



Estudio de la influencia de la exposición ultravioleta en el deterioro del polipropileno virgen y reciclado

Autor: M^a Dolores La Rubia García

Institución: Universidad de Jaén

Otros autores: Rafael Pacheco Reyes (Universidad de Jaén); M. Carmen Castellón Morillas (Universidad de Jaén); Ana B. López García (Universidad de Jaén); Ignacio Abril Garrido (Universidad de Jaén); Francisco J. Navas Martos (Centro Tecnológico del Plástico, Fundación Andaltec I+D+i)

Resumen

La gran cantidad de residuos que produce actualmente la sociedad constituye un grave problema medioambiental. El reciclado se presenta como una forma de reducir los residuos. El hecho de que los plásticos son materia orgánica que se degrada por oxidación durante su uso y cuando se somete a altas temperaturas y esfuerzos de cizalla durante su procesado puede explicar el limitado uso de plásticos reciclados.

Por tanto, es necesario profundizar en las propiedades de los plásticos reciclados con el fin de encontrar las aplicaciones apropiadas y de esta forma incrementar el uso de estos materiales.

El polipropileno (PP) es uno de los plásticos más utilizados y mantiene sus propiedades mecánicas tras someterse a reciclados sucesivos.

En este proyecto, se va a comparar la degradación que sufre el polipropileno virgen y el polipropileno reciclado cuando se someten exposiciones prolongadas a luz ultravioleta. La degradación se va a estudiar mediante la presencia de los principales grupos funcionales consecuencia de la degradación de los plásticos (carbonilos, cetonas hidroxilos, etc) por Espectroscopia FT-IR.

Los resultados obtenidos en este proyecto, han permitido comprobar que a pesar de que el polipropileno reciclado presenta menores propiedades mecánicas que el virgen, cuando son sometidos a exposición UV la degradación comienza antes en el polipropileno virgen que en el reciclado.

Palabras clave: Polipropileno; reciclado; exposición ultravioleta; FT-IR

1. Introducción

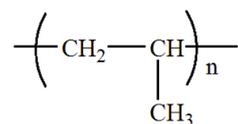
La gran cantidad de residuos que produce actualmente la sociedad, constituye un grave problema medioambiental que debe controlarse con el objetivo de conseguir una sociedad más sostenible.

Una forma de reducir los residuos es reciclar materiales, tales como papel, cristal, metal y plásticos, en un ciclo cerrado en el que el mismo material se usa varias veces. En este tipo de sistemas, el material se recoge, reprocesa y se le da forma en lo que se denomina reciclado mecánico. Mientras el papel, el cristal o el metal se reciclan de este modo de forma muy extendida, sólo un pequeño porcentaje de plásticos se reciclan y se usan para la fabricación de nuevos utensilios (APME, 2001). Esto es debido, no sólo a motivos económicos o logísticos, sino al desconocimiento acerca de la calidad y durabilidad de los materiales plásticos reciclados (ILSI Report, 2002).

El hecho de que los plásticos son materia orgánica, que se degrada por oxidación durante su uso y cuando se somete a altas temperaturas y esfuerzos de cizalla durante su procesado, puede explicar el limitado reciclado de estos materiales. Además, los utensilios fabricados con plástico reciclado suelen ser baratos, de baja calidad y de diseños sencillos.

Por tanto, es necesario profundizar en las propiedades de los plásticos reciclados con el fin de encontrar las aplicaciones apropiadas y de esta forma, incrementar el uso de estos materiales.

El polímero objeto de la presente investigación es el polipropileno (PP). Se trata de una poliolefina de fórmula general:



El consumo mundial de polipropileno, en 2009, fue de aproximadamente 44,3 millones de toneladas y se estima que se incrementará en torno al 4,1% por año hasta el 2019. Los principales mercados para el uso del polipropileno son fibras y moldeo por inyección, que en conjunto representan alrededor del 61,5% del consumo mundial total. Otras aplicaciones incluyen la película, la hoja y la producción de moldeo por soplado.

