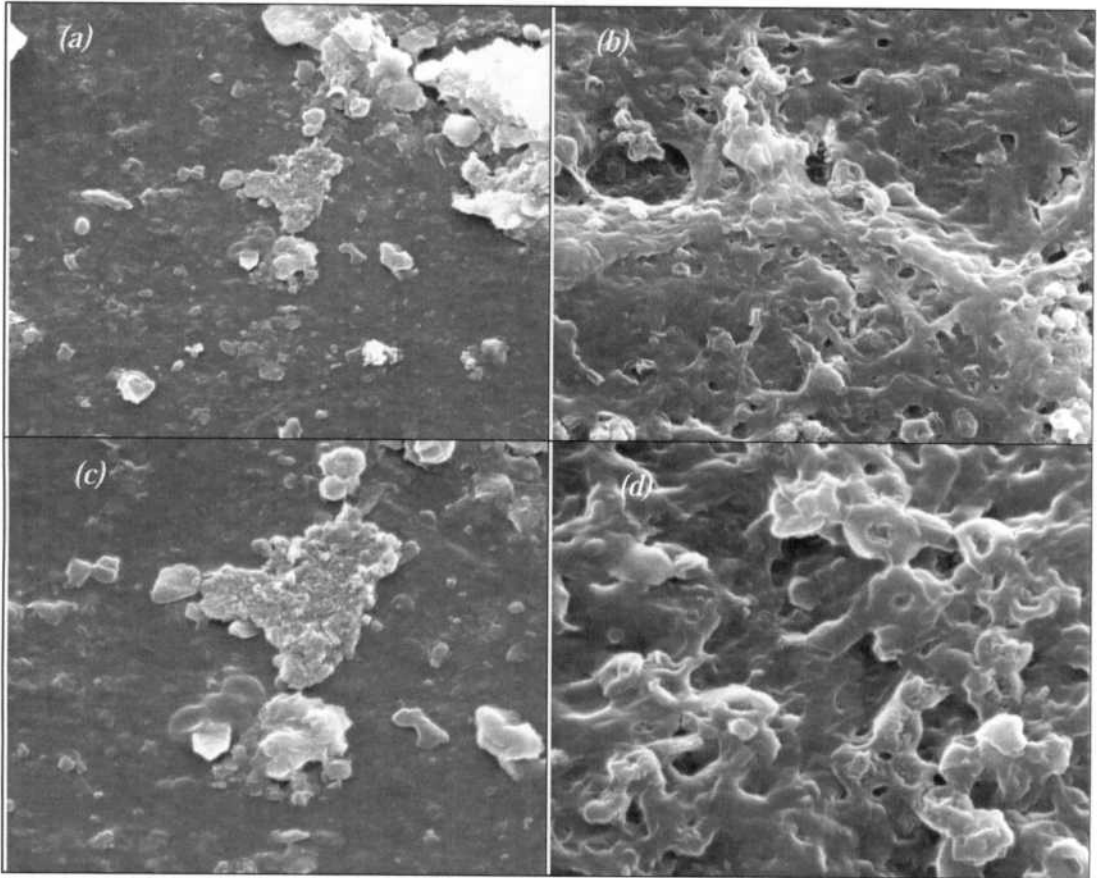


Figura III.16: imágenes de SEM de muestras expuestas a compost 90 días: (a) PE, (b) PE+AD a 4000x y (c)PE, (d) PE+AD 8000x

En la Figura III.17 observamos una ampliación de Figura III.16 (d) donde se destacan las formaciones características de colonias bacterianas adheridas sobre la superficie de la película para la muestra de PE+AD. Este tipo de morfologías no fueron observadas en las muestras de PE.

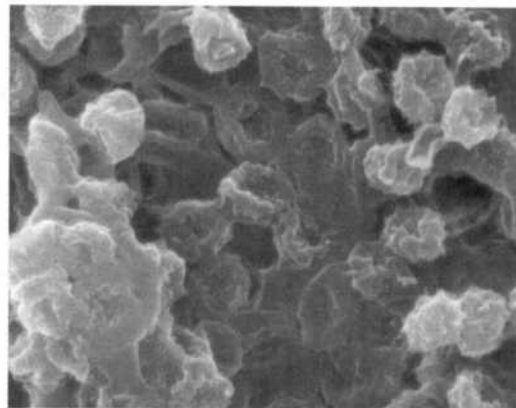


Figura III.17: Imágenes de SEM de muestras de PE+AD irradiadas con UV a $0,89W/m^2$ y $70^{\circ}C$ durante 4 días y posteriormente dispuestas en compost a $(55\pm 1)^{\circ}C$ (12000x).

III.6 Fluorescencia de rayos X (FRX)

En la Figura III.18 se presenta la superposición de los espectros del blanco, PE y PE+AD para el análisis de FRX dispersivo en longitudes de onda. Se destaca la presencia de titanio en ambos películas, consistente con el agregado de TiO_2 como pigmento blanco. Además se observa la presencia de Manganeso únicamente en la muestra de PE+AD.

