

***“Modificación de plásticos reciclados por haces de electrones
para su aplicación en materiales compuestos”***

***CARRERA: ESPECIALIZACIÓN EN RADIOQUÍMICA
Y APLICACIONES NUCLEARES***

Alumno: Ing. Brian Marcelo Matías Borda

Director: Esp. María Nazarena Ciavaro

Co-director: Dra. María Verónica Vogt

Marzo 2025



UNSAM
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
SAN MARTÍN

Tabla de abreviaturas

ATG: Análisis termogravimétrico

IRMG: Índice de residuos mal gestionados)

kGy: kilogray (10^3 gray)

MEB: Microscopia electrónica de barrido

MeV: mega electron-volt (10^6 eV)

MM: mega millón (10^{12})

Mt: megatonelada (10^6 t)

NUTEC: Tecnología Nuclear para el control de la contaminación por plásticos

OIEA: Organismo internacional de energía atómica

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de alta densidad

PEBD Polietileno de baja densidad

PELBD: Polietileno lineal de baja densidad

PNRI: Instituto de investigaciones nucleares de Filipinas

PP: Polipropileno

t: tonelada

UV: ultravioleta

Tabla de abreviaturas

INDICE

Resumen	1
1 Introducción	2
1.1 Polímeros	2
1.1.1 PEAD	2
1.1.1.1 Propiedades físico-químicas	3
1.1.1.2 Aplicaciones y relevancia global	3
1.1.2 PP	5
1.1.2.1 Propiedades físico-químicas	5
1.1.2.2 Aplicaciones y relevancia global	5
1.1.3 Reciclado de plásticos	7
1.1.3.1 Reciclado de plásticos en Argentina	8
1.1.4 Irradiación con haces de electrones	9
1.1.4.1 Tratamiento de plásticos con radiación Ionizante	9
1.1.5 Procesamiento de plásticos	11
1.1.6 Técnicas de caracterización	13
1.1.6.1 Determinación de fracción en gel	13
1.1.6.2 ATG	13
1.1.6.3 Microscopia MEB	14
1.1.6.4 Ensayo de flexión	14
1.1.6.5 Ensayos de impacto	14
1.1.7 Objetivos del trabajo	16
2 Materiales y métodos	17
2.1 Materiales	17
2.2 Métodos	17
2.2.1 Irradiación de muestras	17
2.2.2 Procesamiento de mezclas	19
2.2.3 Ensayo de fracción en gel	21
2.2.4 ATG	22
2.2.5 Microscopia MEB	23
2.2.6 Ensayo de flexión	23
2.2.7 Ensayo de impacto	24
2.2.8 Análisis estadísticos ANOVA	24

3.	Resultados y discusiones	25
4.	Conclusiones	39
5.	Referencias Bibliográficas	40
	Anexo 1 – Curvas de ATG	44
	Anexo 2 – Imágenes de microscopia MEB	48
	Anexo 3 – Curvas de tensión-deformación de ensayos de flexión	53

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de la irradiación con haces de electrones en plásticos reciclados, específicamente polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP), para mejorar sus propiedades y viabilidad en aplicaciones industriales. Los plásticos son materiales ampliamente utilizados, pero su reciclaje no está consolidado globalmente debido a factores socioeconómicos y culturales. Sin embargo, el desarrollo de cooperativas de reciclado, el fomento de separación y reciclado en la población por parte de gobiernos y el acceso a tecnología ha permitido considerar los plásticos reciclados como materias primas viables, siempre que se optimicen sus propiedades mediante técnicas como la irradiación.

El estudio utilizó pellets de PEAD y PP reciclados, mezclados con carbonato de calcio como carga. Las muestras fueron irradiadas con haces de electrones a diferentes dosis (5, 10, 15 kGy para PEAD y 100, 200, 300 kGy para PP) y luego procesadas mediante extrusión y prensado caliente. Se caracterizaron las muestras mediante técnicas como fracción en gel, análisis termogravimétrico (ATG), microscopía electrónica de barrido (MEB), ensayos de flexión y de impacto. Los resultados mostraron que la fracción en gel en las muestras de PEAD irradiado fue baja (<2%), indicando una capacidad limitada de entrecruzamiento. En cambio, las muestras de PP irradiado presentaron un aumento significativo en la fracción en gel con la dosis aplicada.

En el análisis termogravimétrico, las muestras de PEAD irradiado mostraron temperaturas de descomposición superiores a 410°C, mientras que las de PP irradiado presentaron mayores temperaturas de descomposición (>463°C), indicando una mayor estabilidad térmica. La microscopía MEB no reveló diferencias en la morfología de las muestras, mostrando una distribución homogénea del carbonato de calcio y una matriz polimérica uniforme. En los ensayos de flexión, no se encontraron diferencias significativas en la resistencia a la flexión entre las muestras irradiadas y no irradiadas. Sin embargo, en los ensayos de impacto, las muestras de HDPE irradiado mostraron una disminución en la resistencia al impacto con dosis bajas (5 kGy), pero esta resistencia aumentó levemente con dosis más altas (15 kGy). En el caso del PP, la resistencia al impacto disminuyó con el agregado de material irradiado (100kGy) pero aumentó con los valores de dosis hasta alcanzar al control.

En conclusión, la irradiación con haces de electrones tiene un efecto variable sobre las propiedades de los plásticos reciclados, esto depende de la dosis aplicada y del tipo de polímero. Las dosis de 100 y 200 kGy para PP y 5, 10 y 15 kGy para HDPE son viables para mejorar la estabilidad térmica y las propiedades mecánicas, aunque se debe evitar el uso de dosis muy altas (300 kGy) en PP debido a la falta de mejora significativa. Este estudio sugiere que la irradiación puede ser una estrategia efectiva para revalorizar plásticos reciclados, promoviendo una economía más circular y sostenible.

1 Introducción

Los plásticos son materiales compuestos por aditivos y polímeros los cuales han tenido un gran desarrollo en los últimos 70 años. Desde entonces se han sintetizado una gran cantidad de polímeros y debido a su versatilidad de procesamiento, las propiedades mecánicas que con capaces de alcanzar y su baja densidad en comparación a otros materiales algunos de ellos hoy en día forman parte de una gran cantidad de productos en distintos campos de aplicaciones [1]. Su uso en distintos productos a permitido el reemplazo de otros materiales como madera, papel, metal, entre otros. Se estima que a nivel mundial el uso anual por persona fue de 60 kg en 2023 [2], la producción mundial de 2022 fue de 400 Mt [1] y para 2050 se estima que la producción mundial supere las 500 Mt [3]. En base a estas estimaciones de consumo y recuperación es necesario estudiar la reprocesabilidad de los plásticos con el fin de poder aumentar sus usos en estado reciclado, resolviendo los problemas que tienen asociados estos materiales.

1.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas cuya estructura está formada por monómeros que se repiten. Existen polímeros de origen natural (Ácido desoxirribonucleico, celulosa) y de origen sintético (polivinilalcohol), estos últimos han sido desarrollados desde comienzos del siglo XX y se han sintetizados una gran cantidad de polímeros con diversas aplicaciones del día a día, desde uso textil, hasta aplicaciones en la industria alimenticia, farmacéutica y espacial [4].

Los polímeros se pueden clasificar de distintas formas según: [4]

- Tipos de monómeros que los forman: homopolímeros o copolímeros.
- Método de síntesis: polimerización, condensación o de adición.
- Respuesta a la temperatura: termoplásticos o termoestables.

En este trabajo se utilizaron los polímeros polietileno de alta densidad (PEAD) y el polipropileno (PP), ambos termoplásticos de amplio uso.

1.1.1 Polietileno de alta densidad (PEAD)

El polietileno de alta densidad (PEAD) es un polímero termoplástico sintetizado mediante la polimerización del etileno bajo condiciones catalíticas específicas (generalmente catalizadores Ziegler-Natta o sistemas metallocenos), lo que resulta en una estructura macromolecular lineal con ramificaciones mínimas. Desde su introducción comercial en la década de 1950, el PEAD ha consolidado su posición como uno de los materiales poliméricos más versátiles, representando aproximadamente el 12,2% de la producción global de plásticos, con una producción anual que supera los 50 Mt³ [2,5].

1.1.1.1 Propiedades físico-químicas y mecánicas

El PEAD se caracteriza por una combinación única de propiedades que lo hacen adecuado para aplicaciones exigentes. Su resistencia a la tracción (20–32 MPa) y su módulo de elasticidad (0,8–1,5 GPa) superan ampliamente a las del PEBD, mientras que su resistencia al impacto (según ensayos Charpy, >50 kJ/m²) lo posiciona como un material idóneo para entornos dinámicos o de carga cíclica. Su estabilidad térmica, con un punto de fusión en el rango de 120–180°C, permite su empleo en aplicaciones que requieren esterilización por autoclave o exposición intermitente a altas temperaturas. Químicamente, el PEAD exhibe una notable resistencia a ácidos minerales, bases fuertes y disolventes polares, aunque es susceptible a la oxidación bajo exposición prolongada a radiación UV. La configuración molecular confiere al material una densidad elevada (0,94–0,97 g/cm³) y una cristalinidad significativa (60–80%), diferenciándolo notablemente de otras variantes del polietileno, como el PEBDL o el PEBD [5].

1.1.1.2 Aplicaciones y relevancia global

La versatilidad del PEAD se manifiesta en su amplia adopción en sectores estratégicos, en el ámbito industrial, el PEAD encuentra aplicaciones estratégicas en múltiples sectores. En envases y embalajes, su uso es predominante en botellas para productos químicos agresivos, como detergentes y aceites industriales, gracias a su capacidad para evitar la migración de sustancias y garantizar la integridad del contenido. En infraestructura, las tuberías de PEAD cumplen normativas internacionales para la distribución de agua potable y gas, sustituyendo materiales tradicionales como el acero o el PVC debido a su resistencia a la corrosión y flexibilidad. La industria automotriz aprovecha su ligereza en tanques de combustible y componentes estructurales, contribuyendo a la reducción de emisiones de CO₂. En el campo médico, su biocompatibilidad y capacidad de esterilización lo hacen idóneo para prótesis y envases farmacéuticos [5].

En 2023 se produjo PEAD primario por un valor de USD 29,3 MM, siendo uno de los mayores productores Arabia Saudita con el 15 % global [6].

En la figura 1 se muestra la distribución de importadores a nivel mundial, los mayores importadores fueron China (17,5%) y la India (7,31%). La Argentina importó el 0,48% de la producción mundial ese año[6].

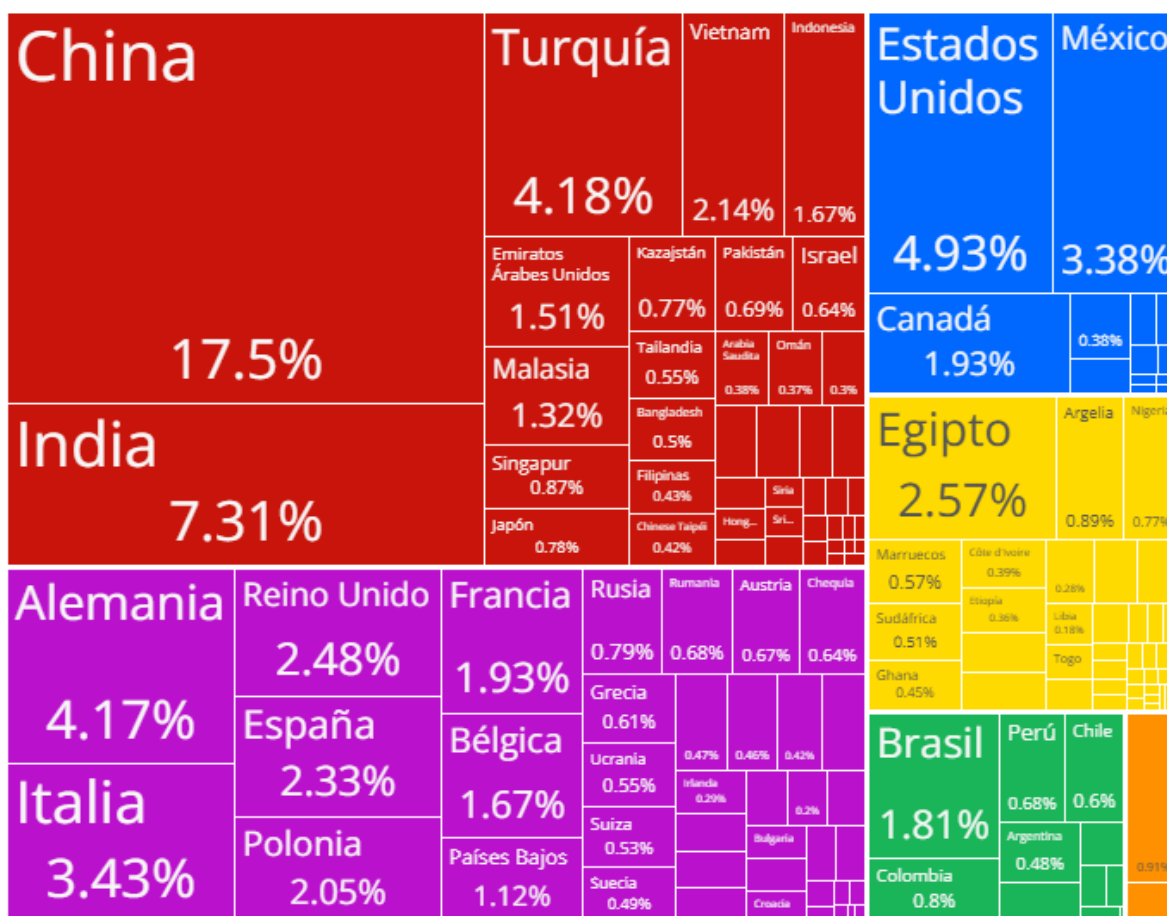


Figura 1. Distribución de importaciones de PEAD primario, 2023. [6]

1.1.2 Polipropileno (PP)

El polipropileno (PP), un polímero termoplástico derivado del propileno es uno de los plásticos más utilizados a nivel global debido a su combinación única de propiedades físicas, químicas y económicas. Perteneciente a la familia de las poliolefinas, fue sintetizado por primera vez en 1954 por Giulio Natta y Karl Ziegler, quienes revolucionaron la industria de los polímeros con su trabajo pionero en catalizadores de coordinación. Hoy, el PP representa aproximadamente el 19% de la producción mundial de plásticos, superando los 80 millones de toneladas anuales, y su demanda sigue creciendo impulsada por su versatilidad y sostenibilidad relativa [2,5].

1.1.2.1 Propiedades físico-químicas y mecánicas

El polipropileno (PP) se distingue por su versatilidad técnica, derivada de una combinación de propiedades mecánicas, térmicas y químicas que lo hacen idóneo para aplicaciones industriales exigentes. Con una resistencia a la tracción de 30–40 MPa y un módulo de elasticidad de 1,5–2,0 GPa, presenta menor resistencia al impacto en su forma homopolimérica (2–5 kJ/m² en ensayos Izod con muesca). En cuanto a su estabilidad térmica, tiene un punto de fusión elevado (160–170°C) que permite su uso en aplicaciones que requieren esterilización térmica o exposición a temperaturas moderadas de forma continua. Químicamente, el PP muestra resistencia a ácidos diluidos, bases y disolventes polares, aunque es vulnerable a hidrocarburos aromáticos y clorados. Estas características, sumadas a su baja densidad (0,90–0,91 g/cm³), lo posicionan como un material preferente en sectores que demandan equilibrio entre ligereza, durabilidad y costo-eficiencia [5].

Uno de los rasgos más notables del PP es su estructura semicristalina, que puede variar entre isotáctica, sindiotáctica o atáctica. La forma isotáctica, la más común, ofrece un equilibrio entre resistencia mecánica y flexibilidad, permitiendo su uso en procesos como moldeo por inyección, extrusión o termoformado. Además, su inercia química lo hace resistente a ácidos, bases y disolventes, lo que explica su presencia en entornos industriales agresivos, como tuberías de transporte de productos químicos [5].

1.1.2.2 Aplicaciones y relevancia global

En cuanto a aplicaciones, el PP permea casi todos los sectores. En envases, domina la fabricación de tapas, films flexibles y botellas, donde su barrera a la humedad protege productos sensibles. En automoción, su ligereza reduce el peso de vehículos, mejorando la eficiencia energética, y se emplea en paragolpes, paneles interiores y componentes de baterías eléctricas. Los textiles no tejidos de PP son clave en pañales, mascarillas y geotextiles, gracias a su hidrofobicidad y resistencia a la abrasión. A nivel de seguridad, su naturaleza no tóxica ha facilitado su aprobación para contacto con alimentos y aplicaciones médicas, como jeringas y envases estériles [5].

En 2023 se produjo PP primario por un valor de USD 25,1 MM, siendo uno de los mayores productores Arabia Saudita con el 18,7 % global seguido por Corea del sur (7,64%) [7].

En la figura 2 se muestra la distribución de importadores a nivel mundial, los mayores importadores fueron entre los mayores importadores estuvo China (10,6%) y la Turquía (8,7%). La Argentina importó el 0,35% de la producción mundial ese año [7].

