

Tópico: S12. Materiales Poliméricos**Estudio de la oxo-degradabilidad de films de polietileno sometidos a envejecimiento acelerado por radiación UV y calor.**

A. I. Carranza^a, W. D. Garnero^a, R. M. Giordano^b, L. M. Salvatierra^{a,c}.

^a *Facultad de Química e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina, Pellegrini 3314, Rosario, Santa Fe, Argentina.*

^b *Dirección General de Asistencia Técnica (DAT), Ministerio de la Producción - Gobierno de la Provincia de Santa Fe. Esmeralda y Ocampo, Rosario, Santa Fe, Argentina.*

^c *Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CCT-CONICET La Plata, Diag. 113 y 64, La Plata, Buenos Aires, Argentina.*

Preferencia de presentación (oral o póster): oral.

Tópico: S12. Materiales Poliméricos**Estudio de la oxo-degradabilidad de films de polietileno sometidos a envejecimiento acelerado por radiación UV y calor.**

A. I. Carranza^a, W. D. Garnero^a, R. M. Giordano^b, L. M. Salvatierra^{a,c,*}.

^a Facultad de Química e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina, Pellegrini 3314, Rosario, Santa Fe, Argentina.

^b Dirección General de Asistencia Técnica (DAT), Ministerio de la Producción - Gobierno de la Provincia de Santa Fe. Esmeralda y Ocampo, Rosario, Santa Fe, Argentina.

^c Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata, CCT-CONICET La Plata, Diag. 113 y 64, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

*Autor correspondiente. Dirección de correo electrónico: lsalvatierra@inifta.unlp.edu.ar/uca.edu.ar

ABSTRACT

Plastic materials used in packaging industry presents many advantages which makes them required, displacing paper, glass or other materials as substitute in the last 50 years. In present days, there is a production of thousands of millions tons per year of, for example, bags and packaging of polyethylene that are been used, recovered (in a small number) and finally disposed, burned or throw-out. Packaging industry has taken a principal role in the development of the past and current century, but on an environmental perspective it has had a lack of responsibility for the final disposal of the products, that mainly have a short life cycle. The accumulation of plastic bags and packaging on the soil has a negative effect on the activity of microorganisms, acting as a physical barrier, waterproofing and preventing a correct air flow. Also, the accumulation of these products on marine environments or the visual impact on surface is a matter of concern. Plastic's low rate of natural degradation makes that wastes remains for over a hundred years, depending on the local conditions. In the past years, scientific improvements has been adapted to this issue, making possible two alternative solutions in order to eliminate plastic as a waste that remains in environment for many years; a) bio-polymers that presents bio-degradable properties b) the aggregate of additives to plastics that improves strongly the low rate of natural degradation. The aim of the present work is to analyze these last implement and the chemical mechanisms for whom develop the function, evaluating it on different conditions in laboratory. Characterization of samples with different additive concentration has been performed when they were aged in a uv-thermal chamber, using infrared absorption and mechanical tensile tests, differential scanning calorimetry and atomic absorption analysis.

Keywords: Polyethylene, Film, Bags, Oxodegradation, FTIR, Mechanical Strength.

RESUMEN

Los materiales plásticos utilizados en la industria del embalaje y transporte de mercaderías familiares e industriales, presentan numerosas ventajas que los han puesto en su lugar durante los últimos 50 años. En la actualidad, son miles de millones de toneladas anuales de bolsas o embalajes de polietileno, las que diariamente se producen, se usan, se recuperan (en muy pequeña parte) y son finalmente dispuestas, quemadas o literalmente arrojadas al medio ambiente. La alta estabilidad química o la muy baja tasa de degradación, hace que estos residuos perduren en el medio - en la mayoría de los casos por más de 100 años- dependiendo las condiciones ambientales locales. Hace pocos años, se adaptaron conocimientos científicos a esta problemática, y de ello nacieron dos formas de atacar la eliminación del plástico como desecho (más allá del reciclado y uso racional): por un lado, la utilización de bioplásticos con propiedades biodegradables; y por otro, el agregado de aditivos pro-degradantes a plásticos convencionales. El presente trabajo, tiene por objeto tomar a esta última herramienta, sobre la cual se han comenzado a estudiar los mecanismos químicos por los cuales cumplen su función, evaluándolos en distintas condiciones aceleradas de laboratorio. De esta manera, se caracterizaron velocidades de degradación abiótica mediante envejecimientos acelerados con radiación ultravioleta y térmica, para films de polietileno aditivados con un compuesto oxo-degradante comercial. Se estudiaron distintas concentraciones de aditivo en el polímero, en función del tiempo de envejecimiento. Las caracterizaciones incluyeron análisis mecánico, análisis térmico diferencial, espectroscopía de absorción infrarroja y de Absorción Atómica.

