

Metalurgia & Materials

Evaluación de la degradación por termoxidación de termoplásticos empleados en aplicaciones agrícolas

(Thermoxidation of thermoplastics used in agricultural applications)

Resumen

Poliolefinas como el polipropileno son ampliamente utilizadas en el campo agrícola, en particular para la protección y sostenimiento de plantas. Sin embargo, su masivo consumo viene generando importantes problemas ambientales. En este estudio muestras de polipropileno y sus mezclas con almidón y un biopolímero como el *Mater-Bi*, los cuales se pueden emplear en este tipo de aplicaciones, han sido sometidas a un proceso de degradación térmica o termoxidación. Diferentes condiciones de temperatura y tiempos de exposición han sido analizadas tomando como base la norma técnica ASTM D 5510. De acuerdo con los resultados obtenidos a través de viscosimetría se aprecia que la temperatura tiene un mayor efecto sobre la escisión de cadena de la matriz que el tiempo de exposición. Los espectros infrarrojos indican la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno asociados con la degradación, los cuales pueden ser útiles en una posterior etapa de biodegradación. En ensayos realizados mediante calorimetría diferencial de barrido se observan pequeñas variaciones sobre la temperatura de fusión y cristalización de los diferentes materiales. En tanto que las micrografías de SEM de la mezclas muestran regiones en donde la interfase matriz/aditivo ha sido mejorada por efecto de la degradación.

Palabras claves: Polipropileno, almidón, biopolímeros, termoxidación.

Abstract

Polyolefins as polypropylene are used in agricultural applications for plant assistance and protection. However, their massive consumption is causing environmental problems. In this study, polypropylene and polypropylene blends with starch and biodegradable polymers such as Mater-Bi that could be used in this agricultural endeavor, were exposed to several thermoxidation conditions. Using the standard test method ASTM D 5510, different temperature and exposure time conditions were analyzed. According to the viscosimetric results, temperature has a stronger effect on chain scission than exposure time. Groups that contain

Herbert Kerguelen

*Profesor asociado, Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales
E-mail: herbert.kerguelen@upb.edu.co*

José Luis Mejía

*Ingeniero, Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales
E-mail: joselmm@gmail.com*

Margarita Ramírez

*Profesora titular, Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología - CIBIOT, Universidad Pontificia Bolivariana
E-mail: margarita.ramirez@upb.edu.co*

Mónica Cardona

*Centro de Estudios y de Investigación en Biotecnología - CIBIOT, Universidad Pontificia Bolivariana
E-mail: monica.cardona@upb.edu.co*

Piedad Gañán

*Profesor titular, Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales
E-mail: piedad.ganan@upb.edu.co*

oxygen were detected on degraded samples by FTIR spectroscopy. They could improve the biodegradation process. Slight variations on the melting and crystallization temperature of degraded samples were found by differential scanning calorimetry. Degraded zones where the matrix/additive adhesion was improved where observed in the SEM micrographs of exposed blends.

Keywords: Polypropylene, starch, biopolymers, thermoxidation.

1. Introducción

El uso de materiales termoplásticos como el polipropileno ha sido ampliamente difundido en prácticas agrícolas requeridas en el cultivo *Musáceas* comestibles como el banano y el plátano. En particular en labores de sostenimiento de plantas durante el crecimiento del fruto. Las razones para ello se deben tanto a sus ventajas técnicas como económicas entre las que se encuentran baja densidad, resistencia a tracción y buen comportamiento químico tanto a microorganismos y agentes ambientales (Ariza, 2004; Scoot, 2003). Pese a lo anterior, su disposición final tras la cosecha se constituye en un serio problema ambiental en algunas zonas de cultivo, pues pese a que se pueden recolectar y reciclar su reutilización es limitada. Por ende es importante estimular su biodegradación bien sea por la incorporación de aditivos (Ariza, 2004; Ren, 2003, Avella, 2001) o utilizando procesos degradativos complementarios como la termoxidación (Tzankova Dintcheva, 2002; Navarro, 2003; Jansson, 2004). En este trabajo se evalúa el efecto que tiene la termoxidación sobre muestras de polipropileno aditivas con almidón y un polímero biodegradable comercial conocido como *Mater-Bi* con miras a incrementar su degradación. Para evaluar los cambios introducidos por la termoxidación se han realizado ensayos de viscosimetría y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

(FTIR). Variaciones en el desempeño térmico han sido evaluadas por calorimetría diferencial de barrido: Mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) han sido evaluadas alteraciones en la morfología de las mezclas.