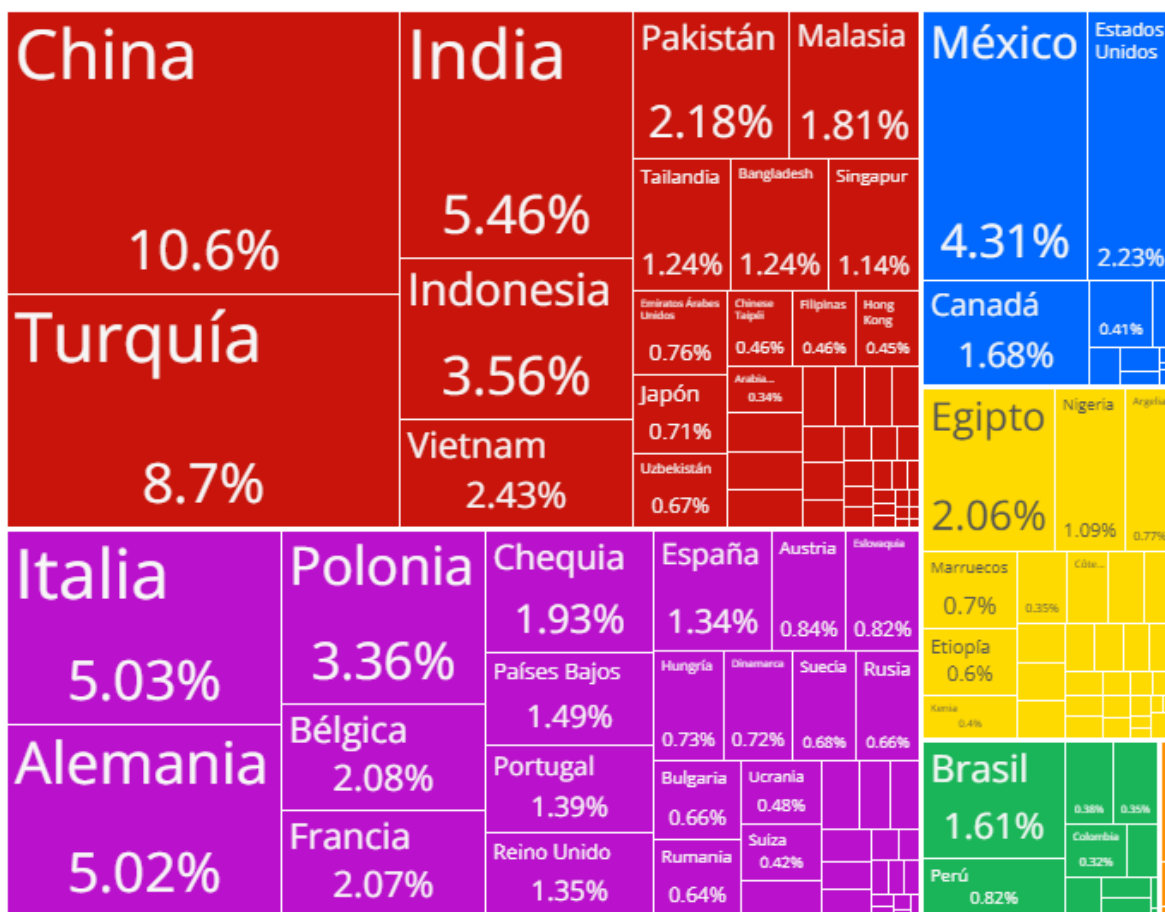


Figura 2. Distribución de importaciones de PP primario, 2023 [7].

1.1.3 Reciclado de plásticos

El reciclado se puede realizar mediante un método mecánico o un método químico. El método físico consiste en la separación y clasificación de residuos plásticos según el polímero que los constituya, para esto es necesario la participación de la sociedad y gobierno que fomenten la separación de plásticos desde su desecho en el hogar. Luego de la separación inicial se tritura y se funde el material separado y se obtiene el material para su uso. Se puede alcanzar niveles aceptables de pureza con este método, pero la diversidad de productos y aditivos puede dificultar el procesamiento final del plástico y el reprocesamiento térmico puede afectar las propiedades mecánicas. El método químico consiste en la depolimerización de las cadenas poliméricas hasta obtener los monómeros iniciales y sintetizar nuevamente el polímero. La técnica más utilizada para eso se denomina pirólisis, la cual consiste en exponer a altas temperaturas el plástico en ausencia de oxígeno [8].

En la actualidad se recicla, en promedio, solamente el 9% de los plásticos que se producen en el mundo, este valor varía dependiendo del país y de las políticas que se tengan para afrontar los residuos plásticos que pueden ser reutilizados [3,9]. Un indicador usado para medir el grado de manejo y reciclado de plásticos es el IRMG (MWI, sigla en inglés), este valor representa la relación entre los residuos plásticos que gestionan de forma inadecuada y pueden tener un efecto en el ambiente, y el que se produce. En la Figura 3 se observa como varía el valor dependiendo del país [10,11].

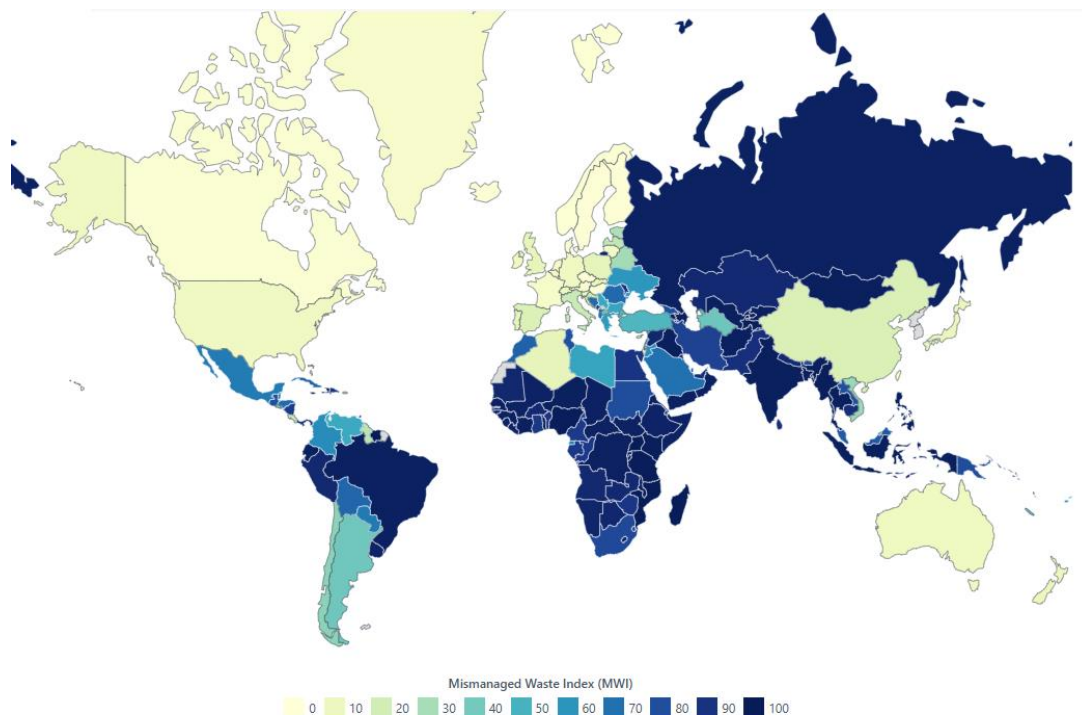


Figura 3. Valores de índice de residuos mal gestionados, 2024 [11].

1.1.3.1 Reciclado de plásticos en la Argentina

En Argentina el reciclado de plásticos se ha fomentado en los últimos 20 años, logrando un aumento del 456% respecto al año 2003 (Fig. 4) y alcanzando un 15% de reciclaje del plástico posconsumo [12]. Estos valores fueron posibles gracias a campañas de concientización para los usuarios, el desarrollo y fortalecimiento de redes de comercialización para el material reciclado, el desarrollo de una economía circular y mejora de condiciones laborales para los trabajadores de empresas recicladoras [13].



Figura 4. Evolución de plásticos reciclados (mecánico, verde) y recuperación energética (rojo) [12].

El desarrollo de un proceso de reciclaje robusto hace que sea posible la comercialización de plásticos reciclados para su uso en procesos productivos, ya sea reemplazando parcial o completamente material virgen.

1.1.4 Irradiación con haces de electrones

Las radiaciones ionizantes, sean radiación gamma, haces de electrones o rayos X, tienen una amplia variedad de aplicaciones entre ellos, tratamientos de esterilización de productos, diagnóstico y terapia en aplicaciones médicas, aumento de vida útil de alimentos, tratamientos fitosanitarios, etc. [14].

La radiación por haces de electrones es una tecnología versátil empleada para modificar las propiedades físicas, químicas y estructurales de materiales. Este proceso implica la exposición de sustancias a electrones acelerados (energías típicas: 0.1–10 MeV), capaces de transferir energía a nivel atómico y molecular [15].

Mecanismos de Interacción

Cuando los electrones penetran un material, interactúan con los átomos mediante dos mecanismos dominantes:

- Ionización: Arranque de electrones orbitales, generando iones y/o radicales libres.
- Excitación: Promoción de electrones a niveles energéticos superiores, seguida de relajación con emisión de calor o luz.

Estos fenómenos desencadenan una cascada de reacciones secundarias que alteran la microestructura y funcionalidad del material. Los efectos dependen de parámetros como la dosis (kGy), la energía del haz, la composición del material y las condiciones ambientales (atmósfera, temperatura) [15].

1.1.4.1 Tratamiento de plásticos con radiación ionizante

Los efectos de las radiaciones ionizantes en los polímeros tienen un historial de estudio debido a la gran presencia que tienen en diversos productos que son irradiados. Los efectos que pueden producirse son [16,17]:

- entrecruzamiento entre cadenas moleculares
- degradación por cortes de cadenas moleculares
- injerto químico

Estos efectos modifican tanto la capacidad de procesamiento del material como las propiedades finales del producto, lo cual es necesario su estudio con el fin de tener un mayor control sobre estas modificaciones para resolver problemas actuales sobre el uso de plásticos [16,17].

La iniciativa Tecnología Nuclear para el control de la contaminación por plásticos (NUTEC Plastics) es un programa de actividades de la OIEA que tienen como objetivo fomentar el uso de técnicas de rastreo isotópico para la evaluación del nivel de microplásticos en ecosistemas marinos y favorecer el reciclado de plásticos mediante la aplicación de radiaciones ionizantes, como lo esquematiza la Fig. 5 [18].

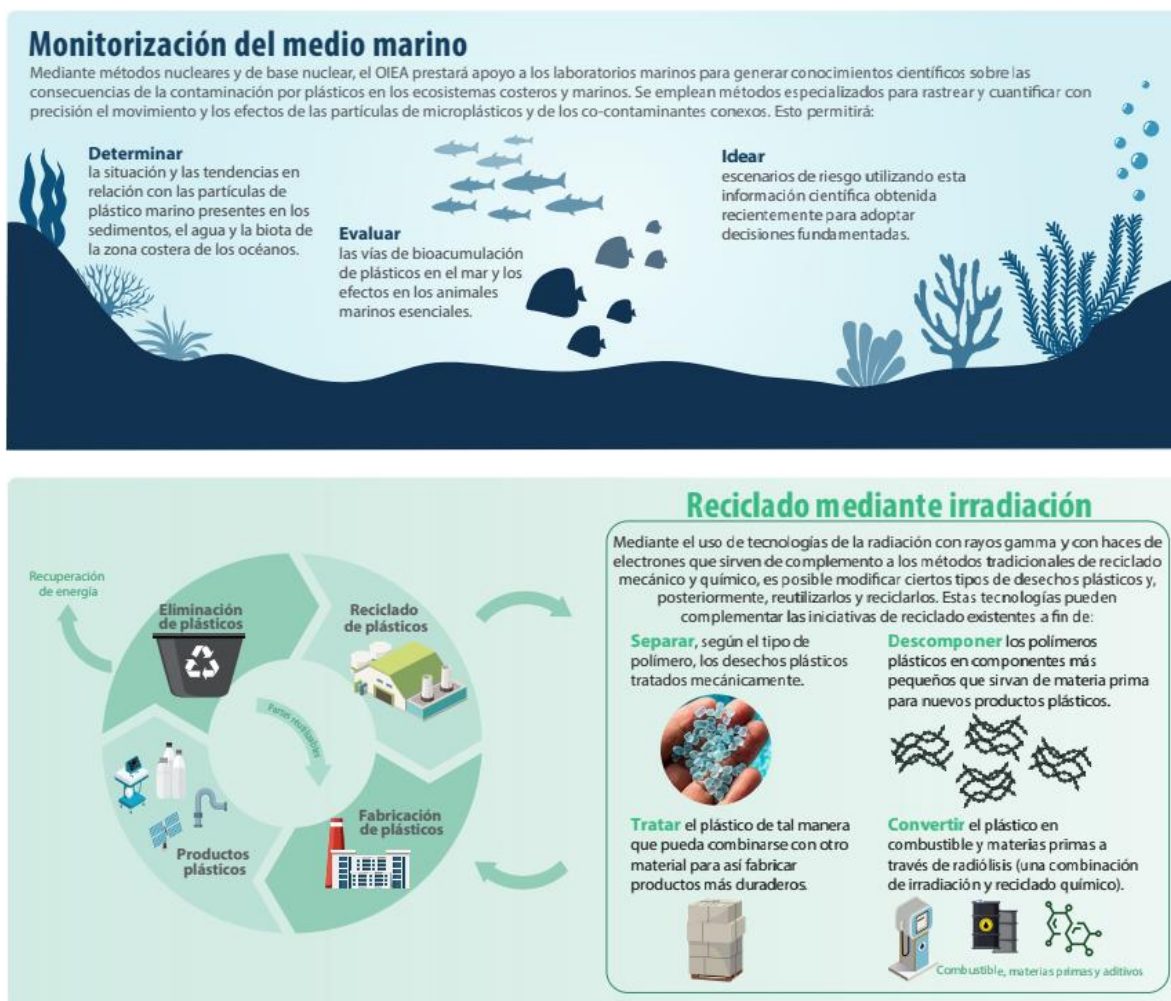


Figura 5. Objetivos de Iniciativa NUTEC Plastics. OIEA [18].

El programa está orientado al reciclado de plásticos y plantea un desafío en el que se busca propuestas de aplicaciones que experimenten con los efectos de la radiación, permitiendo obtener materiales o productos aptos para su uso y que tengan valor agregado.

1.1.5 Procesamiento de plásticos

Extrusión de plásticos

La extrusión de plásticos se realiza mediante una extrusora, la misma es una máquina fundamental en el procesamiento de materiales termoplásticos y algunos elastómeros, diseñada para transformar materias primas en productos de forma continua y con geometrías específicas. Su principio de operación se basa en la fusión, homogenización y conformado de polímeros mediante la combinación de calor, presión y esfuerzo mecánico. Este equipo es esencial en sectores como la fabricación de envases, construcción, automoción y reciclaje, permitiendo la producción de perfiles, láminas, tuberías, filamentos y otros artículos de uso cotidiano [19].

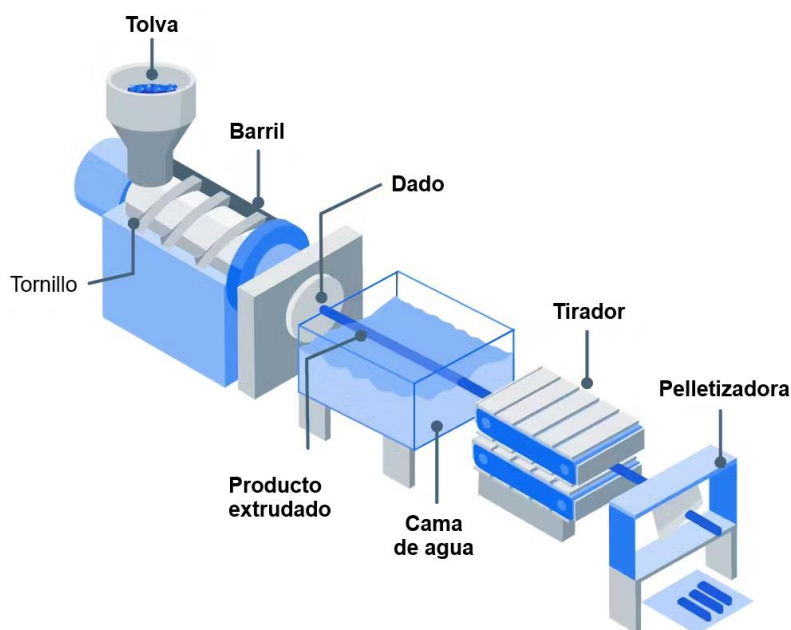


Figura 6. Esquema de partes de una extrusora y componentes adicionales, modificado de [20].

La extrusora consta de cinco componentes esenciales que interactúan para convertir materias primas en productos terminados. La tolva de alimentación sirve como punto de entrada para los gránulos, pellets o polvos, ya sean vírgenes, reciclados o mezclas de ambos. Desde allí, el material ingresa al cilindro (o barril), un tubo metálico resistente a altas temperaturas, equipado con resistencias eléctricas o bandas calefactoras que elevan la temperatura del polímero hasta su fusión (entre 150 y 300°C, dependiendo del tipo de plástico). Dentro del cilindro, el tornillo sinfín —un eje rotativo de diseño variable en diámetro, relación longitud-diámetro (L/D) y pasos de compresión— transporta, compacta, funde y homogeneiza el material. Al final del cilindro, el dado (o boquilla), un molde metálico de precisión define la geometría final del producto, ya sea un tubo, lámina o perfil específico. Por último, el sistema de enfriamiento, compuesto por bancos de agua o aire, solidifica rápidamente el material extrudido, fijando su forma y propiedades mecánicas. Luego de este último es habitual que haya una peletizadora de tal forma de obtener el material extrudado para ser usado en otras mezclas [19,21].

El proceso de extrusión se divide en etapas secuenciales que garantizan un flujo controlado y eficiente. Inicia con la alimentación, donde los gránulos se depositan en la tolva y descienden por gravedad hacia el cilindro. En la zona de transporte, el tornillo sinfín desplaza el material hacia adelante mientras el calor gradual lo ablanda. Al avanzar, la zona de compresión reduce la profundidad de los filetes del tornillo, aumentando la presión y fricción para fundir completamente el polímero. En la zona de dosificación, el material fundido se homogeniza y se dosifica a presión constante hacia el dado. Finalmente, en la etapa de conformado y enfriamiento, el plástico fundido atraviesa el dado, adoptando su forma definitiva, y se solidifica mediante sistemas de enfriamiento activo, asegurando estabilidad dimensional y preparando el producto para su uso o posterior procesamiento [19].

1.1.6 Técnicas de caracterización en plásticos

1.1.6.1 Determinación de fracción en gel

El ensayo de fracción en gel es una técnica analítica que cuantifica el grado de retención de red polimérica insoluble en materiales reticulados o entrecruzados, determinando así la eficiencia de procesos como vulcanización, irradiación o curado químico. El equipo básico incluye un extractor Soxhlet, un solvente, una estufa para secado y una balanza analítica de alta precisión. Su objetivo principal es diferenciar las fracciones solubles (cadenas no reticuladas) e insolubles (red tridimensional), clave para evaluar la integridad estructural en polímeros modificados [22,23].