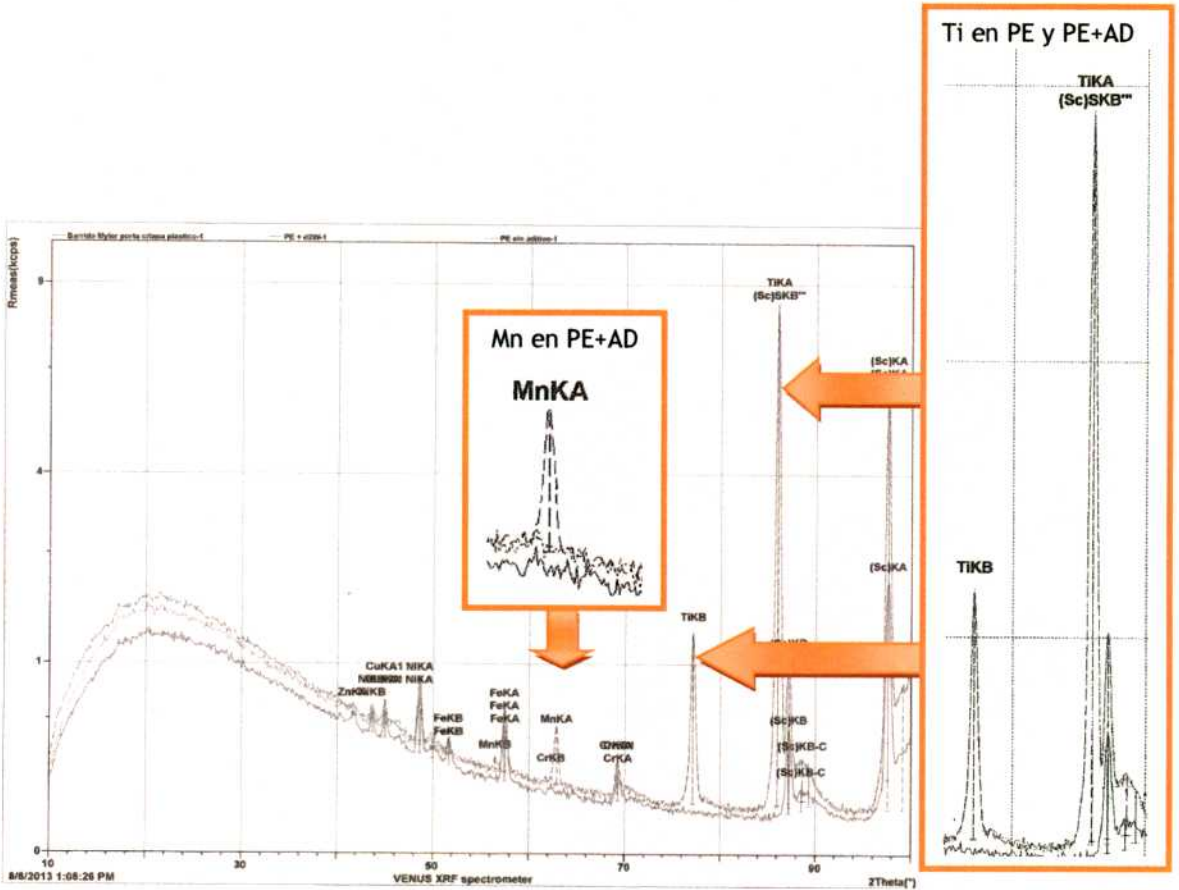


Figura III.18: Superposición de espectros de FRX obtenidos para el blanco (—), el PE(···) y el PE+AD(---).

En la Figura III.19 observamos los espectros obtenidos del estudio de los elementos más livianos Ca, Mg y K; en Tabla III.7 presentamos los correspondientes valores obtenidos. Se observa una abundante cantidad de Ca en ambos materiales, con mayor abundancia en el PE+AD. No se observan cantidades significativas de Mg y K. Los errores en las mediciones se estiman del orden del 15% para conteos bajos (como en el caso del Mg y K). Para el caso del Ca, que presenta un conteo alto, el error es del orden del 3%.