2. Materiales y métodos

Materiales

El polipropileno empleado corresponde a la referencia *Propilco 03H82* (*Plassol-Colombia*). Como aditivos se emplearon almidón (*Industrias del Maíz-Colombia*) y el biopolímero *Mater-Bi NF01U* (*Novamont-USA*). Este biopolímero ha sido usado gracias a su fácil adquisición e incorporación en el polipropileno.

Elaboración de las muestras y proceso de termoxidación

Las muestras fueron preparadas en un mezclador de doble rodillo y un equipo de compresión en caliente. En la Tabla 1 se presentan las condiciones de procesado para cada tipo de material. La degradación térmica o termoxidación fue realizada de acuerdo con los lineamientos de la norma ASTM D 5510, y fueron realizados en un horno con un caudal de aire de 0,054 m³/s. Las probetas expuestas tienen un tamaño de 35,3 x 205,0 x 3,5 mm. Las temperaturas de trabajo para la termoxidación fueron: 80, 90, 100, y 120°C. Los tiempos de exposición fueron 15, 30 y 45 días.

Caracterización de los materiales

Para determinar posibles variaciones en la masa molecular debidas a la degradación, y en particular para la matriz, fue empleado el método de viscosimetría intrínseca. Para ello las muestras fueron disueltas en *decaline* estabilizado con *Irganox 1010* (1 g/l). Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno a 135°C empleando un viscosímetro Ubbelohde (Elvira, 2004). Para determinar el valor de Mh, fue empleada la ecuación de Mark-Houwink, en donde $(\cdot) = 11 \times 10^{-3} (M_n)^{0.8}$.

Posibles cambios sobre la estructura química de las muestras fueron analizados empleado un espectrofotómetro infrarrojo FTIR marca Perkin Elmer PC1600. La resolución empleada fue 4 cm⁻¹, se realizaron 20 barridos por muestra.

Para los ensayos de calorimetría diferencial de barrido fue utilizado un DSC 2920 de la marca *TA Instruments* en atmósfera de nitrógeno, siguiendo ciclos de calentamiento de 10°C/min hasta una temperatura máxima de 200°C, que fue sostenida por 5 min, para luego enfriar a una velocidad controlada 10°C/min.

Las superficies de rotura de los materiales fueron analizadas empleando un microscopio electrónico de barrido *JEOL JSM*, modelo *5910 LV*. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro en una cámara *Denton Vacuum* usando la técnica de sputtering.

Tabla 1 - Relación de materiales empleados y condiciones de transformación.

Material	Sigla	Temperatura de mezclado (°C)	Temperatura de compresión (°C)
<i>PP 03H82</i>	PP	180	180
<i>PP + almidón(20*)</i>	PPA20	180	180
<i>PP/Mater-Bi (30*)</i>	PPM30	160	160

* Porcentaje en peso de aditivo.

3. Resultados y análisis

En la Figura 1 se observa la variación que experimenta la masa molecular M_n evaluado mediante viscosimetría. Estos resultados indican que todas las condiciones de exposición térmica evaluadas permiten alcanzar reducciones en la masa molecular de la matriz, indicando que efectivamente tiene lugar un proceso degradativo en el polímero. Se aprecia también que la temperatura de exposición tiene mayor efecto sobre la reducción de M_n respecto al tiempo, que incluso permitiría reducir la duración de la exposición a través del incremento de la temperatura. Resultados comparables han sido reportados por autores como Jakubowicz (2003) para otras poliolefinas. Esto indica también, que la escisión de cadena es uno de los mecanismos que tienen lugar durante los procesos de termoxidación de esta matriz (Elvira, 2004), pero también pueden guardar relación con la formación de nuevos grupos funcionales que contengan oxígeno, como es el caso de ésteres o incluso lactonas (Jansson, 2004). Para analizar esta circunstancia como mayor detalle, en las Figuras 2 y 3 se presentan los espectros infrarrojos de muestras de PP con y sin presencia de aditivos expuestas a diferentes condiciones de termoxidación.