El procedimiento inicia con la preparación de muestras de masa conocida, que se sumergen en el solvente dentro del extractor Soxhlet. Bajo reflujo continuo, el solvente disuelve las cadenas lineales no reticuladas, dejando intacta la fracción de gel. Posteriormente, el residuo insoluble se seca en estufa hasta masa constante, y se calcula la fracción en gel mediante la ecuación 1.

$$\text{Fraccion en gel (\%)} = \left(\frac{\text{Masa final}}{\text{Masa inicial}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec.1. Fórmula de la fracción en gel})$$

Valores cercanos al 100% indican alta reticulación, mientras que porcentajes bajos sugieren bajo entrecruzamiento o degradación térmica/mecánica [22,23].

1.1.6.2 Análisis termogravimétrico (ATG)

Un equipo de análisis termogravimétrico (ATG) es un instrumento analítico que estudia cambios en la masa de una muestra bajo condiciones controladas de temperatura, tiempo y atmósfera. Consta de una balanza de alta precisión (sensibilidad en microgramos), un horno programable (hasta $\approx 1500^{\circ}\text{C}$), un sistema de gases (N_2 , O_2 , aire) y un crisol (de alúmina, platino o cuarzo) donde se deposita la muestra. Su función principal es medir la estabilidad térmica, composición y cinética de descomposición de materiales mediante la monitorización continua de la masa durante el calentamiento [24].

El análisis inicia con la preparación de una pequeña cantidad de muestra (5–20 mg), colocada en el crisol. Se programa el horno con una tasa de calentamiento específica y una atmósfera seleccionada (inerte para pirólisis u oxidante para estudiar combustión). Durante el calentamiento, la balanza registra pérdidas de masa por eventos como deshidratación, volatilización de aditivos o degradación térmica, así como ganancias de masa en casos de oxidación. Los datos se representan en una curva ATG (% de masa vs. temperatura) y su derivada, que identifica puntos críticos como la temperatura de máxima degradación [24].

1.1.6.3 Microscopia electrónica por barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) es una técnica avanzada que permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie de materiales, utilizando un haz de electrones en lugar de luz visible. El equipo consta de una fuente de electrones (con filamentos de tungsteno o de emisión de campo), un acelerador, lentes electromagnéticas que enfocan el haz, un detector de electrones secundarios y retrodispersados, y una cámara de vacío donde se coloca la muestra. Su función principal es analizar la topografía, composición elemental y propiedades microestructurales de materiales con aumentos de hasta 100.000X y resolución nanométrica (≈ 1 nm) [25].

El análisis comienza con la preparación de la muestra, que suele requerir recubrimiento con una fina capa de oro para mejorar la conductividad eléctrica y evitar cargas electrostáticas. Una vez colocada en el porta muestras, se genera un vacío en la cámara para evitar interferencias atmosféricas. El cañón emite electrones que, al impactar la superficie, producen señales como electrones secundarios (para topografía) y retrodispersados (para contraste composicional). Estas señales son captadas por detectores específicos y transformadas en imágenes digitales que revelan detalles morfológicos o químicos [25].

1.1.6.4 Ensayo de flexión

El ensayo mecánico de flexión es una técnica estandarizada que evalúa la resistencia y rigidez de materiales al someterlos a una carga transversal controlada. El equipo principal es una máquina universal de ensayos, compuesta por un marco estructural rígido, un cabezal móvil con una celda de carga, soportes de apoyo (para configurar ensayos de tres o cuatro puntos) y un sistema de adquisición de datos. Su objetivo es determinar propiedades como la resistencia a la flexión, el módulo de elasticidad en flexión y la deformación máxima antes de la fractura, siguiendo normas internacionales [25,26].

El análisis inicia con la preparación de probetas de geometría específica. Dependiendo el tipo de material, el estado del mismo, cómo fue fabricado, se determina las normas a emplear para realizar el ensayo, etc. La muestra se coloca sobre los soportes, separados a una distancia definida, y se aplica una fuerza mediante un punzón central, presionando a una velocidad constante. Durante el ensayo, la máquina registra la carga aplicada y la deflexión de la probeta hasta su fractura o deformación límite [25].

1.1.6.5 Ensayo de impacto

El ensayo de impacto es un método estandarizado para evaluar la tenacidad y resistencia de materiales frente a cargas dinámicas o fracturas repentinas. El equipo principal es un péndulo de impacto como se muestran en la Fig. 7, el mismo está compuesto por un brazo de masa calibrada, un mecanismo de liberación, un sistema de sujeción de probetas y un sensor que mide la energía

absorbida durante la fractura. Este ensayo, regido por normas como ASTM D256 o ISO 179, determina propiedades críticas como la energía de fractura (en Julios, J) y la sensibilidad a entallas, esenciales para aplicaciones en entornos exigentes [25,26].

El procedimiento inicia con la preparación de probetas normalizadas, frecuentemente con una entalla estandarizada para concentrar tensiones. La muestra se fija en el soporte, y el péndulo se eleva a una altura específica, almacenando energía potencial. Al liberarse, impacta la probeta, fracturándola. La energía residual del péndulo tras la rotura se resta de la inicial, calculando la energía absorbida por el material. Los resultados se expresan en J/m^2 (energía por unidad de área de la probeta usada), indicando la tenacidad. En materiales dúctiles, la fractura absorbe más energía (deformación plástica), mientras que los frágiles muestran valores bajos (fractura instantánea) [25,26].

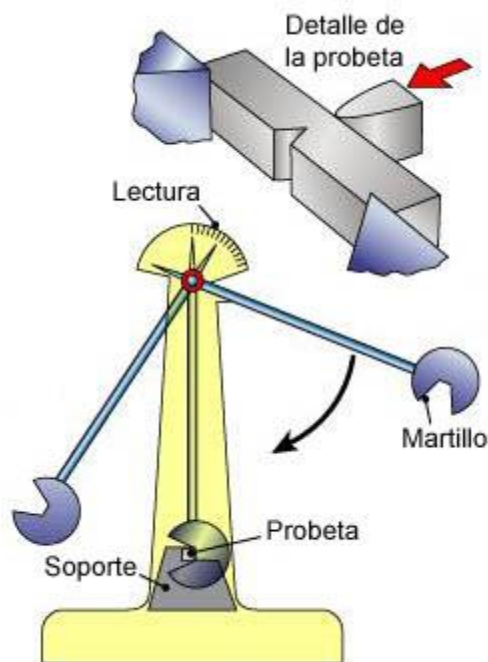


Figura 7. Esquema de péndulo de impacto y probeta [27].

1.1.7 Objetivos

En Argentina, la tecnología de haces de electrones aún se encuentra en una etapa temprana, con aplicaciones limitadas a ciertas fases de procesos productivos muy específicos. Esta situación restringe las posibilidades de investigación en otros ámbitos de aplicación. Además, el estudio de los efectos de la radiación en materiales reciclados, que presentan características particulares, es aún incipiente y cuenta con un historial de análisis limitado.

Por ello, los objetivos de este trabajo apuntan a impulsar la implementación de la tecnología de haces de electrones en el país como un complemento a la irradiación con rayos gamma, actualmente muy conocida e implementada. Asimismo, se propone un estudio preliminar para evaluar si la radiación puede ser una estrategia viable para mejorar el rendimiento y las propiedades de ciertos plásticos, ampliando así sus posibles aplicaciones industriales.

En base a esto, para el desarrollo de esta tesis se propuso el siguiente objetivo general:

Estudiar el efecto de la irradiación con haces de electrones en plásticos reciclados, específicamente polietileno de alta densidad (PEAD) y polipropileno (PP), para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas, y evaluar su viabilidad para aplicaciones industriales sostenibles.

Y como objetivos específicos se abordó lo siguiente:

- Evaluar el efecto de diferentes dosis de irradiación (5, 10, 15 kGy para PEAD y 100, 200, 300 kGy para PP) sobre la fracción en gel, estabilidad térmica y propiedades mecánicas de los plásticos reciclados.
- Determinar el impacto de la irradiación sobre la morfología y la distribución del carbonato de calcio en las muestras de PEAD y PP reciclados, mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Comparar la efectividad de la irradiación con haces de electrones en la mejora de las propiedades mecánicas (flexión e impacto) y la estabilidad térmica de los plásticos reciclados, identificando las dosis óptimas para cada material.

2 Materiales y métodos

2.1 Materiales

Se utilizaron pellets de polipropileno (PP) y polietileno de alta densidad reciclados (PEAD) y reprocesado en forma de pellets que fueron provistos por la empresa Reciclar S.A. Los plásticos reciclados tienen su origen en tapas de botellas, etiquetas y productos de bazar. El carbonato de calcio empleado precipitado con una granulometría promedio de $1\ \mu\text{m}$, de Loba Chemie.

2.2 Métodos

2.2.1 Irradiación de muestras

La irradiación de las muestras de plástico se realizó a temperatura ambiente en el equipo de haces de electrones de la planta de irradiación del Instituto de Investigaciones Nucleares de Filipinas (PNRI) (Fig. 8). La irradiación se realizó con electrones con una energía de 2 MeV.



Figura 8. Frente de irradiador de haces de electrones.

El carro de transporte era de acero inoxidable y su movimiento es mediante una guía en un riel (Fig. 9), la velocidad de carro de 0.50 m/min.



Figura 9. Carro de transporte de muestras en el irradiador.

Las muestras fueron irradiadas en contenedores de cartón sin aislamiento (Fig. 10). Las dosis aplicadas al PEAD fueron de 5, 10 y 15 kGy. Por otro lado, el PP recibió 100, 200 y 300 kGy.



Figura 10. Muestras de PP antes de irradiar.

2.2.2 Procesamiento de mezcla

Los filamentos de diferentes composiciones se obtuvieron mediante mezclas procesadas en una extrusora doble tornillo marca “Brabender”. Los plásticos irradiados se agregaron en concentraciones de 1, 2, 3 y 5 % dentro de una formulación compuesta por un 10% de carbonato de calcio y una matriz polimérica 80/20 de PP/PEAD, conforme a lo indicado en la tabla 1 y 2.

Las composiciones de las mezclas analizadas se muestran en las tablas 1 que corresponde a las muestras que tienen incorporado PEAD en las muestras, todos los valores son en % en masa.

Tabla 1. Composición de mezclas realizadas con PEAD irradiado.

Muestra	PEAD irradiado (%)	Dosis (kGy)	Mezcla PP/PEAD 80/20
Control	0	0	90
1	1	5	89
2	2	5	88
3	3	5	87
4	5	5	85
5	2	10	88
6	2	15	88

La tabla 2, presenta la composición de las mezclas que tienen incorporado el PP irradiado.

Tabla 2. Composición de mezclas realizadas con PP irradiado.

Muestra	PP irradiado (%)	Dosis (kGy)	Mezcla PP/PEAD 80/20
7	1	100	89
8	2	100	88
9	3	100	87
10	5	100	85
11	2	200	88
12	2	300	88

El perfil de temperatura que se muestra en la tabla 3, indica las temperaturas de las distintas zonas sobre la extrusora desde la zona de contacto del material hasta el cabezal cilíndrico, el cual llega a representar la temperatura del material al salir de la extrusora. El material fundido se guió y se enfrió en un baño de agua a temperatura ambiente para luego ser secado por secador de aire. Por último, el filamento se hace pasar por una peletizadora para poder ser procesado posteriormente.

Tabla 3. Distribución de temperaturas usada durante la extrusión.

Zona	Cabezal	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Temp (°C)	180	190	195	190	180	180	170	170	160	160



Figura 11. Mezclador de rodillos.

Las probetas para los ensayos de flexión e impacto se fabricaron a partir de placas que fueron obtenidas mediante el prensado caliente de los pellets. Para ello, el material fue previamente procesado en mezclador de rodillos en estado fundido con el fin de evitar la presencia de burbujas y el sobrecalentamiento durante el prensado (Fig. 11).



Figura 12. Mezclador de rodillos en uso [28].

En la Fig. 12 se muestra un ejemplo de funcionamiento del mezclador de rodillos.

Una vez fundido, se vertió en moldes metálicos y se colocó en una prensa caliente a 180°C durante 5 minutos aplicando una presión de 50 t. Finalmente, las placas se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

2.2.3 Ensayo de fracción en gel

Para el ensayo de fracción en gel se colocó muestras de material irradiado en sobres de malla metálica (Fig.13), las mismas se colocaron en balones con xileno en ebullición (144°C) durante 24 horas (Fig.14). Pasado este tiempo se retiró las muestras y se dejó secar bajo campana durante 4 horas. Luego, se pesó el sobre de malla metálica en balanza analítica y se calculó la proporción en gel de la muestra inicial acorde a la Ec. 1.



Figura 13. Muestras de mezclas dentro de mallas metálicas para realizar ensayo de fracción de gel.

En la siguiente figura se muestra el equipo armado para la realización del ensayo de fracción en gel, mismo consistió de dos calentadores, dos columnas de refrigeración, una bomba de flujo y un reservorio de agua fría. Todo el ensayo se realizó bajo campana.



Figura 14. Sistema de recirculación armado para ensayo de medición de fracción en gel.

2.2.4 Análisis termogravimétrico (ATG)

El análisis de termogravimetría se realizó en los equipos NETZSCH STA 449 F3 y Themis One (Fig. 15), bajo atmósfera de nitrógeno, introduciendo el material a analizar dentro de cápsulas de alúmina. Se empleó una tasa de calentamiento de 10°C/min con un rango de temperatura de 30°C a 600°C.



Figura 15. Equipo de análisis ATG Themis One.

2.2.5 Microscopía MEB

La caracterización mediante microscopía de barrido electrónico se realizó con muestras fracturadas a temperaturas bajo cero y metalizadas con oro. Las muestras fueron analizadas en el microscopio MEBFEI - Quanta 200 del Laboratorio de Microscopía Electrónica.

2.2.6 Ensayo de flexión

El ensayo de flexión se realizó en un equipo de ensayos universal Shimadzu AGS-X con una celda de carga de 20 kN, con probetas de dimensiones 60 mm de largo, 13 mm de ancho y espesor de 3 mm, a una velocidad de deformación de 2 mm/min según la norma ASTM D790 [29].



Figura 16. Equipo de ensayos mecánicos Shimadzu.

2.2.7 Ensayo de impacto

Los ensayos de impacto se realizaron con un péndulo de impacto, utilizando probetas de 64 mm de largo, 10 mm de ancho, 3 mm de espesor y un martillo de 2,7 J, según la norma ASTM D256 [30].

2.2.8 Análisis estadístico ANOVA

Con el objetivo de verificar si existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos, se realizó un análisis ANOVA con los resultados de distintas muestras. Para ello, se utilizó una esta herramienta de análisis con un factor de confianza del 95%, disponible en la plataforma <https://graphrobot.com/>.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Procesamiento de mezcla

Todas las mezclas propuestas fueron procesadas sin la necesidad de ajustes de temperaturas. El filamento obtenido, previo al pelletizado, fue continuo y no presentó defectos superficiales. Esto es importante de destacar ya que, al contener material irradiado, las mezclas pueden presentar problemas de flujo, como una fluidez deficiente o la formación de reticulaciones debido a la: exposición a la radiación y/o a la temperatura de procesamiento. Como consecuencia, podrían generarse cortes en el filamento o variaciones en su diámetro o, incluso la presencia visible de material no completamente fundido.

Ensayo de fracción en gel

El ensayo de análisis de fracción en gel de las muestras de PEAD irradiado con 5, 10 y 15 kGy, muestra (Fig. 15) bajos valores de fracción en gel (<2%). Estos valores se pueden deber a la baja capacidad de entrecruzamiento debido a la baja dosis de radiación a la que fue sometido el PEAD, luego del procesamiento por reciclado. El hecho que las muestras de polímeros de PEAD no presenten elevado entrecruzamiento con los valores de dosis empleados es algo común [31].

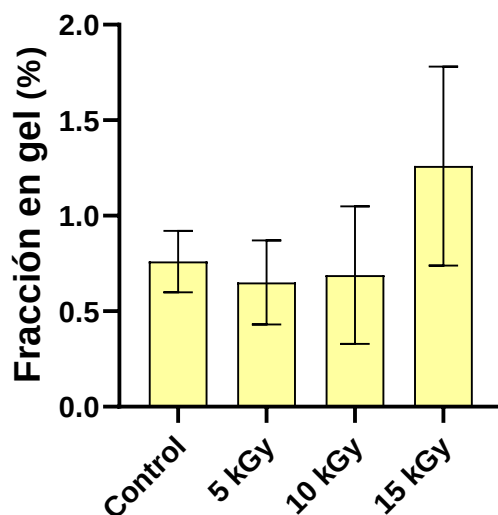


Figura 15. Valores de fracción en gel en muestras con PEAD irradiado.

En el caso de las muestras de PP irradiado (Fig. 16) se observó un aumento de la fracción en gel con el aumento de dosis aplicada. Este aumento es mayor con la dosis de 300 kGy. Se han reportado comportamientos similares, precisando que el aumento de fracción en gel comienza a partir de dosis mayores a 150 kGy debido a entrecruzamiento o acomodamiento molecular [32].

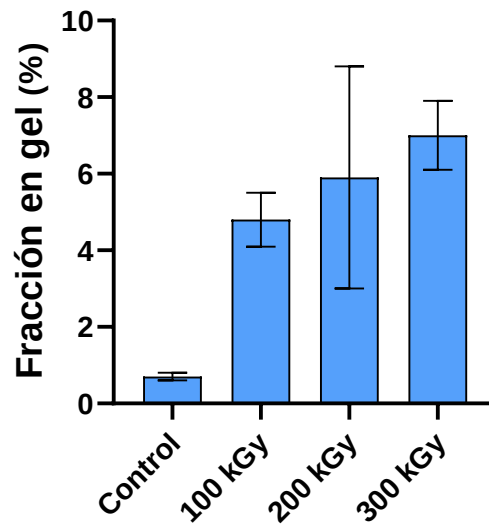


Figura 16. Valores de fracción en gel en muestras con PP irradiado.