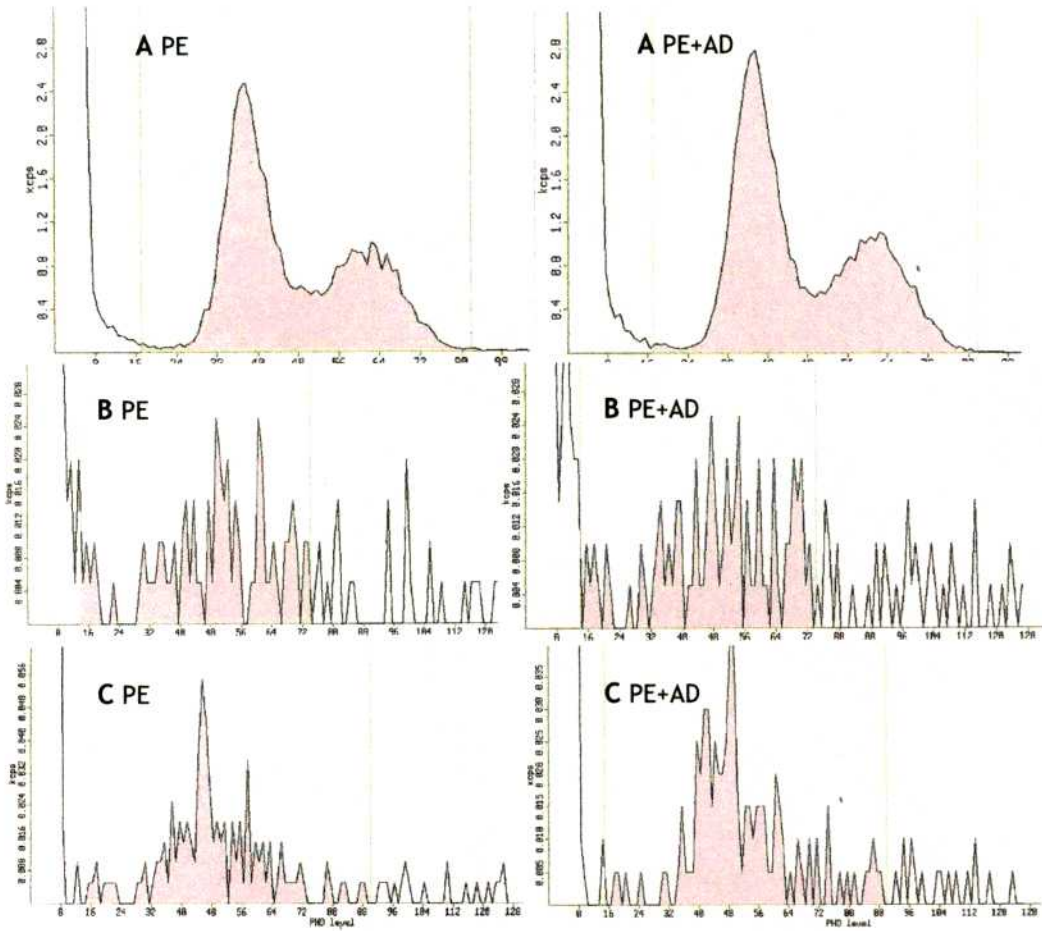


Figura III.19: Espectros de FRX obtenidos para el Ca (A), Mg (B) y K (C) para PE y PE+AD. Obsérvese la diferencia en la escala de abscisa, que señala sólo ruido en los espectros B y C.

Tabla III.7: valores hallados para el análisis de Ca, Mg y K por FRX

	PE	PE+AD
Ca	22,940 kcps	25,055 kcps
Mg	0,335 kcps	0,350 kcps
K	0,260 kcps	0,315 kcps

Capítulo IV Discusión

IV.1 Degradación por radiación ultravioleta

En el Capítulo III se presentaron los resultados experimentales; a partir de ellos resulta que la degradación de las muestras por radiación ultravioleta produce el detrimento de las propiedades mecánicas, el aumento del índice de carbonilos y la disminución del peso molecular a medida que aumenta el tiempo de exposición a la radiación, tanto para el PE como para el PE+AD.

A su vez el deterioro del material por efecto de la radiación UV es más pronunciado en las muestras que contienen el aditivo que en las muestras sin aditivos; este efecto ha sido consignado en la bibliografía para aditivos como Fe, Ni, Co y Mn entre otros. [1-2]

En el capítulo anterior, se mostró que, tanto del estudio de las propiedades mecánicas como del índice de carbonilo de ambos materiales (Figura III.4 y Figura III.8), a una dada dosis, el material más deteriorado es el sometido a la menor irradiancia. Esto es que el tiempo de exposición a la radiación afecta más que la intensidad de la misma. A su vez, las curvas de ϵ_{rot} vs. dosis fueron ajustadas por sigmoides (ec. 1). La Tabla III.2 resumió la dependencia con la irradiancia de los parámetros: D_C , correspondiente a la dosis para la cual la deformación de rotura es $\frac{\epsilon_{rot}^{inicial} + \epsilon_{rot}^{final}}{2}$, y D_0 asociado a la pendiente de la curva en el punto de inflexión, $\frac{\epsilon_{rot}^{inicial} - \epsilon_{rot}^{final}}{4D_0}$, para PE y PE+AD. La Figura IV.1 muestra la correlación lineal entre la dosis crítica y la irradiancia aplicada a las muestras. Del ajuste lineal de estos parámetros se obtiene los valores detallados en la Tabla IV.1.

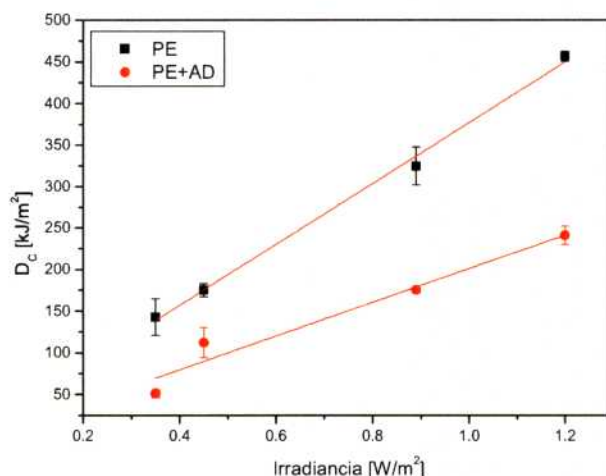


Figura IV.1: D_C vs. irradiancia para PE y PE+AD.

Tabla IV.1: parámetros de ajuste lineal del D_C vs irradiancia.