En el caso de la matriz de PP sin exponer que se observa en la Figura 2, la banda de 1380 y 1460 cm^{-1} pertenece a la vibración simétrica y asimétrica respectivamente del enlace C-H del CH_3 grupo lateral. La banda 1460 cm^{-1} coincide con la vibración del enlace C-H del CH_2 alquilo de la cadena principal. También se observa una banda de intensidad media cerca de 1155 cm^{-1} asociada con el enlace C-C alquilo de la cadena principal. En este caso se observa que las muestras que han sido sometidas a la degradación presentan incrementos en la vibración que se observa cercana a 1724 cm^{-1} (ver zona resalta en la Figura 2) y que tiene que ver grupos carbonilos asociados a la presencia de cetonas terminales, lo que tendría relación con la

escisión de cadena observada antes en los ensayos de viscosimetría. Se aprecia también, que conforme las condiciones de degradación se hacen más severas, la intensidad de esta banda se incrementa,

situación que puede tener relación con aumentos en la cantidad de hidroperóxidos formados durante la exposición, tal como lo comenta Jansson y otros (2004) en sus estudios sobre

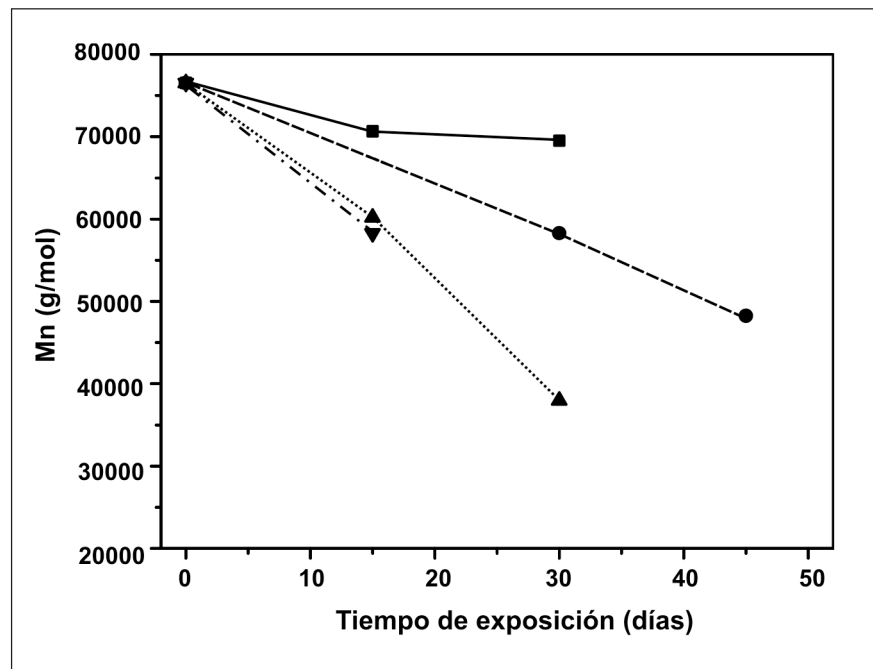


Figura 1 - Variación de M_n evaluado mediante viscosimetría para muestras de PP sometidas a termoxidación. (—) 80°C , (---) 90°C , (-.-.-) 100°C , (.....) 120°C .