En el caso del PEAD, los bajos valores de fracción en gel obtenidos indican que estas mezclas presentarán un menor índice de fluidez, lo cual favorecerá a la velocidad de procesamiento.

En comparación con el PEAD, el PP mostró mayores valores de fracción en gel. Esto puede ser debido a la mayor dosis aplicada y a su diferencia en la estructura molecular. Este polímero necesita promotores de entrecruzamiento durante la irradiación para alcanzar mayores valores de fracción en gel. Cabe destacar que durante la irradiación compiten el entrecruzamiento y la escisión y oxidación de las cadenas poliméricas [33]. Por lo tanto, a partir de los 200 kGy la velocidad de entrecruzamiento podría igualarse a la velocidad de escisión de cadenas, lo que provocaría que el valor de fracción en gel deje de aumentar.

ATG

El análisis termogravimétrico (Fig. 17, tabla 4) de las muestras que contienen PEAD irradiado con 5 kGy (muestras 4 a 6) mostró temperaturas de degradación mayores a 410°C. En el caso de la muestra de control, los valores de masa residual tienen un valor máximo de 15,16%.

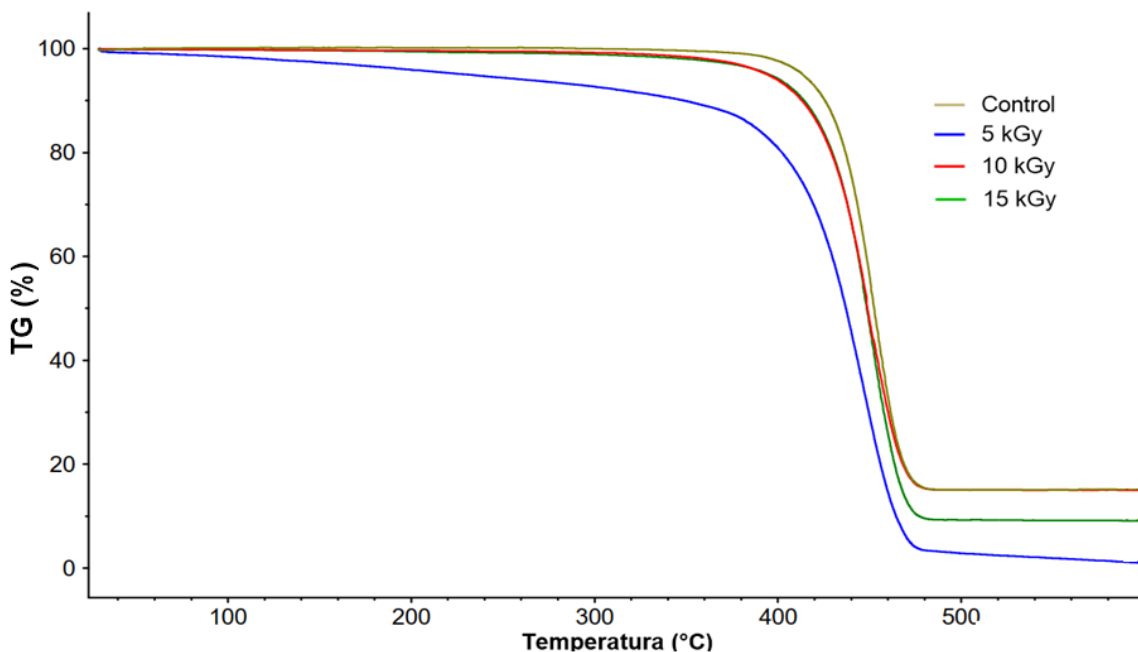


Figura 17. Termogramas de muestras con PEAD irradiado a distintas dosis, muestras control (0 kGy), 5, 10 y 15 kGy.

Los resultados obtenidos no muestran una relación clara con la dosis aplicada en el material. Sin embargo, los valores obtenidos de temperatura de degradación son menores a los asociados al material virgen [34] acorde a lo esperado para el PEAD reciclado.

Los valores de masa residual, excepto en la muestra que contiene material irradiado a 5 kGy, coinciden con la composición inicialmente planteada, es decir al porcentaje de carga (CaCO_3).

A excepción de la muestra irradiada a 5 kGy, la descomposición de las demás ocurre en un rango de temperatura no mayor a 50°C.

Tabla 4. Valores de temperatura de degradación y masa residual de muestras con PEAD irradiado.

Dosis (kGy)	Tdes (°C)	Masa residual (%)
0	431,4	15,16
5	412,6	1,05
10	439,3	15,01
15	425,9	9,07

La tabla 5, presenta los resultados del ensayo de termogravimetría de las muestras que tienen incorporado el PP irradiado.

En los resultados de las muestras que contienen PP irradiado (muestras 8, 11 y 12 , Fig. 18 y tabla 5) se obtuvieron valores de temperatura de degradación mayores a los de la muestra control sin material irradiado. Esto indica la presencia de PP entrecruzado producto de la exposición a la radiación. Los valores obtenidos no muestran un incremento que permita diferenciar los efectos de las distintas dosis. Esto se debe a que, a partir de los 200 kGy, la escisión de cadenas del polímero comienza a ser más predominante.

Se observa un incremento de la masa residual de 100 a 200 kGy, sin embargo, con una dosis de 300 kGy, esta disminuye levemente. Esta reducción puede atribuirse a la degradación del material causada por la dosis de radiación.

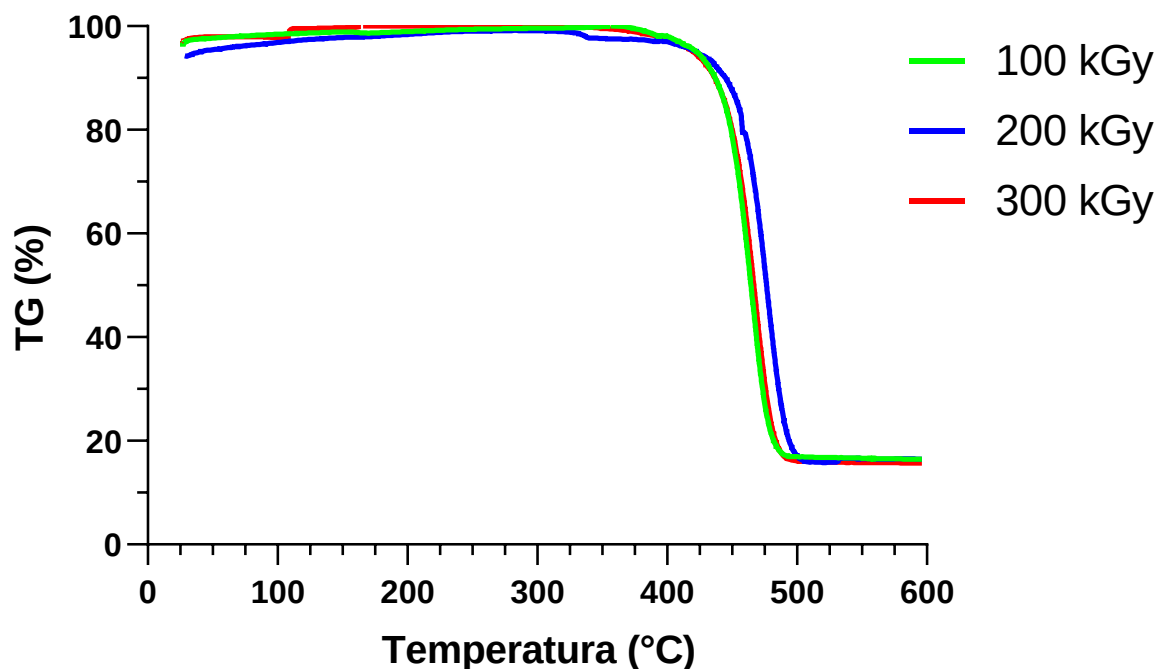


Figura 18. Termogramas de muestras con PP irradiado a distintas dosis.

Los valores obtenidos de temperatura de degradación indican que las mezclas presentan una buena estabilidad térmica. Al comparar estos resultados con estudios parecidos sobre PP reciclado en compuestos, se observa que su estabilidad es similar a la del material virgen.

Los termogramas muestran que la descomposición ocurrió en un rango de temperaturas acotado, un comportamiento que también se observa en el material virgen pero que difiere de lo reportado en otros estudios con PP reciclado [35,36].

Tabla 5. Valores de temperatura de descomposición y masa residual de muestras con PP irradiado.

Dosis (kGy)	Tdes (°C)	Masa residual (%)
0	431,4	15,16
100	463,7	20,14
200	464,4	21,56
300	466,4	18,94

Los resultados obtenidos evidencian diferencias en la estabilidad térmica de las mezclas en función del material irradiado. Las muestras con PP irradiado mostraron una temperatura de descomposición mayor y un rango de temperaturas más acotado.

Asimismo, se observó un mayor efecto del entrecruzamiento en las muestras de PP irradiado hasta el valor de dosis de 200 kGy, lo que se refleja en el incremento de la masa residual con el aumento de la dosis.

Los termogramas de cada muestra por separado se encuentran en el Anexo I.

Microscopía MEB

La caracterización morfológica realizada en todas las muestras presentó muy pocas diferencias entre las mismas. En todas las muestras se observó una distribución homogénea de carbonato de calcio, sin la presencia de clústeres. Esta morfología es similar a la observada en otros trabajos donde se utiliza también carbonato de calcio precipitado [37,38].

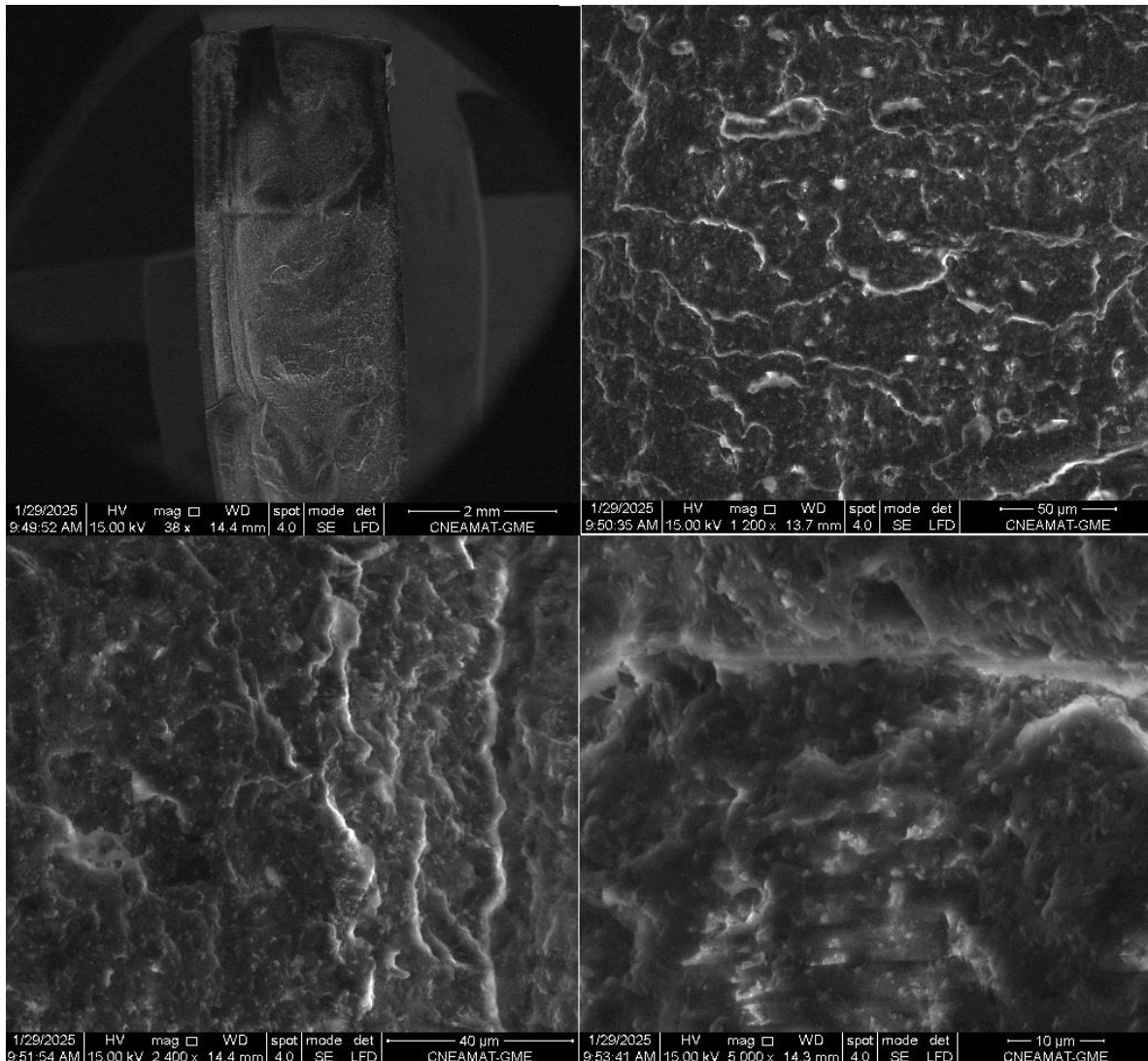


Figura 19. Imágenes obtenidas mediante microscopía MEB de muestras de mezcla con PEAD irradiado con 10 kGy.

La matriz compuesta de PEAD/PP también se observa homogénea sin la presencia de fases de los materiales aislados.

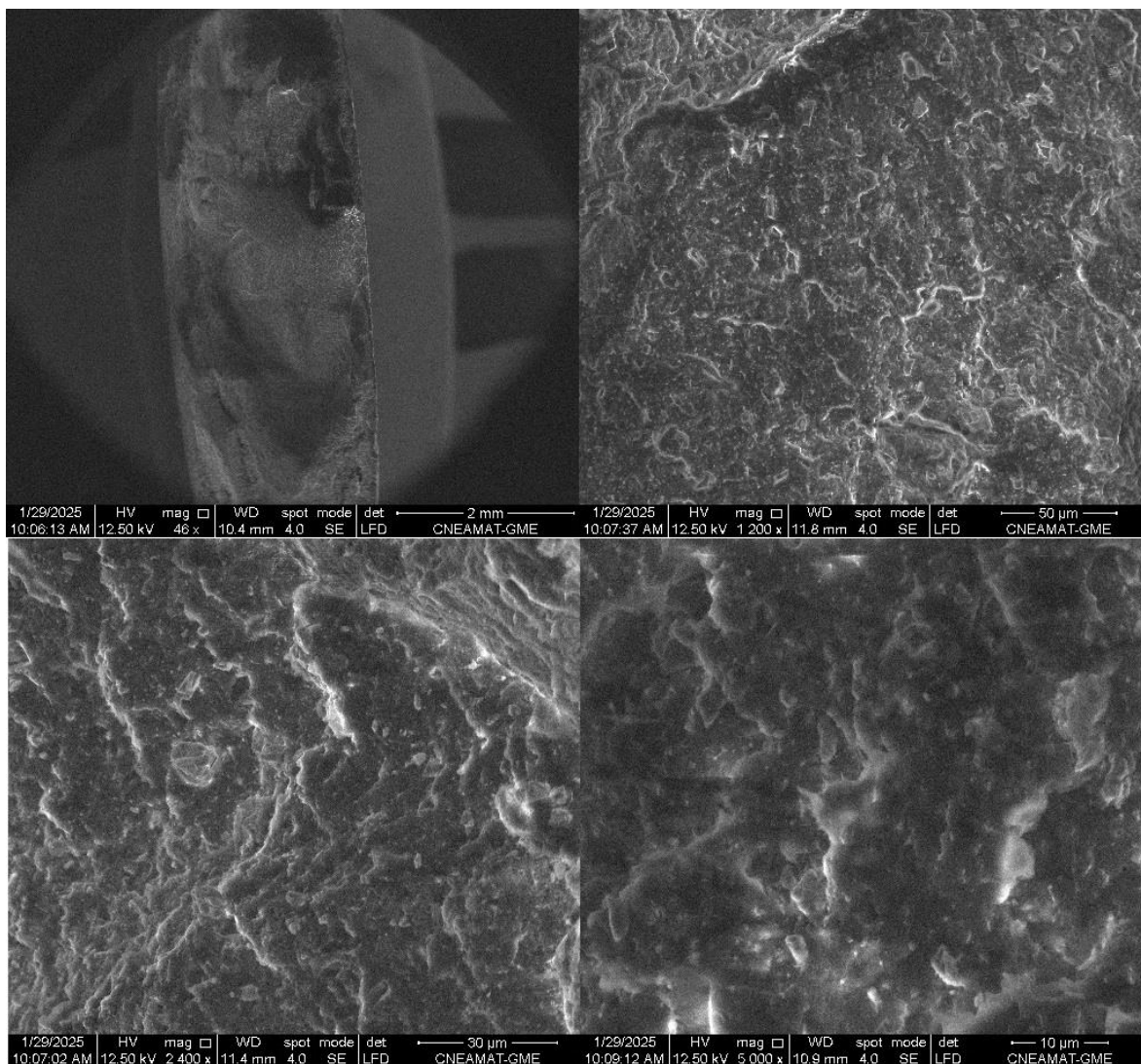


Figura 20. Imágenes obtenidas mediante microscopía MEB de muestras de mezcla de PP irradiado con 100 kGy.

El resto de figuras de las demás muestras se encuentran en el Anexo II.

Ensayo de flexión

Los ensayos de flexión realizados sobre las muestras que contienen PEAD irradiado mostraron una variación mínima en la resistencia a la flexión frente a las distintas dosis aplicadas al material (Fig. 21, tabla 6) y en concentraciones de 1% a 5% de PEAD irradiado con 5 kGy (Fig. 22, tabla 7).

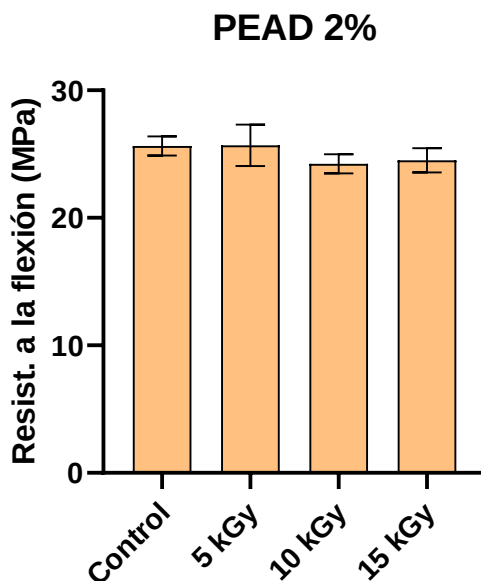


Figura 21. Valores de resistencia a la flexión de muestras con PEAD irradiado a distintas dosis.