	PE	PE+AD
Ordenada [kJ/m ²]	11±12	-1±24
Pendiente [10^3 seg]	366±15	202±30
Pendiente [días]	4,2±0,2	2,3±0,4

Es decir que, dentro del error experimental, la dosis crítica para la cual se observa un decaimiento importante de las propiedades mecánicas resulta proporcional a la irradiancia. Dicha proporcionalidad está dada por un tiempo característico (la pendiente de la recta) para cada uno de los materiales. El tiempo característico es menor para el PE+AD que para el PE. Esto implica que el aditivo actúa favoreciendo la degradación y, en consecuencia, disminuyendo el tiempo a partir del cual decaen abruptamente las propiedades mecánicas.

El parámetro D_0 es inversamente proporcional a la pendiente con la cual decae la deformación de rotura en función de la dosis. En la Figura III.4, se observa que para el PE es un parámetro casi constante, mientras que para el PE+AD vemos que el decaimiento es menos pronunciado cuando mayor es la irradiancia a la que se somete la muestra. Esta misma tendencia se observa en la Figura IV.2 donde graficamos la variación de D_0 en función de la irradiancia. Si bien los valores obtenidos no son suficiente para establecer una tendencia, podemos observar que los valores de D_0 para PE permanecen casi constantes, mientras que para PE+AD aumentan con la irradiancia, efecto que se puede atribuir entonces a la presencia del aditivo.

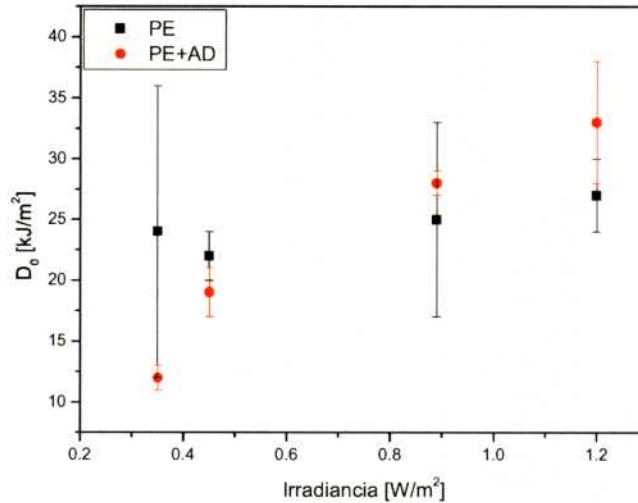


Figura IV.2: D₀ vs. irradiancia para PE y PE+AD.

Los resultados experimentales de cromatografía por permeación en geles mostraron la disminución del peso molecular en función de la dosis a una dada irradiancia para las muestras sometidas a $0,45\text{W/m}^2$ a 50°C (Figura III.13). Al inicio de la exposición a la radiación UV, el aditivo produjo mayor disminución del peso molecular del PE. Sin embargo, luego de dosis superiores a 75kJ/m^2 (2 días de exposición a radiación) la disminución del peso molecular siguió un mismo comportamiento para el PE y el PE+AD. Por lo tanto, se infiere que en esta etapa la degradación de ambos materiales ocurre por el mismo mecanismo.

Uno de los objetivos de este trabajo ha sido el de tratar de correlacionar el cambio en la respuesta mecánica, evaluado mediante la ϵ_{rot} , con las modificaciones estructurales en el material irradiado, medidas por el IC y el Mn. En el estudio de ϵ_{rot} vs. dosis se estableció que el aditivo disminuye el tiempo necesario de exposición a la radiación para alcanzar la dosis crítica, acelerando apreciablemente la oxidación del PE. La disminución del peso molecular muestra que la acción del aditivo ocurre en las etapas iniciales de la degradación, produciendo un rápido decaimiento inicial del peso molecular, pero que, luego de un dado nivel de oxidación, su acción pierde efecto. Se puede explicar este comportamiento considerando que el aditivo contiene principalmente manganeso (resultado del estudio por FRX). Este metal de transición actúa favoreciendo la descomposición de los hidroperóxidos, por vía radicalaria. Estos hidroperóxidos, formados inicialmente por termo-oxidación y por esfuerzos mecánicos durante el soplado de las películas, se agotan, y es la formación de hidroperóxidos la etapa limitante de la velocidad de degradación. Luego, la degradación del PE+AD sigue

su curso por acción de los radicales libres ya generados y por acción de la radiación UV como principal iniciador de la degradación, es decir, el mismo mecanismo de degradación que en el caso del PE.

El agotamiento de los hidroperóxidos iniciales produce una desaceleración en la degradación con una consecuente disminución en la pendiente del decaimiento de las propiedades mecánicas vs. la dosis, es decir, aumento de D_0 .

En la Figura VI.3 se comparan los valores obtenidos para D_C y D_0 en el ajuste de las curvas de ϵ_{rot} vs dosis (Tabla III.2) con los del ajuste de Mn vs dosis (Tabla III.6) para las muestras sometidas a $0,45W/m^2$ a $50^\circ C$. Las pendientes de decaimiento, D_0 , no presentan diferencias significativas, sin embargo la D_C del decaimiento del peso molecular es menor que la de la ϵ_{rot} . Para apreciar mejor este efecto en la Figura VI.4 que presenta la ϵ_{rot} vs. Mn, permite apreciar que para que se produzca el decaimiento de las propiedades mecánicas, se requiere alcanzar previamente cierta disminución del peso molecular del polímero.