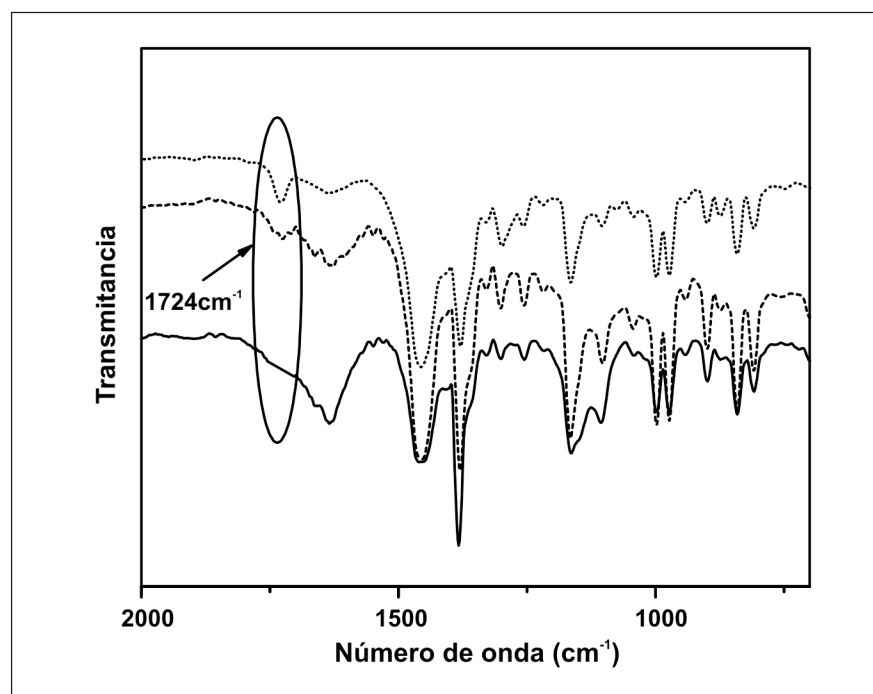


Figura 2 - Espectros infrarrojos de muestras de PP expuestas a termoxidación. (—) sin exponer, (---) 80°C -30d, (.....) 100°C -30d.

degradación de poliolefinas. De otro lado, en la región entre $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ se pueden ver la reducción de alguna de las bandas, en especial en la condición más extrema, resultado que puede estar asociado con variaciones en la cristalinidad de la muestra.

Al analizar el espectro de la muestra PPM30 en la Figura 3, se una ligera vibración a la altura de 1720 cm^{-1} puede ser atribuida a la presencia de otros aditivos incluidos por el fabricante, en tanto que en la muestra PPM30 $100^\circ\text{C} - 30\text{d}$ se aprecia que existen variaciones en la vibración correspondiente a 1733 cm^{-1} (ver zona resalta en la Figura 3) que pueden guardar relación tanto con la degradación de la matriz, tal como se ha comentado antes como del biopolímero. En la región entre $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ se pueden ver cambios debido a cambios en la cristalinidad de la mezcla que puede ser atribuible a ambos componentes. Las variaciones que se presentan en la región entre 1100 y 900 cm^{-1} están relacionadas con los cambios que experimentan los enlaces glucosídicos presentes en el material durante la termoxidación (Nikonenko, 2005).

Para algunos de los materiales analizados, la presencia de grupos que contienen oxígeno tal como se comentó antes y el decrecimiento en la masa molecular están directamente relacionados con variaciones en la cristalinidad que a su vez puede representar inicios de procesos degradativos (Jansson, 2004). Por ello en la Figura 4 se presenta la variación que experimentan las temperaturas de fusión (T_m) y cristalización (T_c) en función de la exposición. Se aprecia una progresiva reducción de la temperatura de fusión cuando las condiciones de exposición son más severas, resultados que son comparables por los reportados por autores como Abu-Sharkh y otros (2004) bajo condiciones de prolongada exposición ambiental. De otro lado, en la Figura 4 se observan ligeros aumentos en la de temperatura de cristalización, lo

cual sugiere que la degradación que tiene lugar alcanza a introducir variaciones sobre la nucleación de la matriz posiblemente debido al reordenamiento de las cadenas de menor tamaño (Camacho, 2002).

En la Figura 5a se aprecia como el almidón se encuentra homogéneamente distribuido en la muestra PPA20, en tanto que en la superficie de fractura de este mismo material que se observa en la Figura 5b se registra la presencia de algunas partículas del almidón embebidas o rodeadas por la matriz. Esta circunstancia puede guardar relación con una potencial mejora en la adhesión debida a la presencia de grupos funcionales en la matriz que alternan su polaridad, tal como ocurre en el caso de los ésteres y que han sido observados en los espectros infrarrojos comentadas antes. En la Figura 6, las superficies de

fractura de las muestras de PPM30 termoxidadas a una condición de 90°C durante 45 días se observa que pese a tener baja adhesión en general entre los dos componentes asociados con los agujeros que indican que uno de los dos materiales ha sido removido, en algunas zonas se alcanza reportar mejoras en la adhesión que se evidencian por la presencia de zonas en las cuales es difícil discernir entre ambos componentes. Este comportamiento guarda relación con lo comentado antes en el caso de las muestras de PPA20.