La tabla 6, presenta valores de resistencia a la flexión de las muestras que tienen incorporado el PEAD irradiado a distintas dosis. Entre los valores no hubo diferencias significativas.

Tabla 6. Valores de resistencia a la flexión de muestras con 2% de PEAD irradiado a distintas dosis.

RF	Control	5 kGy	10 kGy	15 kGy
Promedio (MPa)	25,63	25,68	24,24	24,51
SD (MPa)	0,72	1,62	0,75	0,94

El valor máximo obtenido fue de 25,68 MPa en la muestra con un 2% de PEAD irradiado con una dosis de 5 kGy. En general, las diferencias entre los valores no son significativas.

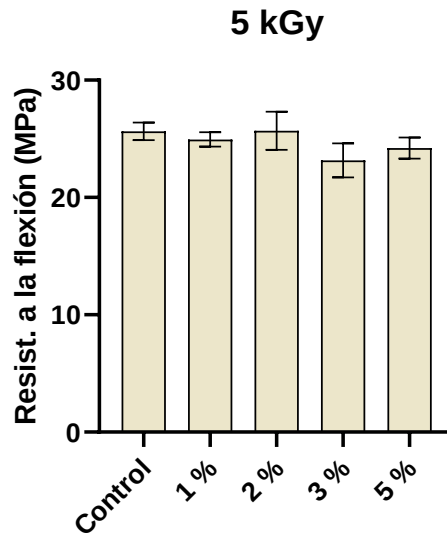


Figura 22. Valores de resistencia a la flexión de muestras con distintas concentraciones de PEAD irradiado a 5 kGy.

La tabla 7, presenta valores de resistencia a la flexión de las muestras que tienen incorporado el PEAD irradiado a 100 kGy a distintas concentraciones. Entre los valores no hubo diferencias significativas.

Tabla 7. Valores de resistencia a la flexión de muestras con distintas concentraciones de PEAD irradiado a 5 kGy.

RF	Control	1%	2%	3%	5%
Promedio (MPa)	25,63	24,94	25,68	23,16	24,22
SD (MPa)	0,75	0,61	1,62	1,45	0,90

En cuanto a los valores del módulo a la flexión (tablas 8 y 9), no se observaron variaciones significativas con las distintas concentraciones y dosis aplicadas. El valor máximo registrado fue de 1039 MPa, correspondiente a la muestra compuesta por un 2% de PEAD irradiado con 5 kGy.

Tabla 8. Valores de módulo a la flexión en muestras con 2% de PEAD irradiado a distintas dosis.

E	Control	5 kGy	10 kGy	15 kGy
Promedio (MPa)	1034	1039	988	997
SD (MPa)	67	61	42	70

La tabla 8, presenta valores de módulo a la fluencia de las muestras que tienen incorporado el PEAD irradiado a distintas dosis. Entre los valores no hubo diferencias significativas.

Tabla 9. Valores de módulo a la flexión de muestras con distintos contenidos de PEAD irradiado a 5 kGy.

E	Control	1%	2%	3%	5%
Promedio (MPa)	1034	1006	1039	978	1016
SD (MPa)	67	42	61	83	56

Los valores de resistencia a la flexión y módulo a la flexión se encuentran dentro del mismo orden de magnitud que los reportados en otros trabajos donde se empleó material reciclado. En las muestras analizadas, se observaron valores de resistencia a la flexión hasta un 5% superiores. Además, los errores obtenidos en este trabajo fueron menores en comparación con los de otros estudios [39].

En los ensayos realizados a las muestras con PP irradiado, la muestra con 2% de material irradiado con 200 kGy (Fig. 23, tabla 10) presentó el menor valor de resistencia a la flexión, con 23,37 MPa, en comparación con el promedio de 25 MPa de las otras muestras, lo que representa una diferencia cercana al 5%. Sin embargo, esta diferencia no fue estadísticamente significativa.

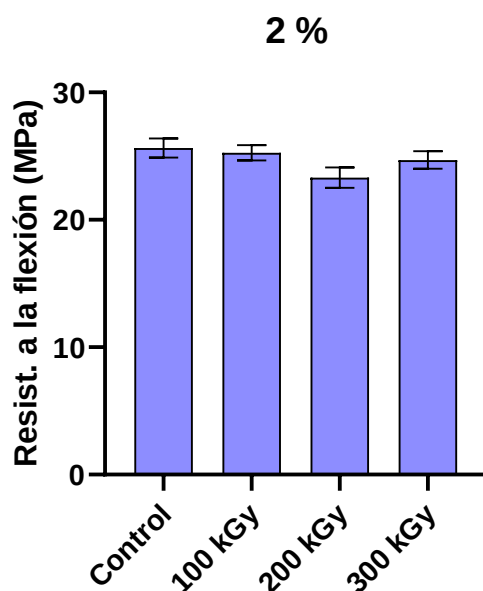


Figura 23. Valores de resistencia a la flexión de muestras con un 2% de PP irradiado a distintas dosis.

Tabla 10. Valores de resistencia a la flexión de muestras con 2% de PP irradiado a distintas dosis.

RF	Control	100 kGy	200 kGy	300 kGy
Promedio (MPa)	25,63	25,27	23,31	24,70
SD (MPa)	0,72	0,60	0,80	0,70

En el caso de las muestras con distinto contenido de PP irradiado a 100 kGy, el máximo valor de resistencia a la flexión correspondió a la muestra con un 1% de material irradiado (Fig. 24, tabla 11), que mostró un valor de 26,46 MPa. Al igual que en el caso anterior, no se observaron diferencias significativas.

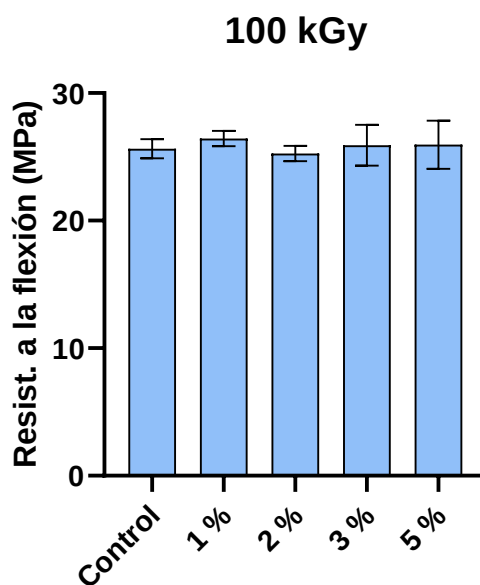


Figura 24. Valores de resistencia a la flexión de muestras con distintas concentraciones de PP irradiado a 100 kGy.

Tabla 11. Valores de resistencia a la flexión de muestras con distintos contenidos de PP irradiado a 100 kGy.

RF	Control	1%	2%	3%	5%
Promedio (MPa)	25,63	26,43	25,27	25,91	25,95
SD (MPa)	0,75	0,60	0,60	1,61	1,90

En cuanto al módulo a la flexión, el mayor valor obtenido fue de 1099 MPa en la muestra con un 3% del PP irradiado a 100 kGy. No se observaron diferencias significativas respecto a las muestras con distintos contenidos de PP. El menor valor registrado fue de 989 MPa, en la muestra con un 2% de PP irradiado a 200 kGy, lo que representa una diferencia del 11% en comparación con el valor máximo.

Tabla 12. Valores de módulo a la flexión en muestras con 2% de PP irradiado a distintas dosis.

E	Control	100 kGy	200 kGy	300 kGy
Promedio (MPa)	1034	1065	989	1000
SD (MPa)	67	27	35	82

El error en todas las muestras es inferior al 10 % y, en el caso de resistencia a la flexión, llega a ser menor al 5%. Estos resultados, junto con las imágenes de microscopía prueban que el método de mezclado y conformado del compuesto es muy eficiente y permite obtener propiedades consistentes en todas las muestras y ensayos.

Tabla 13. Valores de módulo a la flexión de muestras con distintos contenidos de PP irradiado a 100 kGy.

E	Control	1%	2%	3%	5%
Promedio (MPa)	1034	1091	1065	1099	1090
SD (MPa)	67	51	27	79	70

Los resultados obtenidos de resistencia a la flexión y módulo a la flexión están en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en otros trabajos donde se analiza el efecto en las propiedades mecánicas usando plásticos reciclados. Esto se ven en trabajos donde se utiliza mezclas de PEAD reciclado con material virgen y en mezclas con PP y una carga [40,41]

Sin embargo, en comparación con estudios sobre PP reciclado los valores de resistencia a la flexión obtenidos son un 50% inferiores [42], lo cual no ocurre con los valores de módulo a la flexión.

Las curvas de tensión deformación obtenidos en los ensayos se encuentran en el Anexo III.

Ensayo de impacto

Los resultados de los ensayos de impacto en las muestras con un 2% de PEAD irradiado (Fig. 25, tabla 14) muestran una variación con respecto a la muestra de control. Se observa una disminución en la de resistencia al impacto con la adición del material irradiado a 5 kGy y este valor aumenta conforme se incrementa la dosis aplicada.

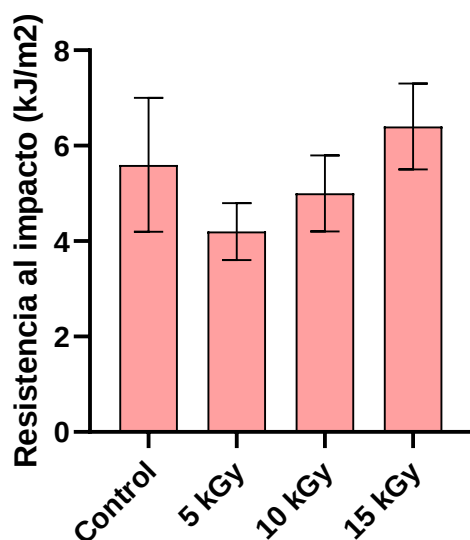


Figura 25. Valores de resistencia al impacto de muestras con 2% de PEAD irradiado a distintas dosis.

La diferencia entre la muestra control y la irradiada a 5 kGy es del 30%, mientras que entre el control y los valores obtenidos con material irradiado a 15 kGy, la diferencia es cercana al 15%. Se encontraron diferencias significativas entre la muestra irradiada a 5 kGy y las demás muestras.

Tabla 14. Valores de resistencia al impacto de muestras con PEAD irradiado.

	Control	5 kGy	10 kGy	15 kGy
Promedio (kJ/m ²)	5,6	4,2	5,0	6,4
SD (kJ/m ²)	1,4	0,6	0,8	0,9

En el caso de las muestras con PP irradiado (Fig. 26, tabla 15), también se observó una disminución en la resistencia al impacto con el agregado de material irradiado conforme se aumentó la dosis aplicada. Sin embargo, la muestra con PP irradiado a 300 kGy mostró el mismo valor que la muestra de control. De todos modos, no hay diferencias significativas entre las muestras.

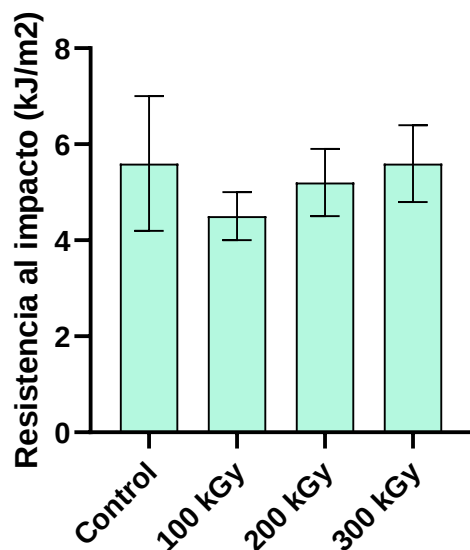


Figura 26. Valores de resistencia al impacto de muestras con 2% de PP irradiado a distintas dosis.

Tabla 15. Valores de resistencia al impacto de muestras con PP irradiado.

	Control	100 kGy	200 kGy	300 kGy
Promedio (kJ/m ²)	5,6	4,5	5,2	5,6
SD (kJ/m ²)	1,4	0,5	0,7	0,8

Los valores de resistencia al impacto obtenidos son comparables a los reportados en otros estudios en los que se trabaja con PP, HPDE y mezclas de ambos, obteniéndose valores entre 1 y 3 kJ/m² a temperatura ambiente [43]. En otro trabajo donde se analiza el efecto de la radiación gamma en mezclas del PP y PEAD junto con compatibilizantes se alcanzan valores entre 3,5 y 6 kJ/m² [44].

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el agregado de material irradiado empleando haces de electrones puede producir efectos dependientes de la dosis aplicada. Es importante tener en consideración que, tanto en el PP como en el PEAD, que presentan cierto nivel de degradación por el reprocesamiento del reciclado, la dosis puede generar entrecruzamiento entre las cadenas moleculares (que en este caso mejora las propiedades deseadas) o causar corte de cadenas y disminución del peso molecular (que en este caso afecta negativamente las propiedades deseadas).

Considerando esto, y los resultados de análisis por ATG y fracción en gel, se puede concluir que las dosis aplicadas sobre las muestras permiten que estas sean estables térmicamente y procesables mediante extrusión y posterior tratamiento en prensa caliente. Sin embargo, luego de analizar los resultados de propiedades mecánicas se observa que no hay una modificación significativa con los distintos valores de contenido y dosis utilizados. Se debería descartar la posibilidad del agregado del PP irradiado con 300 kGy ya que no produce una mejora significativa de las propiedades que justifique el alto valor de dosis empleado. La dosis de 200 kGy también podría ser descartada por las mismas razones, aunque se debería realizar un análisis más exhaustivo de las propiedades del material empleando dosis entre 100 y 200 kGy. En cuanto a los ensayos de impacto se observa una disminución con los valores de dosis más bajos y una tendencia de aumento hasta igualar y superar el valor control, en el caso de PEAD.

Este estudio, aporta información valiosa respecto al potencial de revalorización de los plásticos reciclados. No obstante, es fundamental considerar su efecto en el procesamiento y en la modificación estructural del material.

Es importante destacar que los valores obtenidos en los ensayos realizados son similares entre ambas tecnologías de irradiación, tanto con haces de electrones como con rayos gamma. Sin embargo, se deben explorar el ajuste de ciertos parámetros clave, como la dosis aplicada y el tiempo transcurrido desde el procesamiento hasta la irradiación. De este modo, se podría sacar un mejor provecho de la alta tasa de dosis de los haces de electrones, con el objetivo de optimizar las propiedades del compuesto y mejorar su desempeño.

Como trabajo futuro se propone realizar un análisis de fluencia y reología de estas mezclas. Esto podría proporcionar una visión más detallada sobre su capacidad de procesamiento y permitir el ajuste de los métodos de fabricación. Esto ampliaría las posibilidades de aplicación de estos materiales en diversas industrias, fortaleciendo su viabilidad como alternativa sostenible. También realizar una evaluación de la fractura a temperatura ambiente mediante microscopía electrónica puede dar información sobre el mecanismo de fractura predominante, la cohesión entre la matriz y el carbonato de calcio.

5. Referencias Bibliográficas

- [1] – Wang, W., Themelis, N. J., Sun, K., Bourtsalas, A. C., Huang, Q., Zhang, Y., & Wu, Z. (2019). Current influence of China's ban on plastic waste imports. *Waste Disposal & Sustainable Energy*, 1(1), 67-78. <https://doi.org/10.1007/s42768-019-00005-z>
- [2] - *Plastics*. (2024, 27 noviembre). European Environment Agency's Home Page. Recuperado 22 de febrero de 2025, <https://www.eea.europa.eu/en/topics/in-depth/plastics?activeAccordion=4268d9b2-6e3b-409b-8b2a-b624c120090d&activeTab=07e50b68-8bf2-4641-ba6b-eda1afd544be>
- [3] - Lolaruiz. (2024b, febrero 27). *Plastics Europe publica "Plastics – the fast Facts 2023"* - *Plastics Europe ES*. *Plastics Europe ES*. Recuperado 22 de febrero de 2025, <https://plasticseurope.org/es/plastics-europe-publica-plastics-the-fast-facts-2023/>
- [4] - *What are polymers?* - IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry. (2017, 7 junio). IUPAC | International Union Of Pure And Applied Chemistry. Recuperado 27 de marzo de 2025, de <https://iupac.org/polymer-edu/what-are-polymers/>
- [5] - Brydson, J. A. (1999). *Plastics materials*. Butterworth-Heinemann.
- [6] - *Polietileno de densidad $\geq 0,94$, en formas primarias (HS:)*: Comercio, Exportadores e Importadores | Observatorio de Complejidad Económica. (s. f.). Observatorio de Complejidad Económica. Recuperado 27 de febrero de 2025, <https://oec.world/es/profile/hs/polyethylene-specific-gravity-094-7390120>
- [7] - *Polipropileno, en formas primarias (HS:)*: Comercio, Exportadores e Importadores | Observatorio de Complejidad Económica. (s. f.). Observatorio de Complejidad Económica. Recuperado 27 de febrero de 2025, <https://oec.world/es/profile/hs/polypropylene-7390210>
- [8] - Van Den Tempel, P., & Picchioni, F. (2024). Polymer Recycling: A Comprehensive Overview and Future Outlook. *Recycling*, 10(1), 1. <https://doi.org/10.3390/recycling10010001>
- [9] - ¿Por qué no reciclamos más plástico? (s. f.). Exposure. Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://stories.undp.org/reciclar-mas-plasticos>
- [10] - EA - Environmental Action. (2024, 11 abril). *2024 Report: New perspective on global plastic pollution!* Plastic Overshoot Day. Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://plasticovershoot.earth/report-2024/>

- [11] - Balewa, Y. I., Mustapha, A., Olusegun, B., & Ahmed, A. A. (2024). Advancing Environmental Health through Innovative Waste Management and Sustainable Conservation Practices. *Global Sustainability Research*, 107-122. <https://doi.org/10.56556/gssr.v3i4.1077>
- [12] - Estimaciones Valorización de Residuos Plásticos en Argentina – Cairplas. (s. f.). Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://cairplas.org.ar/estimaciones-valorizacion-de-residuos-plasticos-en-argentina/>
- [13] - *Argentina recicla*. (2025, 31 enero). Argentina.gob.ar. Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://www.argentina.gob.ar/argentina-recicla>
- [14] - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP), Sao Paulo, SP (Brazil). (2011). Applications of ionizing radiations (pp. p. 65–79).
- [15] - Elmaaty, T. A., Okubayashi, S., Elsis, H., & Abouelenin, S. (2022). Electron beam irradiation treatment of textiles materials: a review. *Journal Of Polymer Research*, 29(4). <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02952-4>
- [16] - Reichmanis, E., Frank, C. W., O'Donnell, J. H., & Hill, D. J. T. (1993). Radiation Effects on Polymeric Materials. En *ACS symposium series* (pp. 1-8). <https://doi.org/10.1021/bk-1993-0527.ch001>
- [17] - Drobny, J. G. (2013). Fundamentals of Radiation Chemistry and Physics. Ionizing Radiation and Polymers, 11–26. doi:10.1016/b978-1-4557-7881-2.00002-x
- [18] - *NUTEC Plastics*. (s. f.). OIEA. Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://www.iaea.org/es/servicios/nutec-plastics>
- [19] - Giles, H. F., Jr, Wagner, J. R., Jr, & Mount, E. M., III. (2013). *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*. William Andrew.
- [20] – Xiang, G., & Xiang, G. ¿Cuál es la diferencia entre moldeo por inyección y extrusión? *HITOP Industrial* -. Recuperado 28 de febrero de 2025, <https://hitopindustrial.com/es/diferencia-entre-moldeo-por-inyeccion-y-extrusion/#>
- [21] - Del Pilar Noriega E, M., & Rauwendaal, C. (2019). Troubleshooting the Extrusion Process: A Systematic Approach to Solving Plastic Extrusion Problems. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.
- [22] - Kurniati, M., Nuraini, I., & Winarti, C. (2021). Investigation of Swelling Ratio and Textures Analysis of Acrylamide-Nanocellulose Corncobs Hydrogel. *Journal Of Physics Conference Series*, 1805(1), 012036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1805/1/012036>
- [23] - ASTM D2765-16, Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.
- [24] - Menczel, J. D., & Prime, R. B. (2009). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons.