Palabras Clave: Polietileno, Film, Bolsas, Oxodegradación, FTIR, Tracción.

1. Introducción

En los países industrializados se ha masificado la utilización de materiales plásticos para diversos usos, en virtud de la atractiva relación entre los costos de producción y las propiedades y versatilidad que poseen. En el

caso particular de la comercialización de productos, resulta una práctica extendida la utilización de materiales plásticos como envoltorios y envases de productos terminados y como elementos de traslado de mercaderías, resultando un desafío de difícil resolución la disposición final de los mismos una vez que han cumplido con su objetivo.

En el análisis del ciclo de vida se contrasta por un lado el costo energético de producción, el cual debería sumarse al costo ambiental de su disposición final, contra los beneficios de su etapa de vida útil e importancia. En la gran mayoría de casos, se argumenta que es muy desfavorable y poco sustentable fabricar films plásticos para un uso tan efímero como el de bolsas para el transporte de mercaderías, las que en su mayor porcentaje culminarán enterradas en rellenos sanitarios. En una proporción mucho menor en comparación con el volumen producido, el material plástico podrá ser recuperado y reciclado [1].

Teóricamente, no existe límite en las veces que un material termoplástico puede reciclarse. Sin embargo, en la práctica, esta importante actividad no ha sido alentada lo suficiente como para hacer una diferencia. Incluso, en el hipotético caso en que el nivel de recuperación y reciclado fuese elevado, valdría aún considerar el costo energético para producir, por ejemplo, 1kg de material virgen o incluso reciclado, lo cual puede traducirse en toneladas anuales de CO₂ vertidas a la atmósfera, bajo la hoy conocida óptica de la *huella del carbono*.

Desde una perspectiva química, el constituyente principal y/o más habitual de los films plásticos comerciales es el Polietileno de Baja Densidad (PEBD), un polímero termoplástico de cadena larga, altamente ramificado. Es un material muy estable; se presume que en forma natural tarda varias décadas en degradarse, por lo cual los productos constituidos de dicho material deben ser dispuestos de forma eficiente con el fin de evitar su impacto en el medio ambiente [2,3]. Al ser el PEBD un compuesto de estabilidad comprobada, aunque no tóxico, su impacto ambiental durante su desecho tiene relevancia de acuerdo a: i) contaminación visual ocasionada, ii) obstrucción de sistemas de desagüe pluvial en ambientes urbanos, iii) obstrucción al pasaje de luz y oxígeno en sistemas acuáticos y mortandad de animales, iv) obstrucción al pasaje de humedad, gases y nutrientes en el suelo, v) necesidad de utilización de grandes volúmenes de relleno sanitario para disposición, etc. [4].

Aunque la aparente solución parece no implicar ninguna medida científicamente innovadora, y es más cercana a la toma de políticas correctas, la manera con la cual distintos sectores han atacado la última fase del ciclo de vida de estos productos, ha sido principalmente a través de tres formas: recuperado y reciclado, desarrollo de nuevos polímeros biodegradables, y aceleración del proceso de degradación en el medio ambiente de polímeros tradicionales.

En el caso específico del PEBD y otras poliolefinas, en los últimos años se han desarrollado diversos productos químicos cuyo objetivo es acelerar su degradación, haciéndola, en teoría, controlada en el tiempo. De acuerdo a información brindada por los fabricantes de estos aditivos degradantes, el tiempo de degradación de un material de PE tipo film de un espesor aproximado de 20 μm que contenga el compuesto catalizador oxo-degradante en una concentración del 1% en peso, es de alrededor de 18 meses. Este lapso temporal dependerá, en realidad, de los factores ambientales a los que esté expuesto el material durante su ciclo de vida. El control de la concentración del aditivo oxo-degradante junto con la de antioxidantes, según sea el espesor del film y los requerimientos del cliente, han permitido al fabricante “diseñar” y “programar” los tiempos de cada etapa del ciclo de vida, desde la etapa de almacenaje, utilización y disposición final.