4. Conclusiones

En este trabajo muestras tanto de polipropileno como sus mezclas con almidón y biopolímero han sido expuestas a diferentes condiciones de termoxidación. Los resultados indican que la temperatura de exposición tiene un mayor efecto que el tiempo de

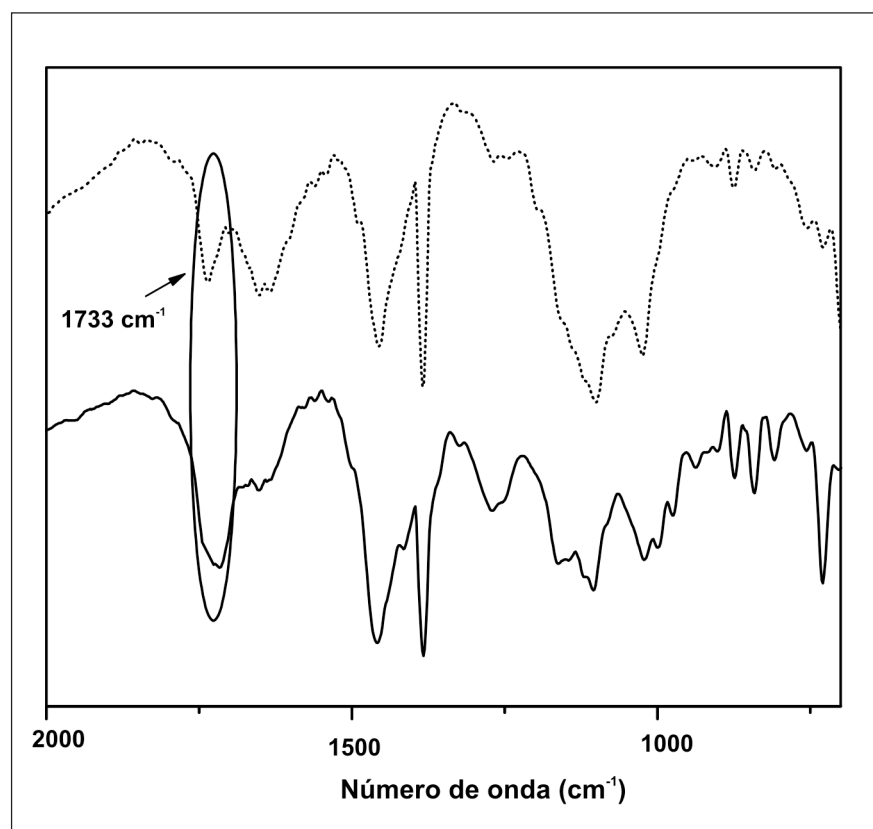


Figura 3 - Espectros infrarrojos de muestras de PPM30 expuestas a diferentes condiciones de termoxidación. (—) sin exponer, (.....) $100^\circ\text{C} - 30\text{d}$.