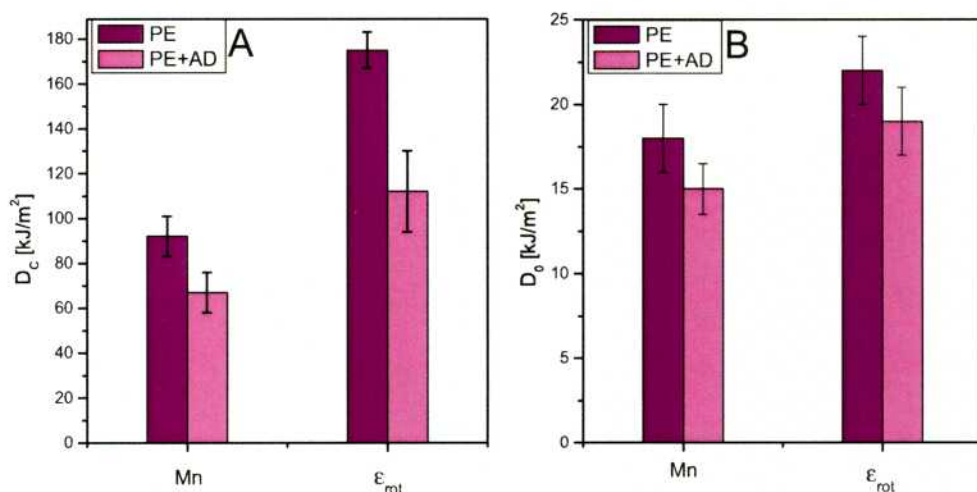


Figura IV.3: D_C (A) y D_0 (B) obtenidos para el ajuste de las curvas de ϵ_{rot} vs. dosis y Mn vs. dosis para muestras de PE y PE+AD irradiadas a $0,45W/m^2$ a $50^\circ C$

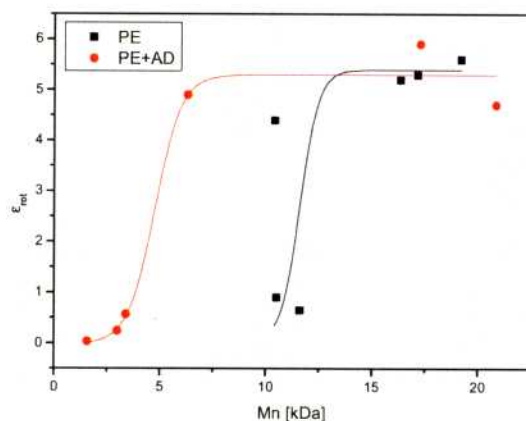


Figura IV.4: Mn vs ϵ_{rot} de las muestras irradiadas a $0,45 \text{ W/m}^2$ a 50°C

Nótese también en la Figura IV.4 la retención de las propiedades mecánicas en el PE+AD que mantiene la ϵ_{rot} aun a bajos pesos moleculares, hasta que se produce la abrupta caída del mismo para Mn menores a 5kDa. Para el PE la caída de las propiedades mecánicas se da para Mn de 10 kDa.

En la Figura IV.5 se representa D_C y D_0 vs. la temperatura para las muestras irradiadas a $0,89\text{W/m}^2$ a 50°C y 70°C . Si bien estos datos no son suficientes para establecer una relación funcional, se observa que, al aumentar la temperatura la dosis crítica disminuye tanto para el PE como para el PE+AD a medida que se eleva la temperatura.

Al igual que en las muestras irradiadas a la misma temperatura y diferentes irradiancias, el D_0 para el PE no presenta una variación significativa con la temperatura, mientras que para el PE+AD la pendiente con la cual decae la ϵ_{rot} es mayor a mayor temperatura, es decir el D_0 disminuye con la temperatura.

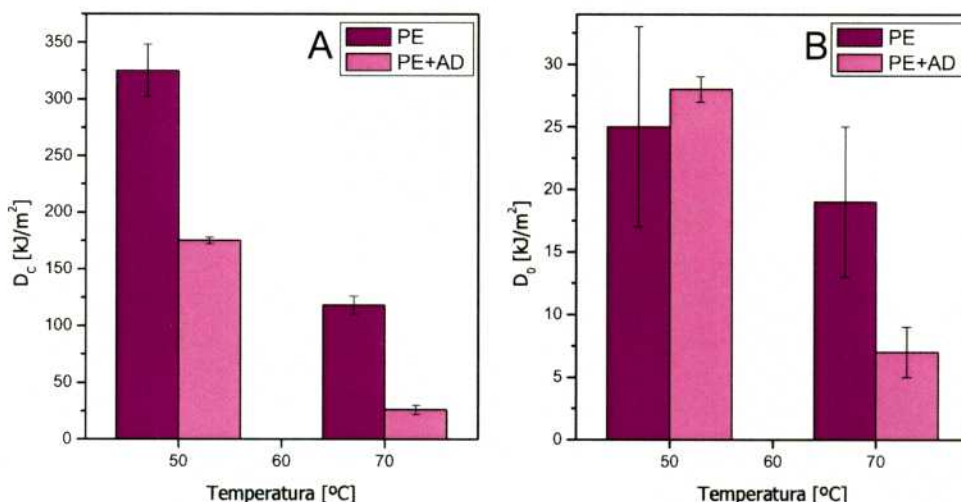


Figura IV.5: D_c (A) y D_0 (B) vs. temperatura de muestras irradiadas a $0,89\text{W/m}^2$ a 50°C y 70°C .