Los aditivos oxo-degradantes tanto como los antioxidantes y pigmentos, se incorporan al momento de la extrusión de films plásticos en concentraciones prefijadas en porcentaje peso en peso. El principio activo de los aditivos para la oxo-degradación de plásticos, son principalmente sales metálicas de ácidos carboxílicos o ditioicarbamatos [6]. Los productores de estos compuestos químicos utilizados protegen las

formulaciones a través de patentes de propiedad intelectual, y por lo tanto no brindan información precisa de los tipos ni de concentraciones de los metales utilizados. De acuerdo a la literatura, los metales presentes son de transición, como ser Hierro, Níquel, Cobalto y Manganeso [6].

El resultado de la incorporación de estos aditivos oxo-degradantes, es la catalización de la ruptura de las cadenas hidrocarbonadas presentes en los materiales plásticos, específicamente enlaces C-C como en el Polietileno. El proceso de degradación es causado por la acción de oxígeno, radiación UV y/o calor; los iones metálicos presentes en el aditivo aceleran el proceso. Este hecho produce que el material se fragilice y disminuya fuertemente su peso molecular promedio a partir de cortes de cadena y oxidación [6].

Macrosópicamente, este fenómeno fisicoquímico se manifiesta por una pérdida de propiedades mecánicas o elasticidad, produciéndose una fragmentación por fricción y rozamiento natural, en pequeñas partículas o granos. En este sentido, aparece un problema colateral y nuevo desde el punto de vista medioambiental, respecto a cuál o cuáles son los depósitos naturales donde estas partículas tenderán a acumularse y si en algunos casos no termina siendo peor el remedio que la enfermedad.

La finalidad del presente trabajo estriba en comenzar a conocer los mecanismos de acción de estos aditivos en la degradación del PEBD, polímero constituyente de los films plásticos de uso predominante como bolsas de supermercado y embalajes, en función de la concentración incorporada y del tiempo de exposición a radiación UV y calor en forma acelerada.

2. Procedimiento Experimental

Con el fin de poder evaluar el comportamiento del aditivo oxo-degradante en muestras de films de PE, fue necesario recrear primero el proceso productivo de extrusión. Se obtuvieron preparaciones de PE con distintas concentraciones de un aditivo oxo-degradante comercial con un único espesor. Al momento de realizar las muestras destinadas a ensayo se cargó en la tolva de la máquina extrusora PEBD virgen mezclado con el aditivo oxo-degradante en las proporciones en peso descriptas: 0% (muestra virgen), 0,5%, 1% y 5%. Este proceso dio como resultado largos rollos de film plástico de las distintas concentraciones a un espesor constante de 20 μm .

Las probetas de ensayo fueron realizadas de través de cortes del polietileno en el sentido de extrusión, mediante una matriz de corte cuyas medidas se corresponden con las tipificadas en la norma ASTM D-882. Se procedió a diseñar y construir una cámara de envejecimiento acelerado de radiación ultravioleta-térmico, tal como lo sugieren normas internacionales (Ej. ASTM 6594, BS8472, etc.). En una cámara de 1m² de base por 0.8m de altura, se dispusieron 4 lámparas especiales marca OSRAM Ultravitalux de 300W cada una. Los tiempos de envejecimiento fueron registrados como horas totales y acumuladas. En el interior de la cámara de envejecimiento la temperatura fue controlada en 45 \pm 1°C.

Finalmente, se caracterizaron los cambios físicos y químicos de estas muestras en función del tiempo de envejecimiento acelerado y la concentración, a través de las técnicas recomendadas por la normativa internacional. Los ensayos realizados sobre las muestras de modo de caracterizar adecuadamente su evolución se dividieron en: Absorción Infrarroja por transformada rápida de Fourier (FTIR); caracterizando la evolución del pico de absorción infrarroja del grupo carbonilo, característico de la oxidación (degradación) de una poliolefina como el polietileno; y mediante equipo de Tracción; caracterizando la pérdida de

propiedades mecánicas o físicas. Otros estudios se realizaron para caracterizar tanto el compuesto oxo-degradante como a la matriz plástica aditivada.