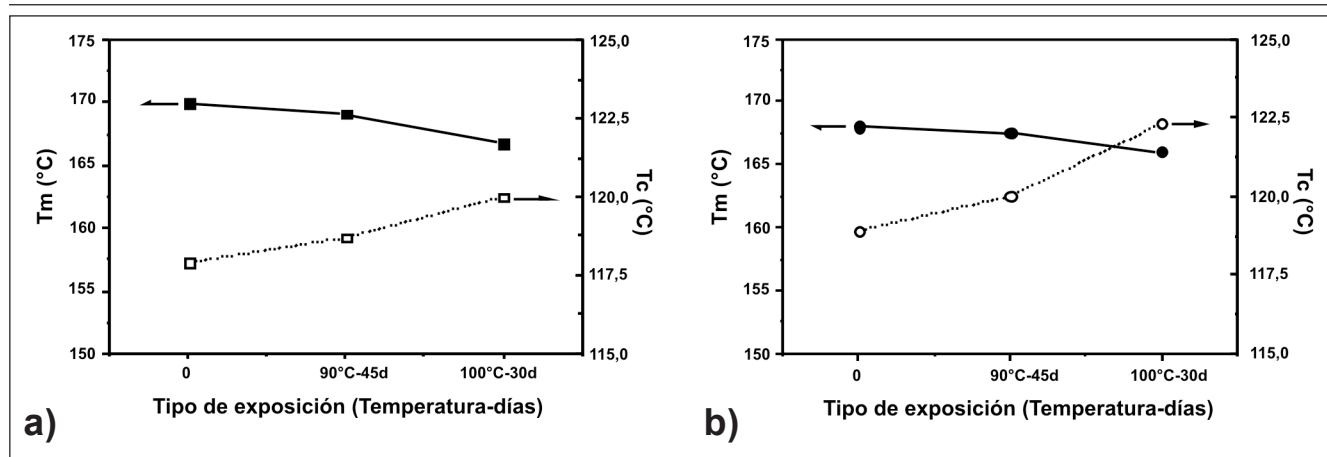


Figura 4 - Variación en la temperatura de fusión (T_m) y cristalización (T_c) de materiales sometidos a diferentes condiciones de termoxidación. a) PP, b) PPA20.

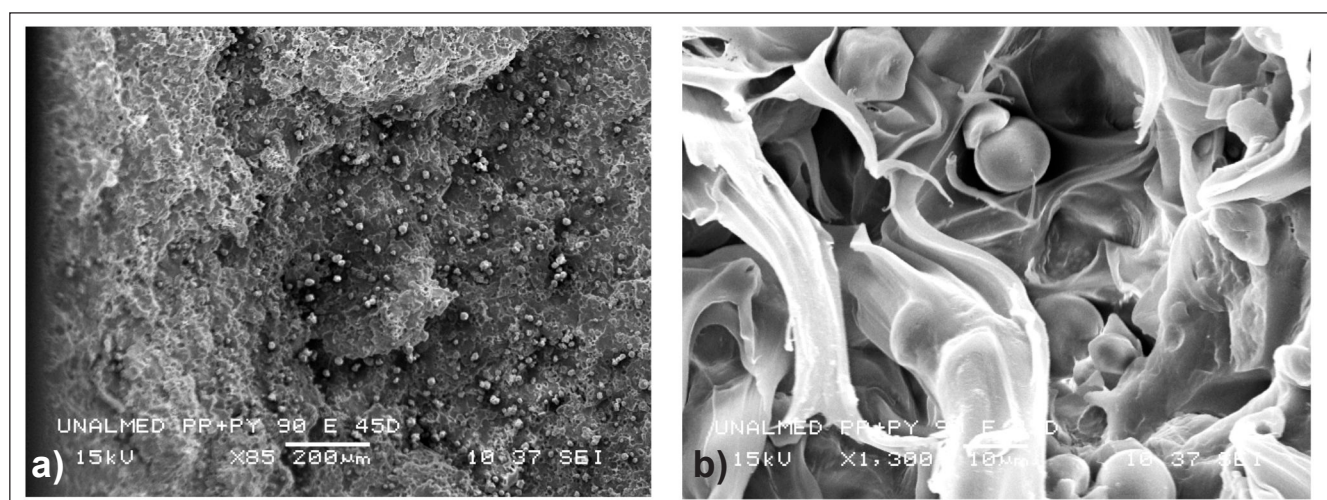


Figura 5 - Micrografía realizadas por SEM de superficies de rotura de PPA 20 sometidas a degradación térmica a 90°C durante 45 días. a) 85 X, b) 1500 X.