- [25] - Swallowe, G. (2013). *Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A–Z Reference*. Springer Science & Business Media.
- [26] - Characterization and Failure Analysis of Plastics. (2003). En *ASM International eBooks*. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.cfap.9781627082815>
- [27] - 1.3. *Ensayo de resiliencia*. (s. f.). Recuperado 1 de marzo de 2025, https://edeja.juntadeandalucia.es/bancorecursos/file/c845937d-d123-4283-b364-a9301e85b53d/1/es-an_2010091013_9202730.zip/ODE-fcc8d2ad-5785-3486-8acc-c2e39aa234a0/13_ensayo_de_resiliencia.html?temp.hn=true&temp.hb=true
- [28] - *Mezclador de rodillos de goma caliente y frío*. (s. f.). [Vídeo]. Made-in-China.com. Recuperado 1 de marzo de 2025, https://es.made-in-china.com/co_dgxihua/product_Rubber-Hot-and-Cold-Two-Roll-Mixer-Mill_uoiuhshoig.html
- [29] – Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials. (2017). ASTM. <https://doi.org/10.1520/d0790-17>
- [30] - Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. (2024). ASTM. <https://doi.org/10.1520/d0256-24>
- [31] - Hamid, F., Akhbar, S., Ku Hamid, K. H., & Faizal, A. R. M. (2014). Effect of Electron Beam Irradiation on Mechanical and Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Polyamide 6/High Density Polyethylene Nanocomposite. *Applied Mechanics and Materials*, 493, 703–708. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.493.703
- [32] - Bogdanova, S. A., Shaimukhametova, I. F., Galimzyanova, R. Y., Khakimullin, Y. N., Rudneva, T. N., Demidov, S. V., & Allayarov, S. R. (2023). Surface Properties of Gamma-Irradiated Polypropylene. *Himiâ Vysokih ènergij*, 57(4), 314-318. doi: [10.31857/S0023119323040058](https://doi.org/10.31857/S0023119323040058)
- [33] - Ferry, M., Ngono-Ravache, Y., Aymes-Chodur, C., Clochard, M. C., Coqueret, X., Cortella, L., Esnouf, S. (2016). Ionizing Radiation Effects in Polymers. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.02095-6
- [34] - Zhang, J., Hirschberg, V., & Rodrigue, D. (2022). Blending Recycled High-Density Polyethylene PEAD (rPEAD) with Virgin (vPEAD) as an Effective Approach to Improve the Mechanical Properties. *Recycling*, 8(1), 2. <https://doi.org/10.3390/recycling8010002>
- [35] - Vidakis, N., Petousis, M., Tzounis, L., Maniadi, A., Velidakis, E., Mountakis, N., ... Mechtcherine, V. (2020). Sustainable Additive Manufacturing: Mechanical Response of Polypropylene over Multiple Recycling Processes. *Sustainability*, 13(1), 159. doi:10.3390/su13010159
- [36] - Chiang, T.-C., Liu, H.-L., Tsai, L.-C., Jiang, T., Ma, N., & Tsai, F.-C. (2020). Improvement of the mechanical property and thermal stability of polypropylene/recycled rubber composite by chemical modification and physical blending. *Scientific Reports*, 10(1). doi:10.1038/s41598-020-59191-0

- [37] – Lin, Y., Chen, H., Chan, C.-M., & Wu, J. (2008). High Impact Toughness Polypropylene/CaCO₃Nanocomposites and the Toughening Mechanism. *Macromolecules*, 41(23), 9204–9213. doi:10.1021/ma801095d
- [38] - Ippolito, F., Hübner, G., Claypole, T., & Gane, P. (2021). Calcium Carbonate as Functional Filler in Polyamide 12-Manipulation of the Thermal and Mechanical Properties. *Processes*, 9(6), 937. doi:10.3390/pr9060937
- [39] – Bracco, P., Bellare, A., Bistolfi, A., & Affatato, S. (2017). Ultra-High Molecular Weight Polyethylene: Influence of the Chemical, Physical and Mechanical Properties on the Wear Behavior. A Review. *Materials*, 10(7), 791. <https://doi.org/10.3390/ma10070791>
- [40] – Gunesegeran, K., Annamalai, R., Ma'arof, M. I. N., Rahman, N. A., & Nadarajan, N. (2022). High-density polyethylene (PEAD) tiles. *AIP Conference Proceedings*, 2566, 080002. <https://doi.org/10.1063/5.0110960>
- [41] – Reyes, J., Albano, C., Davidson, E., Poleo, R., González, J., Ichazo, M., & Chipara, M. (2001). Effects of gamma irradiation on polypropylene, polypropylene + high density polyethylene and polypropylene + high density polyethylene + wood flour. *Materials Research Innovations*, 4(5-6), 294–300. doi:10.1007/s100190000104
- [42] – Hyie, K. M., Budin, S., Martinus, N., Salleh, Z., & Masdek, N. R. N. M. (2019b). Tensile and flexural investigation on polypropylene recycling. *Journal Of Physics Conference Series*, 1174, 012005. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1174/1/012005>
- [43] – Tai, C. ., Li, R. K. ., & Ng, C. . (2000). Impact behaviour of polypropylene/polyethylene blends. *Polymer Testing*, 19(2), 143–154. doi:10.1016/s0142-9418(98)00080-4 Wang, W., Zhang, X., Mao, Z., & Zhao, W. (2019). Effects of gamma radiation on the impact strength of polypropylene (PP)/high density polyethylene (PEAD) blends. *Results in Physics*, 12, 2169–2174. doi:10.1016/j.rinp.2019.02.020
- [44] – Wang, W., Zhang, X., Mao, Z., & Zhao, W. (2019). Effects of gamma radiation on the impact strength of polypropylene (PP)/high density polyethylene (PEAD) blends. *Results in Physics*, 12, 2169–2174. doi:10.1016/j.rinp.2019.02.020

ANEXO 1 - Curvas de ATG

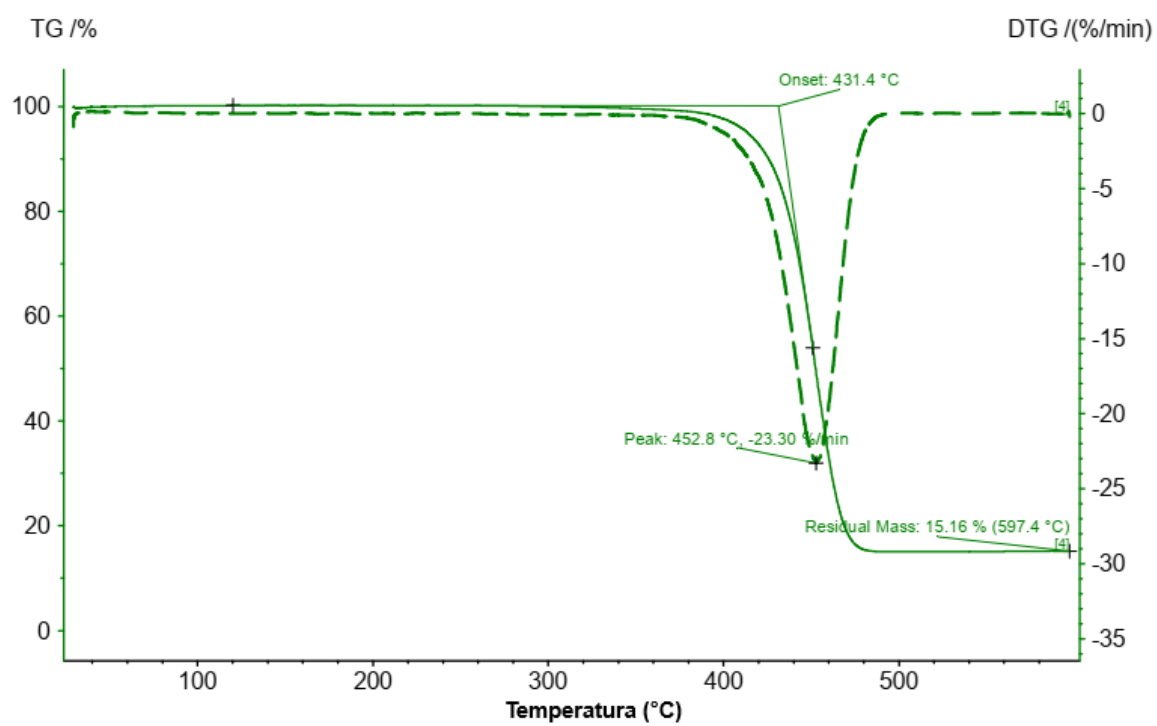


Figura I. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra control.

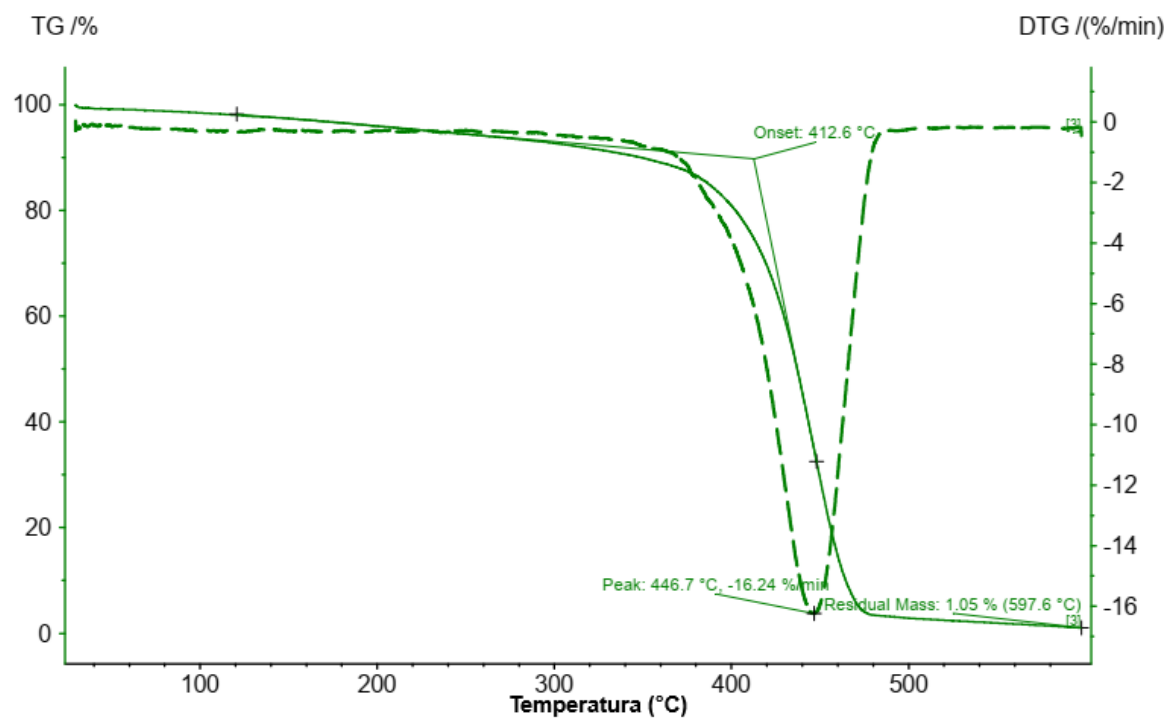


Figura II. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PEAD 5 kGy.

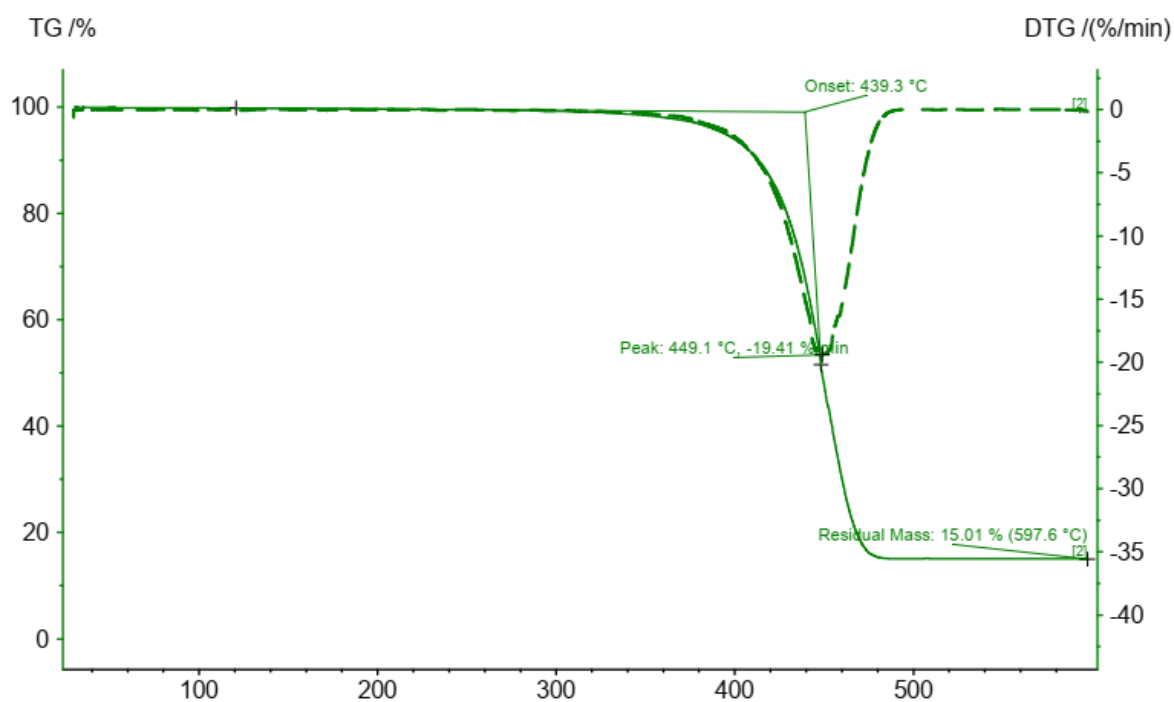


Figura III. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PEAD 10 kGy.

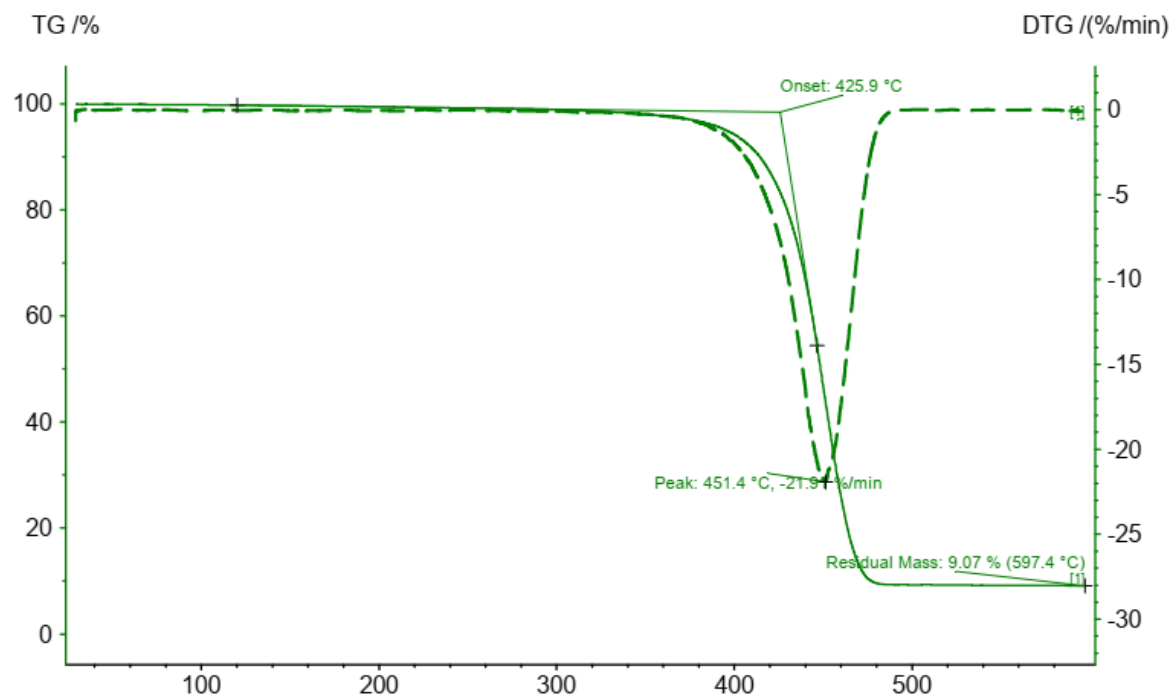


Figura IV. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PEAD 15 kGy.