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura y tipos de muestras de polietileno aditivadas con distintos porcentajes del compuesto oxo-degradante.

Tabla 1 – Nomenclatura de muestras envejecidas aceleradamente.

Tiempo (h)	PE virgen 0% (A)	PE con 0.5% (B)	PE con 1% (C)	PE con 5% (D)
0	A-0-1y2	B-0-1y2	C-0-1y2	D-0-1y2
5	A-5-1y2	B-5-1y2	C-5-1y2	D-5-1y2
10	A-10-1y2	B-10-1y2	C-10-1y2	D-10-1y2
...
150	A-150-1y2	B-150-1y2	C-150-1y2	D-150-1y2

3. Resultados y Discusión

De un análisis químico se pudo determinar preliminarmente que el pelletizado comercial del aditivo contiene un 10.03% de cenizas en una matriz de PE, de las cuales a través de la técnica de absorción atómica se obtuvieron las concentraciones de metales mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2 – Contenido de metales en el principio activo, determinado por absorción atómica.

Elemento	%
Hierro	2.49
Cromo	0.03
Aluminio	0.13
Magnesio	0.24
Níquel	0.00
Cobalto	0.00
Cadmio	0.00
Manganeso	0.95
Cobre	0.79
TOTAL	4.63

A continuación, se puede observar en la Figura 1, un análisis calorimétrico y termogravimétrico del aditivo, es decir, del masterbatch o pelletizado tal cual es comercializado. A través de la curva azul llena, se puede observar un primer ascenso y descenso de temperatura (ciclo térmico), el cual inicia a aproximadamente los 125°C con un pico endotérmico característico de la fusión de la matriz de polietileno. Alrededor de los 270 a 300°C comienza una sucesión de picos exotérmicos que tienen que ver con la descomposición de la matriz de polietileno que aloja al principio activo. Entre los 450 y 550°C se produce la carbonización y volatilización de la materia orgánica, también observable como un fuerte aumento en la velocidad de pérdida de masa (curva roja a trazos). Tanto en el primer enfriamiento como en el siguiente ciclo, se puede observar que la muestra ya ha sido transformada en cenizas que resultan inertes en este rango de temperatura.

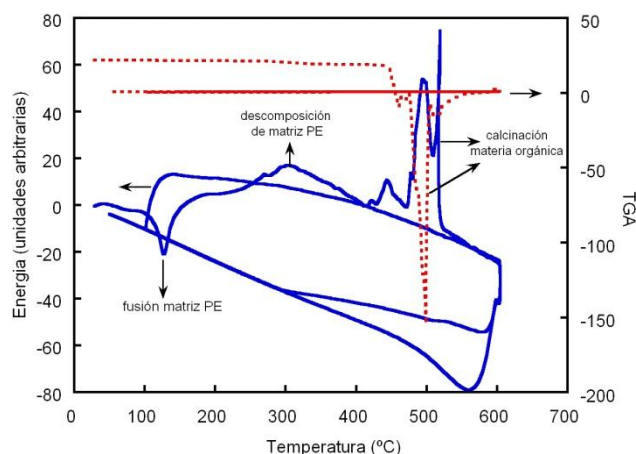


Figura 1 - Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA) para el aditivo puro.

En la Figura 2, se pueden observar espectros de absorción infrarroja, a modo de ejemplo, para una serie temporal para las muestras tipo C (con 1% de aditivo), irradiadas en la cámara de envejecimiento acelerado a distintos tiempos. Se distingue claramente el incremento en intensidad del pico correspondiente al grupo carbonilo (C=O) a 1715cm⁻¹, indicando una gran oxidación de la matriz del film.

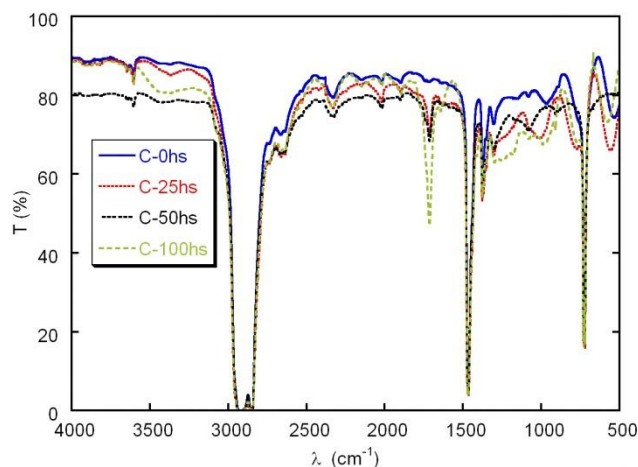


Figura 2 - Espectroscopía de absorción infrarroja (FTIR) para muestras tipo C, con 1% de aditivo.