Finalmente en la Figura IV.6 vemos que el índice de carbonilo no es un buen indicador de las etapas iniciales de degradación, y que dicho parámetro resulta apreciable recién para Mn menores a 3 kDa. Por lo tanto, IC es un parámetro apto para el seguimiento de la degradación en etapas avanzadas.

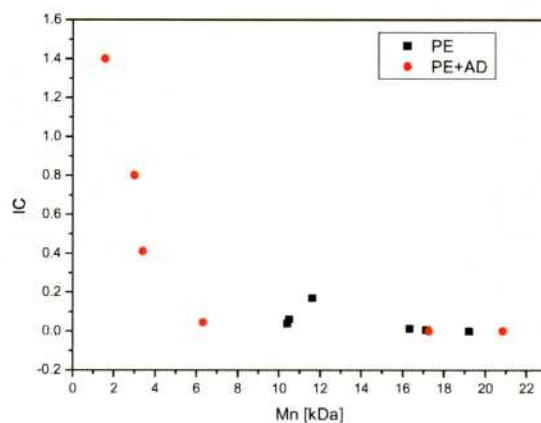


Figura IV.6: Mn vs. IC de muestras irradiadas a $0,45\text{W/m}^2$ y 50°C

IV.2 Degradación Térmica

En el capítulo III se presentaron los resultados de las muestras degradadas térmicamente a 56°C , 83°C y 110°C . Para esta degradación abiótica de las muestras de PE y PE+AD se obtuvo una tendencia opuesta a lo esperado según la bibliografía [3-6]. En este caso se observó el decaimiento de las propiedades mecánicas para el PE, mientras que el PE+AD no se vio afectado salvo en la condición más severa: el tratamiento térmico a 110°C (Figura III.6).

La Figura IV.6, muestra que el índice de carbonilo es un parámetro poco sensible y solo permite el seguimiento de la degradación del material en estados avanzados de la misma. Dada que el nivel de degradación térmica alcanzado fue bajo, no se llegan a apreciar cambios en los espectros de FT-IR de las muestras degradadas térmicamente.

La resistencia de ambos materiales a la degradación térmica puede atribuirse a la presencia de antioxidantes que permitan el moldeado del material a elevada temperatura sin que se degrade. El PE+AD requiere principalmente de esta clase de antioxidantes para evitar la acción de los pro-degradantes antes de que el producto llegue al fin de su vida útil [7,8].

IV.3 Degradación Biótica

Los ensayos de degradación en compost se realizaron sobre 2 grupos de muestras: las que presentaron el mayor grado de deterioro ($0,89\text{W/m}^2$ a 70°C durante 4 días), y con las muestras de las cuales tenemos datos del peso molecular, eligiendo el tiempo de mayor exposición ($0,45\text{W/m}^2$ a 50°C durante 9 días). En los resultados vimos que en las etapas iniciales, la degradación biótica en los frascos con PE+AD previamente degradados era mayor que en los frascos con PE+AD sin degradar y éste a su vez mayor que en los frascos de PE degradado previamente. Y finalmente, al cabo de cierto tiempo, según la muestras analizada, se alcanzaba una meseta a partir de la cual no se detectaba más acumulación de CO_2 con respecto a los blancos.

Es destacable como ambas muestras de PE+AD, la irradiada a $0,45\text{W/m}^2$ a 50°C durante 9 días y la irradiada a $0,89\text{W/m}^2$ a 70°C durante 4 días, alcanzan aproximadamente un 20% de acumulación de CO_2 al cabo de 120 y 90 días respectivamente (Figura III.14). Si bien es de esperar que la muestra irradiada a $0,89\text{W/m}^2$ a 70°C durante 4 días se encuentre más degradada que la sometida a $0,45\text{W/m}^2$ a 50°C durante 9 días en base al IC (5,6 y 1,4 respectivamente), ambas muestras alcanzan una meseta en un porcentaje de degradación muy similar. Es decir, que pese a haber sometido las muestras a un tratamiento más severo de degradación abiótica el porcentaje de degradación en compost final alcanzado es el mismo, solo difiere el tiempo requerido para alcanzarlo.

También es llamativo el alto nivel inicial de degradación biótica que sufren las muestras de PE+AD con respecto a las de PE, tanto las pre-tratadas como las sin tratar.

Esto implica que los aditivos actúan como fuente de nutrientes para los microorganismos. En la bibliografía se ha observado que la presencia de CaCO_3 como aditivo, pese a no favorecer la degradación abiótica de films de polietileno, produce un aumento en la acumulación de CO_2 [6]. Considerando que se ha detectado calcio en las muestras por FRX, podemos suponer la presencia de este aditivo, que el compost puede estar dando lugar a la reacción $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Si bien el aditivo favorece apreciablemente la degradación abiótica del PE por radiación UV, esta degradación no es suficiente para producir una disminución del peso molecular tal que el material resulte compostable aun en las condiciones severas de irradiación. Incluso, en el caso de degradación más severo, donde el PE presenta menor degradación abiótica que el PE+AD (IC 0,59 y 5,6 respectivamente), ambos alcanzan el mismo nivel de degradación aeróbica.