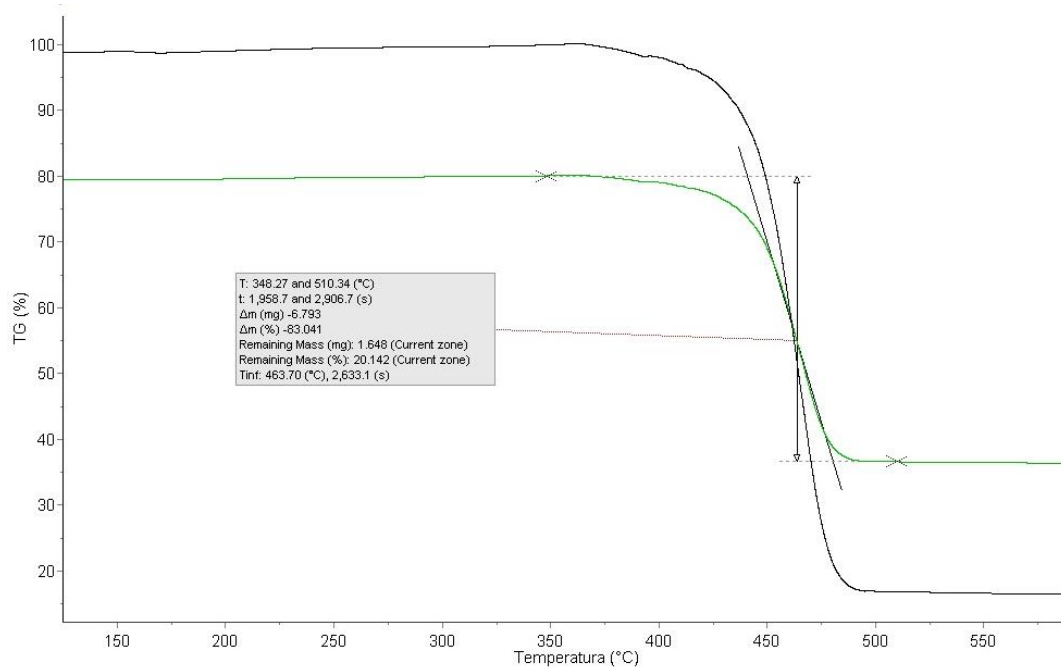


Figura V. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PP 100 kGy.

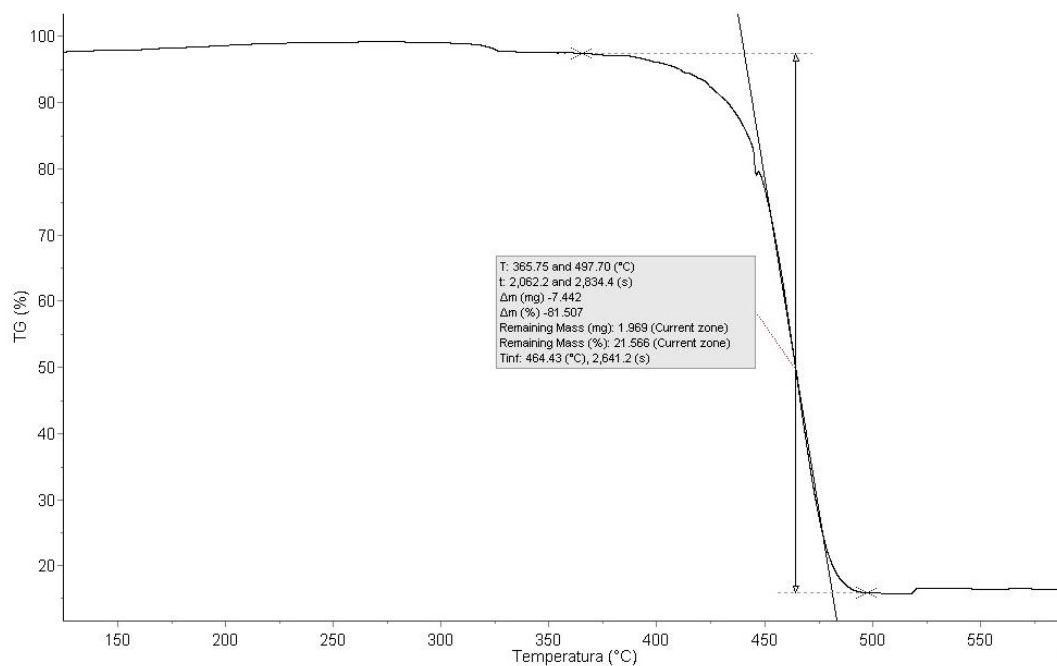


Figura VI. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PP 200 kGy.

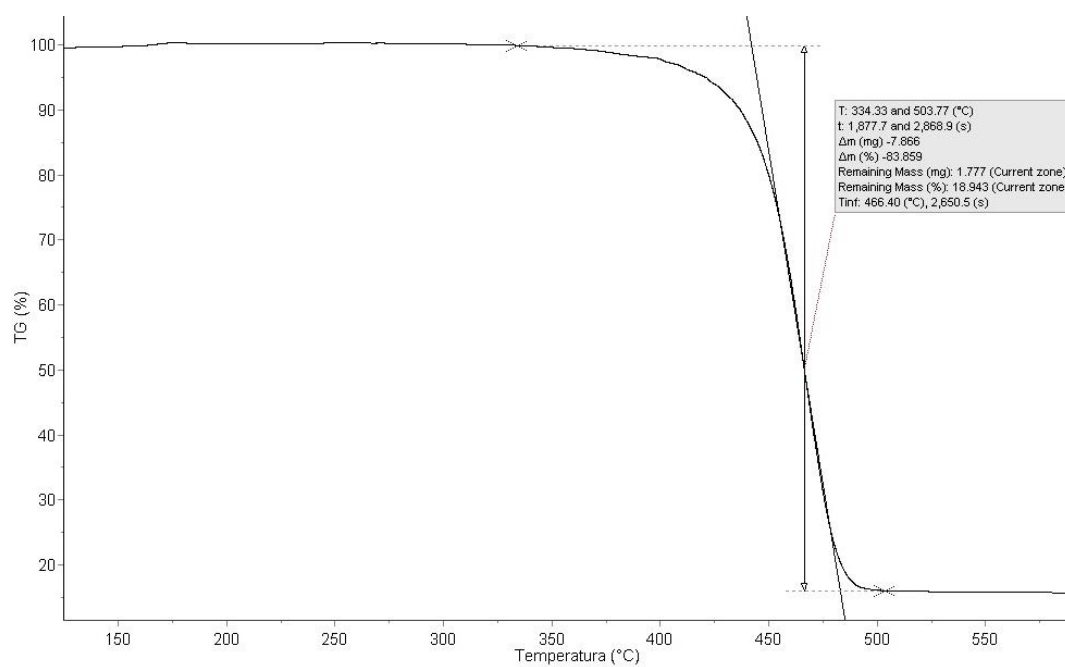


Figura VII. Curva de evolución de masa en función de la temperatura, muestra con PP 300 kGy.

ANEXO 2 – Imágenes microscopía MEB

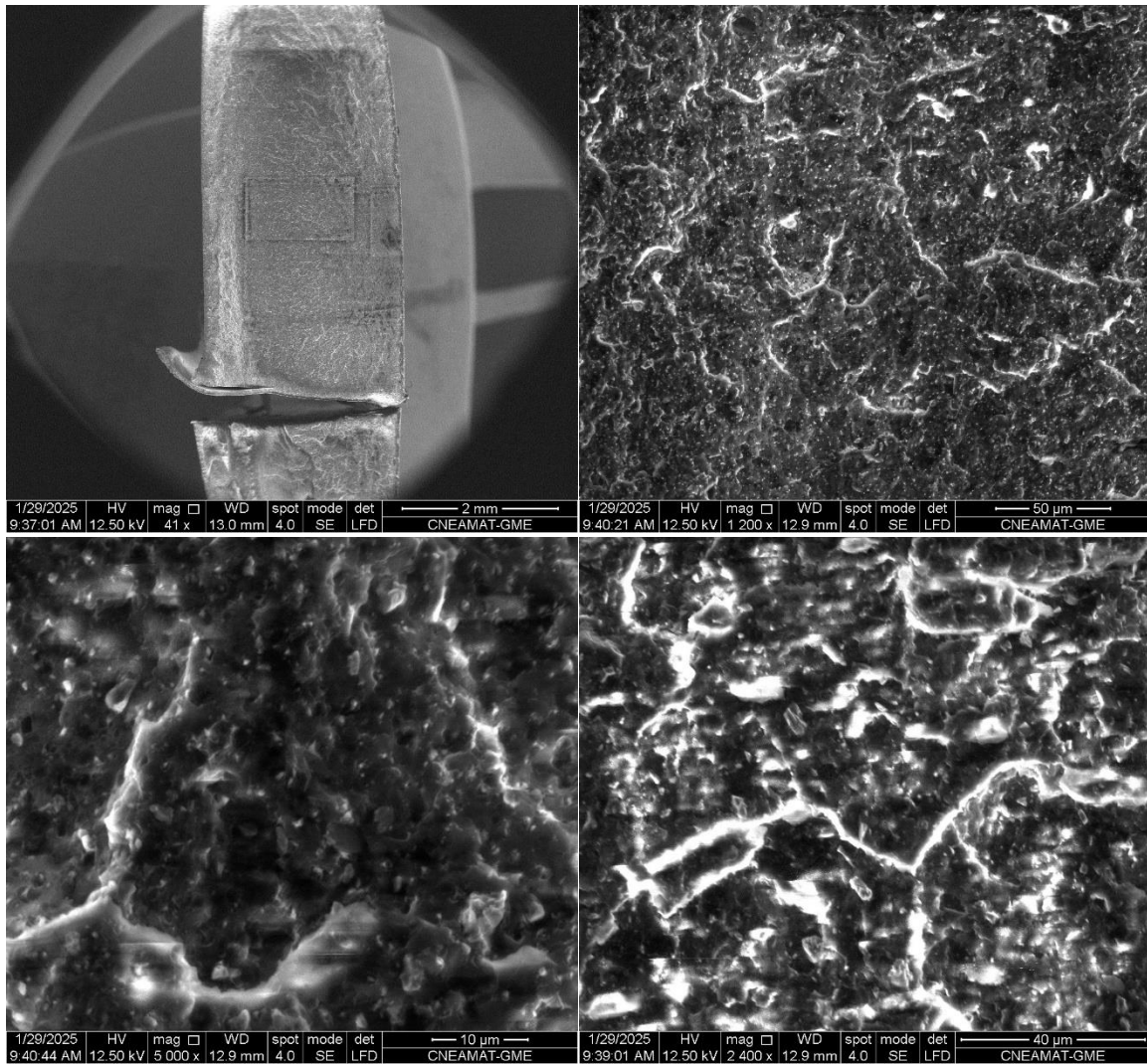


Figura VIII. Muestras de control.

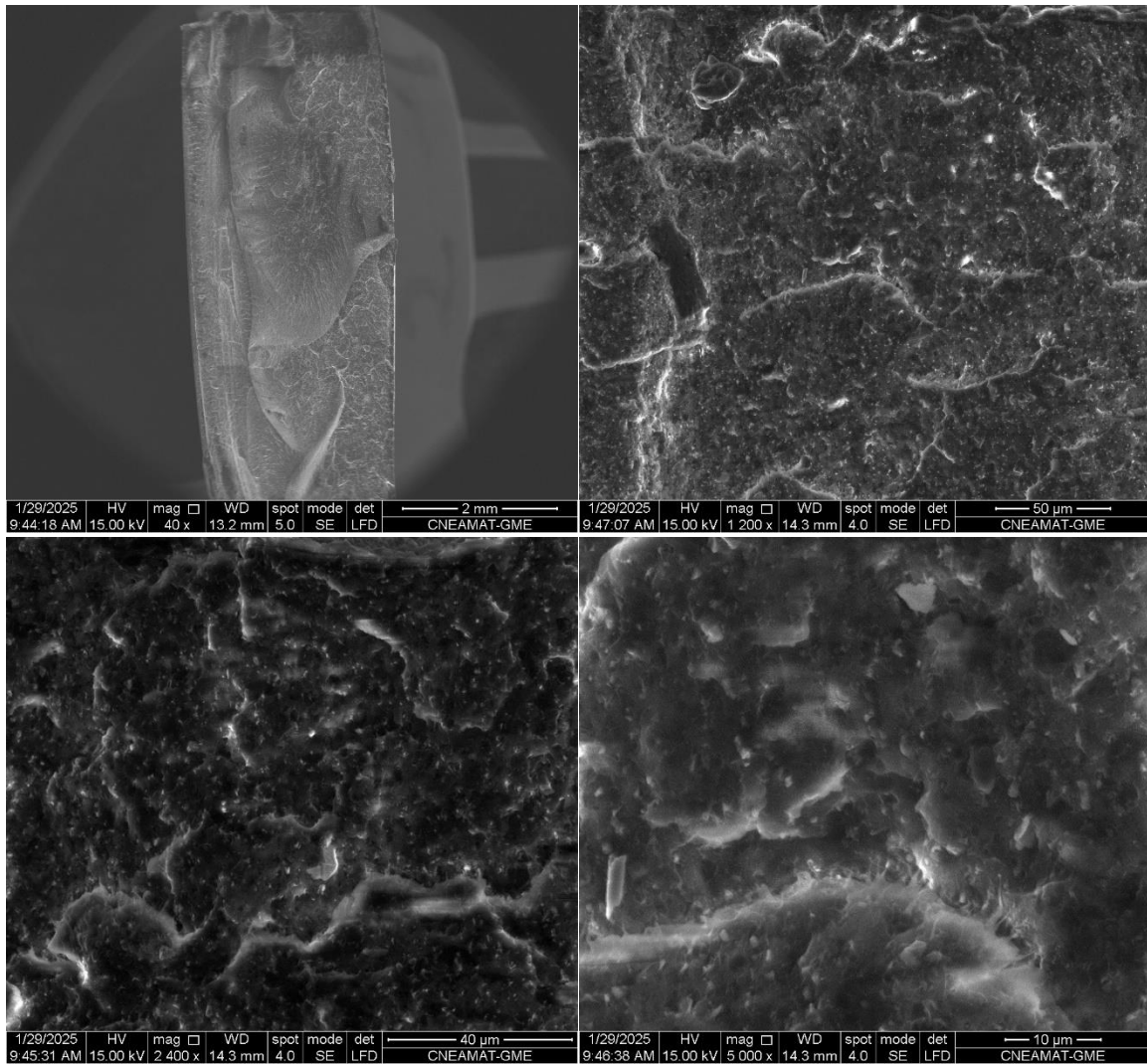


Figura IX. Muestras de mezcla con PEAD 5 kGy.

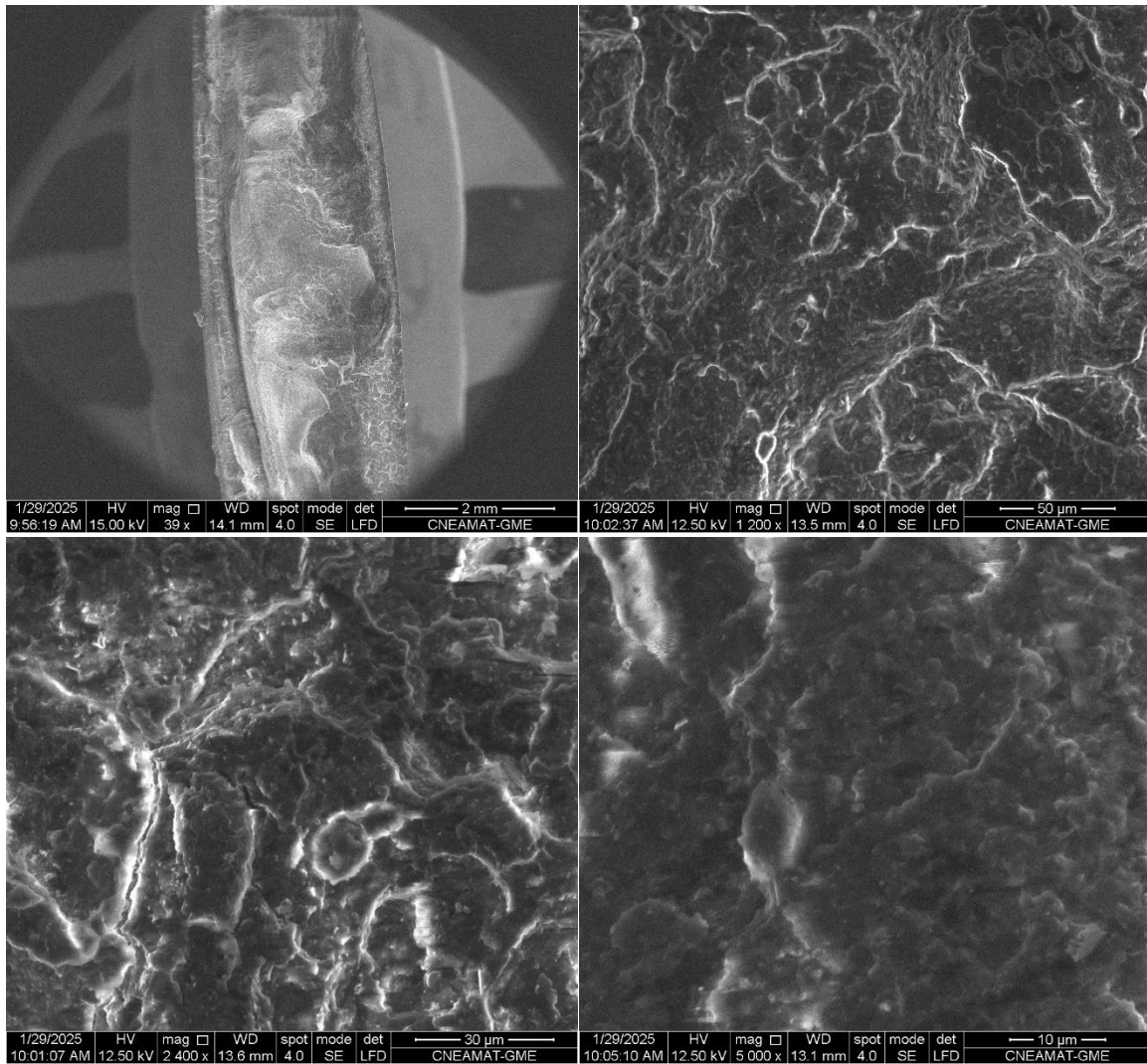


Figura X. Muestras de mezcla con PEAD 15 kGy.