A todos los espectros de las muestras de la Tabla 1, se los post-procesó, calculando la variación relativa de la intensidad del pico de carbonilo a 1715cm⁻¹ respecto a un pico estable y no afectado por el envejecimiento, como el pico a 1467cm⁻¹. Este trabajo, realizado en más de 200 espectros, dio como resultado las tendencias mostradas en la Figura 3. Como puede observarse, las muestras tipo A (sin aditivo, círculos azules), no mostraron en el tiempo máximo del ensayo gran oxidación. Por otra parte las muestras aditivadas tipo B (0.5%, cuadrados rojos), C (1%, rombos negros) y D (5%, triángulos verdes), evidenciaron fuertes y progresivos incrementos de la tasa de oxidación en función del tiempo de envejecimiento y la concentración del aditivo.

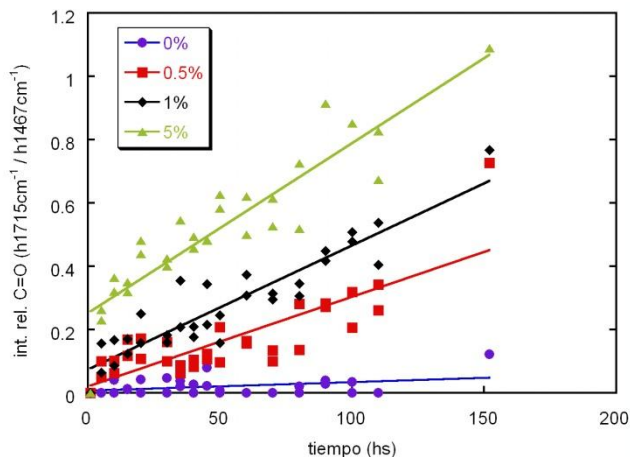


Figura 3 - Evolución de la intensidad del pico de carbonilo a 1715cm⁻¹ relativa al pico 1467cm⁻¹, por tipo de muestra A (círculos azules), B (cuadrados rojos), C (rombos negros) y D (triángulos verdes), en función del tiempo de envejecimiento acelerado en la cámara UV-térmico.

En las Figuras 4 y 5, se pueden observar las curvas tensión-deformación para muestras A y C, respectivamente. A grandes rasgos, de la comparación entre todos los tipos de muestras, las del tipo A, poseen las mayores propiedades elasto-plásticas, es decir, pueden deformarse a rotura por encima del doble de su longitud original. Una vez que comienza a cargarse la matriz con aditivo, las propiedades mecánicas se ven perjudicadas, aún en el tiempo 0 (es decir, sin irradiación), en el sentido que la matriz pierde elasticidad, se endurece y fragiliza. Por otro lado, las muestras tipo D, con el 5% de aditivo no pudieron medirse a través de ensayos de tracción para tiempos mayores a 60hs, debido a la gran fragilidad adquirida por el envejecimiento a este tiempo. Lo mismo sucede con la muestra C, con el 1% de aditivo, a partir de las 110hs.

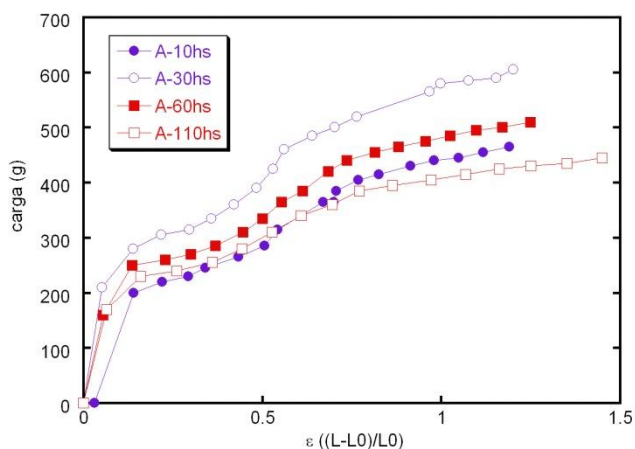


Figura 4 - Ensayos de tracción para muestras del tipo A, para distintos tiempos.