En cuanto a sus aplicaciones, el polipropileno se ha convertido en el material básico de hilados de bolsas y sacos para el envasado de grano, fertilizantes o verduras. Así como hilo base para base de alfombras, sogas y cabos navales.

Sus propiedades de transparencia, brillo, barrera a los gases y resistencia mecánica, son aprovechadas para el envasado de diferentes productos tales como café, golosinas, cigarrillos, indumentaria y medicamentos.

La rigidez, brillo, dureza superficial, resistencia a la temperatura y agentes químicos, lo hacen adecuado para fabricar, entre otros, productos para el hogar: baldas, recipientes,

botellas, muebles de jardín y otros; además de gran variedad de piezas para la industria automovilística.

Una de las propiedades más interesantes que presenta el polipropileno es que mantiene sus propiedades mecánicas, tales como resistencia al impacto, módulo de elasticidad y térmicas tras someterse a extrusiones e inyecciones repetidas. Según Zamosrky y Muras (1986). Tras estos procesos, las propiedades sólo disminuyen un 4,4% y el índice de carbonilo se mantiene prácticamente inalterado.

El objetivo de este trabajo es comparar el deterioro que sufre el polipropileno virgen y el reciclado, desde el punto de vista químico, cuando es sometido a exposiciones prolongadas a radiación ultravioleta.

2. Materiales y métodos

La granza de polipropileno virgen, Moplen HP501M, se inyectó en un equipo un equipo Babyplast 6/10 de Cronoplast utilizando moldes de diversos tipos. A partir de las piezas de polipropileno inyectado, se procede a realizar ciclos de reciclado. Para ello, las piezas se trituran en un molino WSGM-250 y se procede a la extrusión mediante una extrusora de doble husillo 20 mm corrotante SHJ-20 de Siepla. Una vez obtenida la granza, se realiza de nuevo la inyección y, de esta forma, se obtienen las piezas de polipropileno reciclado.

Diez muestras de PP virgen y reciclado se han sometido a exposiciones de UV de 0 a 720h, siguiendo lo establecido en la norma UNE-EN ISO 4892-1, 2, 3:2006. En intervalos de 72 h, se ha ido retirando una probeta para su análisis por espectroscopia FT-IR en un espectrómetro FT-IR Bruker Tensor 27. El método seleccionado, proporciona una resolución de 4 cm^{-1} con un simple scan time de 64 scans en modo absorbancia. El espectro barrido fue desde los $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Se utilizó el método de Attenuated Total Reflectance, ATR, para evitar posibles zonas saturadas en el espectro; analizándose los espectros mediante el software de análisis Opus 7.0.

3. Resultados y Discusión

A continuación, se compara la degradación producida en las muestras de PP virgen y las recicladas cuando se han sometido a una exposición de 720 h de luz UV.

En la Tabla 1, se recogen los principales grupos que se forman durante la degradación del polipropileno y la región de absorción IR (Rajakumar *et al.*, 2012):

Tabla 1. Regiones de absorción IR para diferentes grupos formados en la degradación del PP

Grupo funcional	Absorbancia (cm ⁻¹)
Hidroxilos e hidroperóxidos	3600-3200
Carbonilo	1800-1700
Lactona	1785-1760
Éster	1750-1735
Cetona	1725-1715
Ácidos carboxílicos	1712-1705
Vinilo	909
Vinildeno	888

En la Figura 1, se han superpuesto los espectros de las muestras de PP virgen y reciclado sometidas a la mayor exposición UV. En ella, se aprecia que existen algunas diferencias en las zonas de los carbonilos e hidroxilos.