Finalizado el ensayo de degradación en compost, las muestras irradiadas a $0,89\text{W/m}^2$ a 70°C durante 4 días, se observaron por SEM (Figura III.16 y Figura III.17). En las muestras de PE+AD se detecta la presencia de colonias de microorganismos y la formación de una bio-película sobre la superficie del plástico. La presencia colonias bacterianas no es un indicio de biodegradación, como afirman algunos autores, porque si bien el material se degradó en compost, no lo hizo de forma completa, ni en plazos de tiempo aceptables. Así mismo no se observa la adhesión de colonias al PE sin aditivo y sin embargo este sufrió el mismo nivel de degradación biótica que el PE+AD.

IV.4 Referencias

1. *Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behavior of LDPE.* **Roy, P.K.; Surekha, P.; Raman, R.; Rajagopal, C.**, 2009, Polym. Deg. Stab., Vol. 94, págs. 1033–1039.
2. *Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium.* **Roy, P. K.; Titus, S.; Surekha, P.; Tulsi, E.; Deshmukh, C.; Rajagopal, C.** 2008, Polym. Deg. Stab., Vol. 93, págs. 1917–1922.
3. *Oxo-biodegradable carbon backbone polymer – Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions.* **Chiellini, E.; Corti, A.; D'Antone, S. ; Baciú, R.** 2006, Polym. Deg. Stab., Vol. 91, págs. 2739-2747.
4. *Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments.* **Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; Petersen H.** 2006, Polym. Deg. Stab., Vol. 91, págs. 1556-1562.
5. *Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation.* **Corti, A.; Muniyasamy, S.; Vitali, M.; Imam, S.; Chiellini, E.** 2010, Polym. Deg. Stab., Vol. 95, págs. 1106-1114.
6. *Aerobic Biodegradation Of Calcium Carbonate Filled Polyethylene Película Containing Pro-Oxidant Additives.* **Husarova, Lucie; Machovsky, Michal; Gerych, Pavel; Houser, Josef y Koutny, Marek.** 2010, Polym. Deg. Stab., Vol. 95, págs. 1794-1799.
7. *A comparative study of the degradability and Recyclability of different classes of degradable Polyethylene.* **Albertsson, Ann-Christine; Huang, Samuel.** Degradable polymers, recycling, and plastics waste management. Marcel Dekker, Inc. 1995, USA, págs. 117-138.
8. *Polyolefins with controlled environmental degradability.* **Wiles, David; Scott, Gerald.** 2006, Polym. Deg. Stab., Vol 91, págs. 1581-1592.

Capítulo V Conclusión

La presencia del aditivo oxo-degradante favorece la degradación de las muestras de polietileno por efecto de la radiación UV. Esta degradación produce cambios estructurales, como la disminución del peso molecular del polímero y la generación de productos de oxidación detectables a través del seguimiento del índice de carbonilos. Estos cambios estructurales promueven el decaimiento de las propiedades mecánicas. Cabe señalar que, de los diversos parámetros obtenidos en los ensayos de tracción, la deformación a rotura resultó el más sensible y en consecuencia el más apto para el seguimiento de la degradación del PE. Así mismo se observó que el índice de carbonilos no es una medida sensible para el seguimiento de las etapas iniciales de la degradación abiótica del material.

Tanto los datos experimentales que dan cuenta de la disminución del peso molecular como de la deformación a rotura versus la dosis, pudieron ajustarse por funciones sigmoides caracterizadas por la dosis crítica, D_C , (punto de inflexión de la curva) y D_0 (pendiente de la curva en dicho punto).

Se estableció que la dosis crítica para la cual se observa un decaimiento importante de las propiedades mecánicas resulta proporcional a la irradiancia. Dicha constante de proporcionalidad corresponde a un tiempo característico que resulta menor para el PE+AD que para el PE. Esto implica que el aditivo actúa favoreciendo la degradación y, en consecuencia, disminuyendo el tiempo a partir del cual decaen abruptamente las propiedades mecánicas.

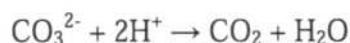
También se observó que el aditivo actúa en las etapas iniciales de la degradación, produciendo un rápido decaimiento inicial del peso molecular, pero luego de un dado nivel de oxidación, su acción pierde efecto. Este comportamiento se atribuye a la presencia de manganeso que actúa favoreciendo la descomposición de los hidroperóxidos, por vía radicalaria. Estos hidroperóxidos, formados inicialmente por termo-oxidación y por esfuerzos mecánicos durante el soplado de las películas, se agotan y es la formación de hidroperóxidos la etapa limitante de la velocidad de degradación. Luego, la degradación del PE+AD sigue su curso por acción de los radicales libres ya generados y por acción de la radiación UV como principal iniciador de la degradación, es decir, el mismo mecanismo de degradación que en el caso del PE sin aditivo. El agotamiento de los grupos hidroperóxidos, que ocurre en más rápido en

las muestras con aditivo, produce una desaceleración en la degradación evidenciada por el aumento de D_0 .

Si bien no se cuenta con suficientes datos experimentales para establecer una relación funcional, se observó que, la dosis crítica disminuye tanto para el PE como para el PE+AD a medida que se eleva la temperatura. Es decir, se acelera la degradación por radiación UV con la temperatura.