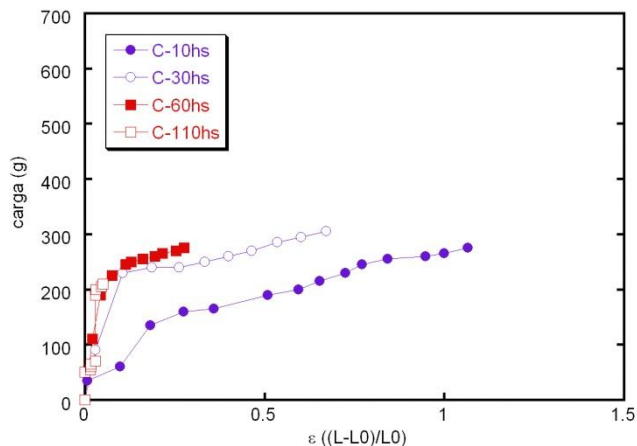


Figura 5 - Ensayos de tracción para muestras del tipo C, para distintos tiempos.

El tratamiento realizado a todas estas curvas y muestras se ha resumido a través de la Figura 6, en la cual se grafica la evolución de la deformación a rotura en función del tiempo de envejecimiento, para las muestras tipo A (curva y puntos azules), las muestras tipo B (curva y círculos abiertos rojos), las muestras tipo C (curva y cuadrados negros) y las muestras tipo D (curva y cuadrados abiertos verdes). También se calcularon y estudiaron los comportamientos de la tensión a rotura, la de la tensile strength, y del módulo elástico de Young.

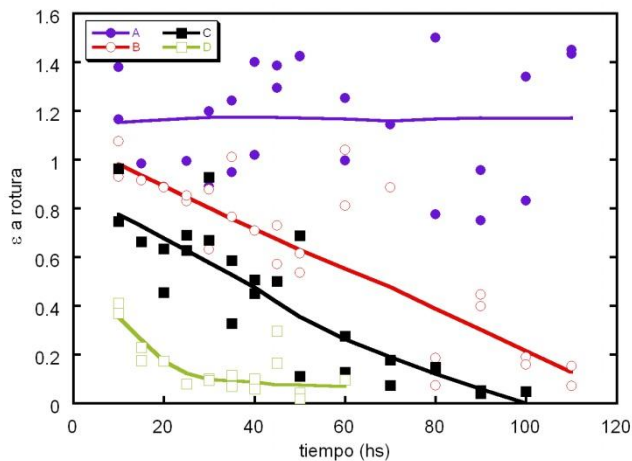


Figura 6 - Evolución de la deformación a rotura para las muestras A, B, C y D, para distintos tiempos.

A pesar de la fuerte dispersión de los datos, característica de este tipo de ensayos, se pueden distinguir los rasgos y comportamientos salientes. Las muestras tipo A, poseen propiedades mecánicas típicas de un film que no se deterioran fuertemente con el tiempo de envejecimiento. Deformación a rotura alrededor del 100%, tensión a rotura entre 4 y 5N, una tensile strength que varía entre 22 y 30MPa, y un módulo de Young de alrededor de 100MPa. Por otra parte, las muestras tipo B, C y D, evidencian el aumento progresivo de los efectos de oxidación y las diferentes concentraciones de aditivo (0.5, 1 y 5%, respectivamente), y por lo tanto de detrimento de las propiedades físicas de la matriz del film,

gracias a la escisión o cortes de cadena y fuerte reducción del peso molecular. Esto se manifiesta como una pérdida de la capacidad de deformación y tensión a rotura.

A partir del seguimiento realizado mediante espectroscopía infrarroja se pudo obtener la variación de la tasa de oxidación en función del porcentaje del aditivo. Como se observa en la Figura 7, existe una proporcionalidad lineal entre la tasa de oxidación y el incremento en la concentración del aditivo oxo-degradante hasta el 1%. Tal como se desprende de la figura, para concentraciones del 5% en estos espesores (20 micrones), no se mantiene dicha proporcionalidad, resultando poco efectivo y por otra parte, innecesario y costoso. Este comportamiento, es el mismo que el que evidencia un lote de muestras envejecidas naturalmente en condiciones poco favorables, es decir, temperatura inferior a 20°C y a la sombra, dentro de un sobre.