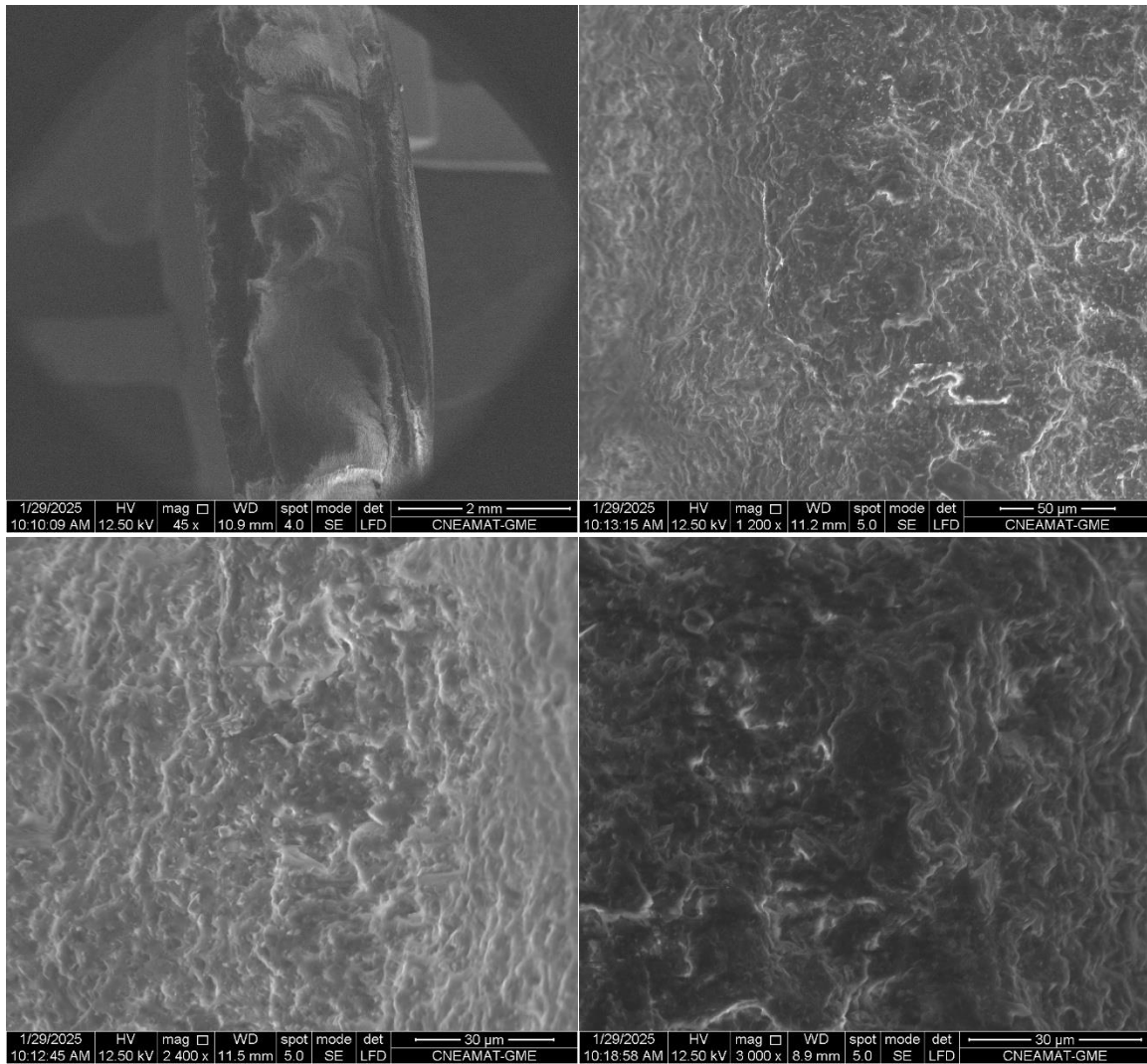


Figura XI. Muestras de mezcla con PP 200 kGy.

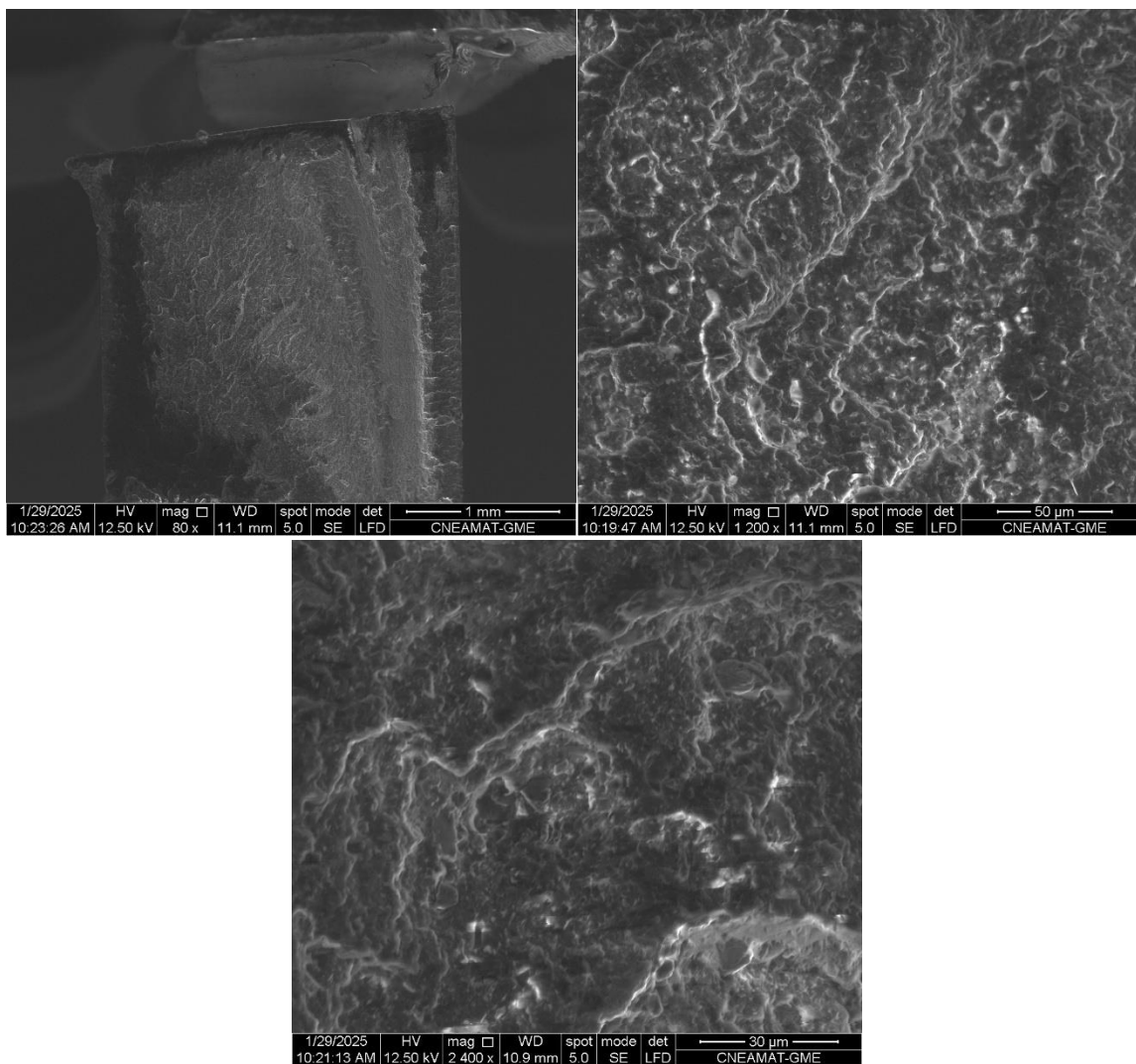


Figura XII. Muestras de mezcla con PP 300 kGy.

ANEXO 3 – Curvas de tensión-deformación de ensayos de flexión

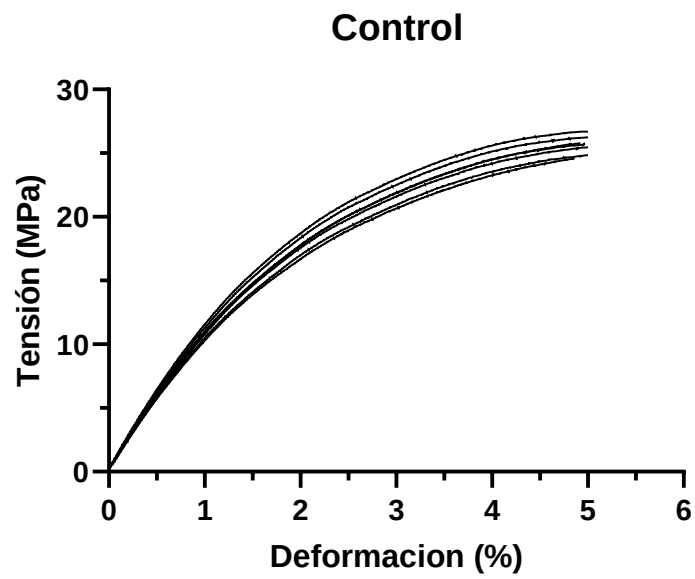


Figura XIII. Curva de tensión vs deformación muestra control.

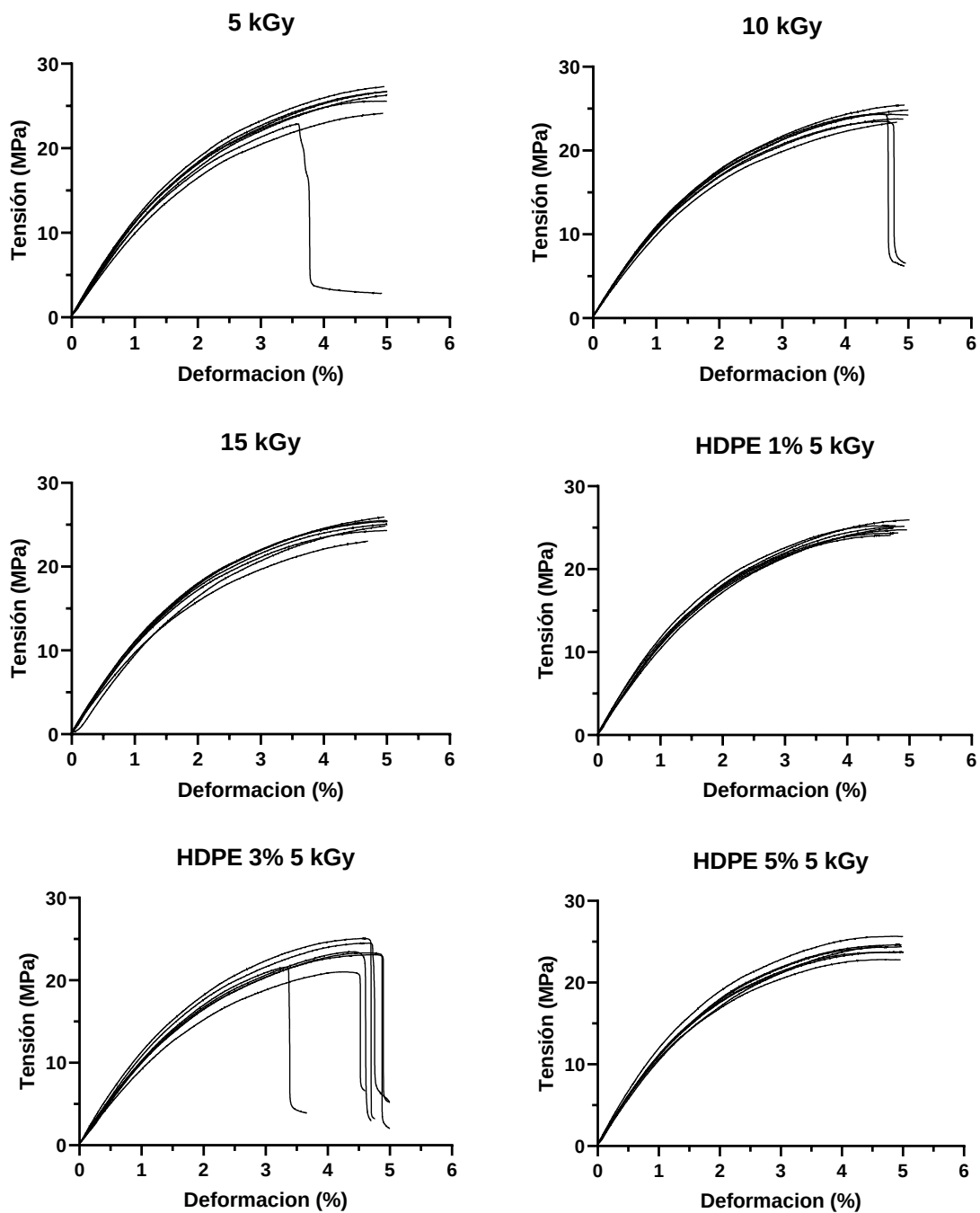


Figura XIV. Curva de tensión vs deformación muestras con PEAD irradiado a distintas dosis y contenidos.

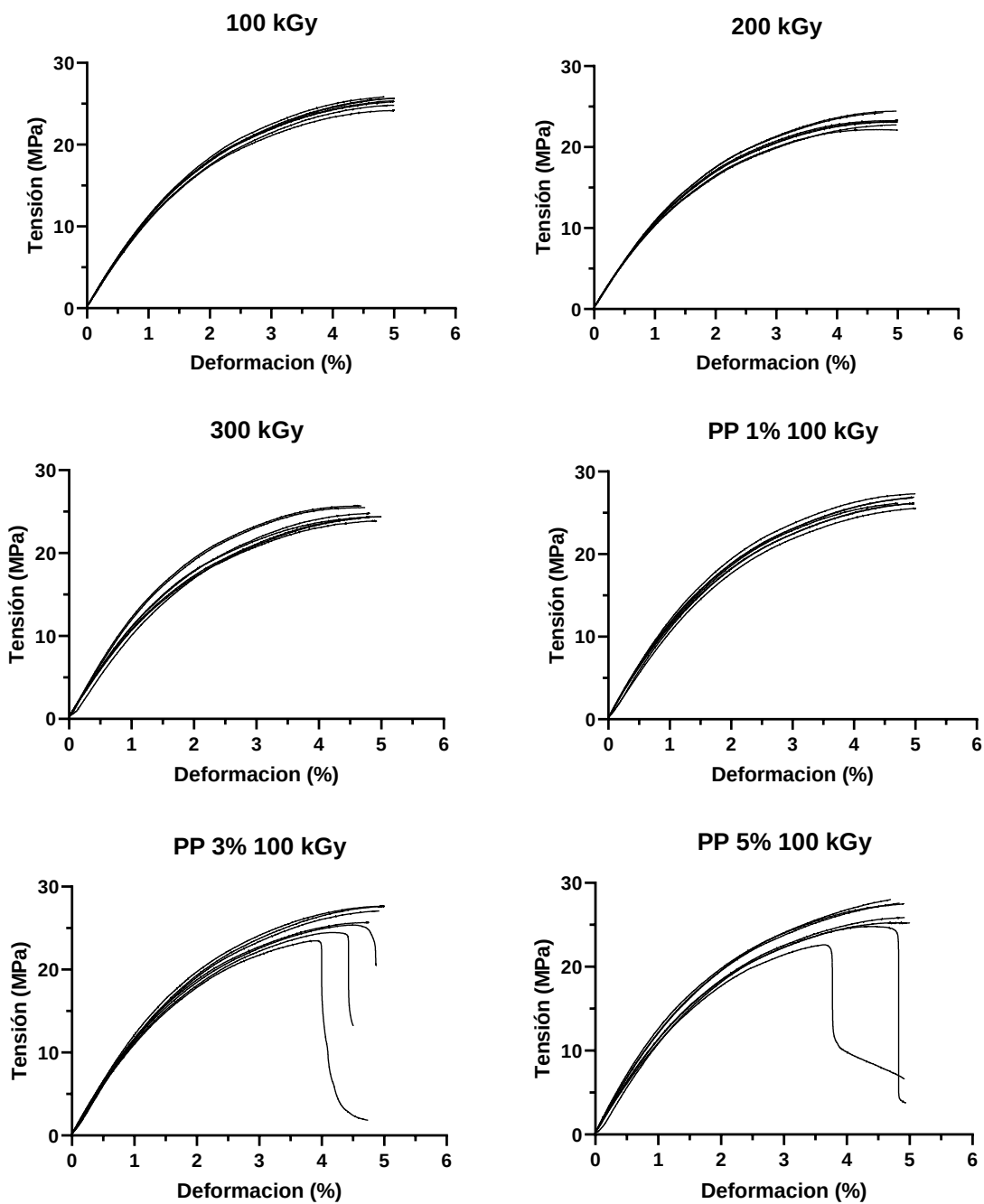


Figura XV. Curva de tensión vs deformación muestras con PP irradiado a distintas dosis y contenidos.