Los ensayos de degradación en compost de guano de ave mostraron que los niveles de degradación biótica alcanzados por las muestras con aditivo, previamente sometidas a radiación UV, no alcanzaron niveles significativos de acumulación de CO_2 (se alcanzó solamente un 20%), aún para las muestras sometidas a las condiciones más severas de irradiación.

Es preciso destacar el alto nivel inicial de degradación que sufren las muestras de PE+AD con respecto a las de PE, tanto las pre-tratadas como las sin tratar a ser expuestas a microorganismos en compost. Este comportamiento se atribuye a que los aditivos actúan como fuente de nutrientes para los microorganismos o bien dan lugar a la formación de CO_2 , pero no por procesos de degradación biótica. Por ejemplo, el $CaCO_3$ se emplea como aditivo pese a no favorecer la degradación abiótica de películas de polietileno, sin embargo, contribuye a la generación de CO_2 al producirse la siguiente reacción:



Finalmente, si bien el aditivo favorece apreciablemente la degradación abiótica del PE por radiación UV, esta degradación no es suficiente para producir una disminución del peso molecular tal que el material resulte compostable aún en las condiciones más severas de irradiación. Además, en el caso de degradación más severo, donde el PE presenta menor degradación abiótica que el PE+AD (IC 0,59 y 5,6, respectivamente), ambos alcanzan el mismo nivel de degradación biótica. Por lo tanto el PE+AD, aun sometido a condiciones de degradación abióticas previas no puede ser considerado como biodegradable y no constituye una solución a la acumulación de residuos sólidos urbanos.

Asimismo, se debe enfatizar el hecho que las condiciones de disposición final practicadas actualmente en la provincia de Buenos Aires, mercado donde han sido introducidos estos materiales, no son las adecuadas para que ocurra la oxidación

abiótica de los polímeros y mucho menos la biótica. En consecuencia, la introducción de estos materiales, además de no presentar una mejora a las condiciones actuales de impacto ambiental de los residuos plásticos, perjudica posibles vías alternativas como el reciclado, ya que, como se mostró en este trabajo, la presencia del aditivo efectivamente disminuye las propiedades mecánicas y, por ende, el tiempo de vida útil del material.

Apéndice

Procesamiento de espectros de FTIR

De cada muestra se tomaron dos espectros, los cuales se restan para obtener el espectro correspondiente al H₂O y el CO₂ que se superponen con las zonas de interés (principalmente alrededor de 1700 cm⁻¹ -1800 cm⁻¹ donde observamos los grupos carbonilos). A uno de los espectros de la muestra se le sustraen las señales del espectro del H₂O y del CO₂, de forma de disminuir las señales correspondientes a ambas interferencias. Al espectro así obtenido se le ajusta la línea de base y se lo suaviza automáticamente con el software del equipo, OMNIC.

Posteriormente el espectro al que se le ha restado la línea de base se deconvoluciona con el programa Origin 8, para determinar cada pico de interés, y el área respectiva. Para calcular el índice de carbonilo se toma el área del pico correspondiente al estiramiento (stretching) de los grupos carbonilo entre 1625 cm⁻¹ y 1830 cm⁻¹, sobre el área correspondiente al curvado (bending) de los grupos metileno entre 1420 cm⁻¹ y 1500 cm⁻¹. Otro pico más ancho que puede observarse en los espectros entre 3200 cm⁻¹ y 3600 cm⁻¹ corresponde al estiramiento del enlace H-O de grupos alcoholes, ácidos e hidroperóxidos. Este pico no puede emplearse para el seguimiento de la degradación dado que a medida que el material se deteriora, la señal se ensancha y se superpone con las debidas a los estiramientos asimétrico y simétrico de los metilenos a 2919 cm⁻¹ y 2851 cm⁻¹, respectivamente.

En los espectros obtenidos para varias muestras altamente degradadas, se distingue un pico próximo al de los grupos carbonilos, correspondiente al estiramiento de dobles enlaces a 1640 cm⁻¹. Las bandas correspondientes al curvado no se llegan a distinguir por el ruido de la determinación. Se utilizó Origin 8 para la deconvolución de las señales de los diversos grupos carbonilos. Dado que en la región del grupo carbonilo sólo se distinguían 3 picos, para la deconvolución Lorentziana se tomaron las posiciones promedios de dichos picos (1713 cm⁻¹, 1741 cm⁻¹ y 1776 cm⁻¹) y se ajustó cada espectro entre 1625 cm⁻¹ y 1830 cm⁻¹ por la suma de 3 Lorentzianas, esto es:

$$y = \frac{2A_1}{\pi} \left(\frac{w_1}{4(x-1713)} \right)^2 + \frac{2A_2}{\pi} \left(\frac{w_2}{4(x-1741)} \right)^2 + \frac{2A_3}{\pi} \left(\frac{w_3}{4(x-1776)} \right)^2 \quad (1)$$

donde A_n corresponde al área del pico n y w_n al ancho.

Publicaciones y congresos

- *Degradación de películas de polietileno con aditivo oxo-degradable.* **Yashchuk, O.; Portillo, F. S.; Hermida, E. B.** 2011, 11º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales SAM / CONAMET.
- *Degradation of polyethylene film samples containing oxodegradable additives.* **Yashchuk, O.; Portillo, F. S.; Hermida, E. B.**, 2012, Procedia Materials Science, Vol. 1, págs. 439-445.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A G