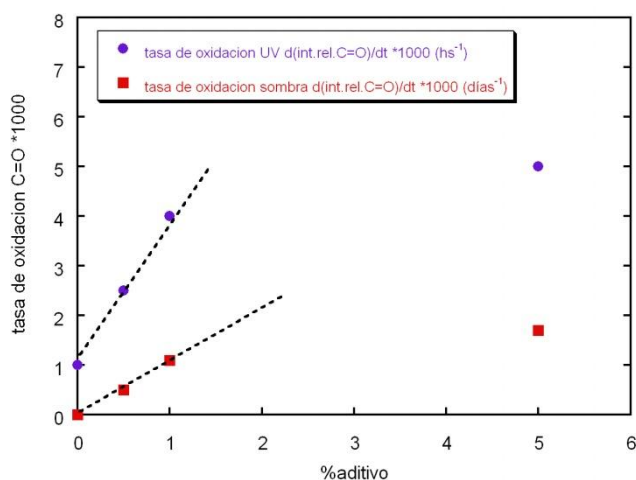


Figura 7 – Tasas de oxidación para muestras envejecidas en la cámara UV-térmica (círculos azules), calculadas a partir de la Figura 3, como la derivada de la intensidad relativa respecto al tiempo en horas. Comparación con muestras mantenidas en la sombra a temperatura inferior a 20°C (cuadrados rojos) durante 660 días.

4. Conclusión

En el presente trabajo se pudieron realizar estudios sobre el accionar y comportamiento de compuestos oxo-degradantes aditivados en distintas concentraciones durante el extrudado de films de polietileno. A partir de la caracterización y seguimiento de la intensidad relativa del pico de absorción del grupo carbonilo mediante la técnica de absorción infrarroja,

se obtuvo información valiosa sobre la velocidad de degradación de las muestras, probando ser un método rápido, fiable y barato. Por otra parte, mediante ensayos de tracción mecánicos, se pudieron conocer las pérdidas de propiedades elásticas en función del tiempo de envejecimiento y la concentración de aditivo.

Se desprende de los resultados que para films con espesores de 15 a 25 micrones, el porcentaje de 1% de concentración del aditivo resulta el más eficiente en la relación tasa de degradación vs. incremento del costo.

En la actualidad se están generando una mayor cantidad de datos experimentales, mediante la comparación de experiencias similares en condiciones controladas, tanto aceleradas como naturales. Por otra parte, se están cursando estudios de biodegradabilidad bajo normas ASTM y europeas.

Estos resultados, junto con una exhaustiva y minuciosa revisión bibliográfica, pretenden contribuir a aportar mayor información técnica en la toma de decisiones desde sectores de políticas públicas y medioambiente.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado con financiamiento la Secretaría de Estado de Ciencia, Tecnología e Innovación de la Provincia de Santa Fe (SeCTeI), la Dirección General de Asistencia Técnica de Santa Fe (DAT), la Facultad de Química e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica Argentina, sede Rosario, y del Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) de Argentina.

REFERENCIAS

- [1] Encarnación Aguilar G, Avila Forcada A.P, Campos Rivera A.J, Solórzano Ochoa G. “Estudio comparativo de bolsas de plástico degradables versus convencionales mediante la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida”. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Instituto Nacional de Ecología. México (2009).
- [2] S. Pine, J.B. Hendrickson, D. Cram, G.S. Hammond “Química Orgánica”. (1980), McGraw-Hill, pp. 985-998.
- [3] R. Chang “Química”. (2007), McGraw-Hill, pp. 1040 – 1045.
- [4] Tchobanoglous G, Theisen H, Vigil S. “Gestión integral de residuos sólidos”. (1994), McGraw-Hill. pp. 819-830.
- [5] “Materiales plásticos, biodegradabilidad y bolsas plásticas”. Informe INTI. Argentina. (2009). pp. 3-4.
- [6] “Assessing the Environmental Impacts of Oxo-degradable Plastics across their Life Cycle” Loughborough University, UK, (2010).