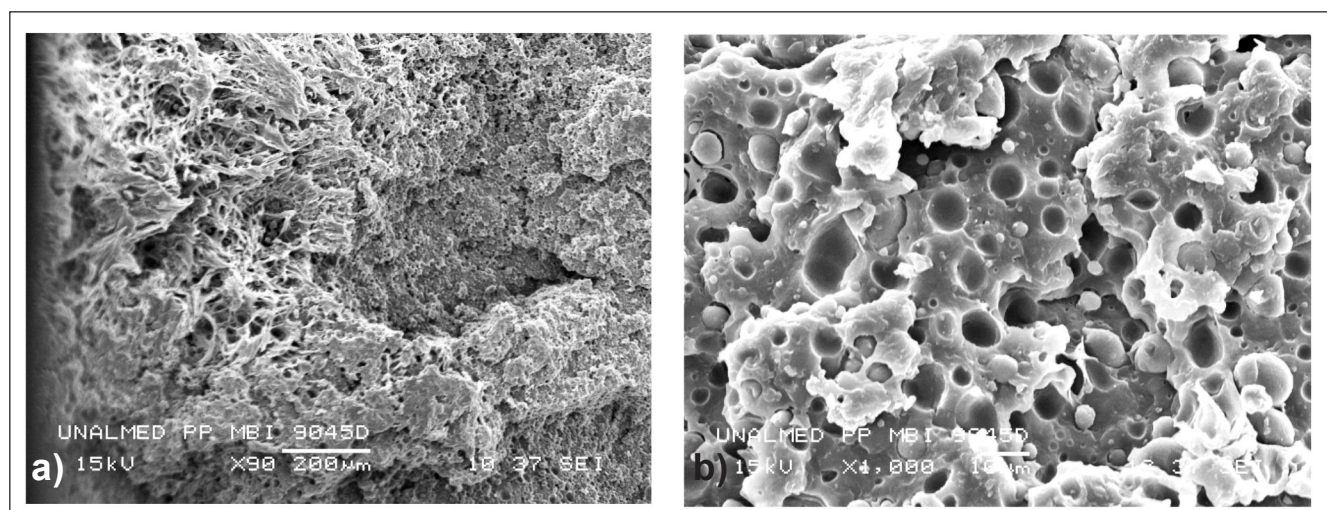


Figura 6 - Micrografía realizadas por SEM de superficies de rotura de PPM30 sometidas a degradación térmica a 90°C durante 45 días. a) 100 X, b) 1000 X.

exposición. En este caso se confirma que en estos materiales la escisión de cadenas y la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno son los principales fenómenos asociados con la degradación termoxidativa de las muestras. Es posible que la formación de estos grupos mejore la adhesión que se presenta entre la matriz de polipropileno y los diferentes aditivos, tal como las micrografías de SEM lo sugieren, pero es necesario realizar estudios complementarios en este sentido.

5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a COLCIENCIAS por su apoyo financiero al desarrollo del proyecto Cod. 12100814702, del cual hacen parte los resultados comentados en este trabajo.

6. Bibliografía

- ABU-SHARKH, B. Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. *Polymer Degradation Stability*, v. 85, p. 967-973, 2004.
- ARIZA, J., Materiales compuestos a partir de biopolímeros y fibras vegetales: Una alternativa natural. *Revista Universitas Científica*, v. 4, p. 47-55, 2004.
- AVELLA, M. et al. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer Testing*, v. 20, p. 517-521, 2001.
- CAMACHO, W. et al. Assessment of thermal and thermo-oxidative stability of multiextruded recycled PP, HDPE and a blend thereof. *Polymer Degradation Stability*, v. 78, p. 385-391, 2002.
- ELVIRA, M. et al. Changes in the crystalline phase during the thermo-oxidation of a metallocene isotactic. *Polymer Degradation Stability*, v. 83, p.509-518, 2004.
- JAKUBOWICZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polymer Degradation Stability*, v. 80, p. 39-43, 2003.
- JANSSON, A. et al. Chemical degradation of a polypropylene material exposed to simulated recycling. *Polymer Degradation Stability*, v.84, p.227-232, 2004.
- NAVARRO, R. et al. Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers. *Polymer Degradation Stability*, v.82, p.279-290, 2003.
- NIKONENKO, N. Spectroscopic manifestation of stretching vibrations of glycosidic linkages in polysaccharides. *Journal Molecular Structure*, v. 752, p.20-24, 2005.
- REN, X., Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *J. Cleaner Prod.*, v. 11, p.27-40, 2003.
- SCOOT, G., Green polymers. *Polymer Degradation Stability*, v. 80, p. 39-43, 2003.
- TZANKOVA DINTCHEVA, N. et al. Reprocessing and restabilization of greenhouse films. *Polymer Degradation Stability*, v.75, p.459-464, 2002.

Artigo recebido em 06/12/2006 e aprovado em 21/08/2009.

A REM tem novo endereço:

FUNDAÇÃO GORCEIX - REM
Rua Carlos Walter Marinho Campos, 57
Bairro: Vila Itacolomy
35400-000 - Ouro Preto - MG
(31) 3551-4730 (31) 3559-7408

www.rem.com.br