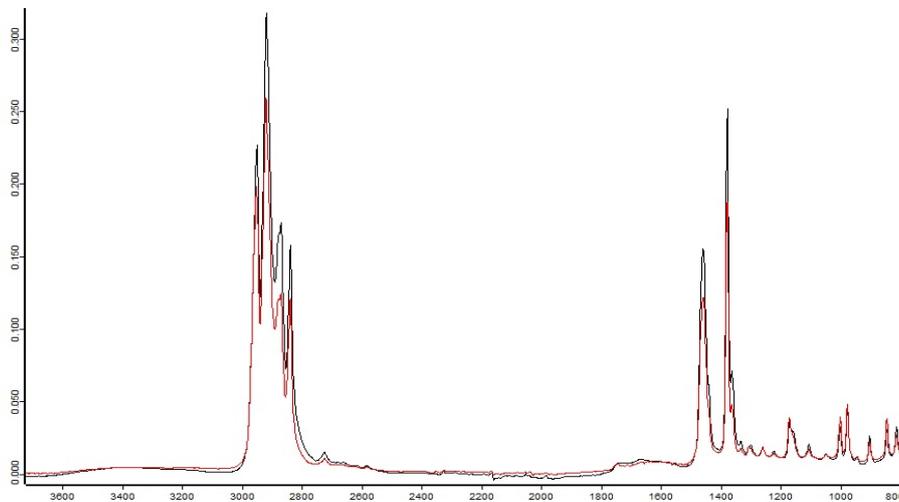


Figura 1. Espectro IR del polipropileno virgen (negro), el polipropileno de un reciclado (rojo) ambos con una exposición de 720 horas.

El índice de carbonilo, es el parámetro más usado para cuantificar el grado de degradación de un polímero y se puede calcular utilizando la expresión (1), (Carlsson *et al.*, 1976), donde se considera el pico a 974 cm^{-1} como referencia, pues se mantiene inalterado durante las degradaciones (Rajakumar *et al.*, 2012).

$$\text{Índice de carbonilo} = \frac{\text{Absorbancia } 1715\text{ cm}^{-1}}{\text{Absorbancia } 974\text{ cm}^{-1}} \quad (1)$$

La evolución del índice de carbonilo con el tiempo, se observa en la Figura 2 para las muestras de PP virgen y reciclado de mayor exposición UV.

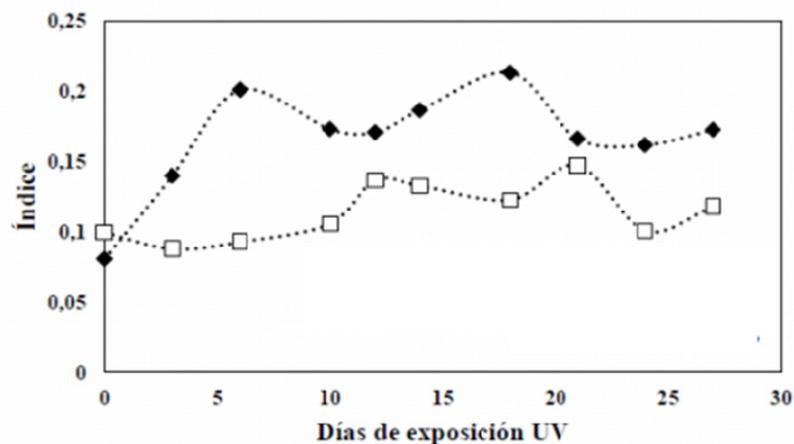


Figura 2. Evolución del índice de carbonilo con la exposición UV en el PP virgen (◆) y reciclado (□) ambos con una exposición de 720 horas.

En las gráficas, se observa que las tendencias son distintas para los dos tipos de PP. Sin

embargo, se puede apreciar que el PP reciclado da lugar a menores incrementos del índice de carbonilo, lo que podría indicar que se degrada menos que el PP virgen en el tiempo estudiado.

Del mismo modo, se pueden determinar los índices de cetona, lactona, éster y ácido carboxílico como cociente entre los valores máximos de la absorbancia, recogidos en la Tabla 1 y el pico de referencia. La evolución de estos índices se muestra en la Figura 2.

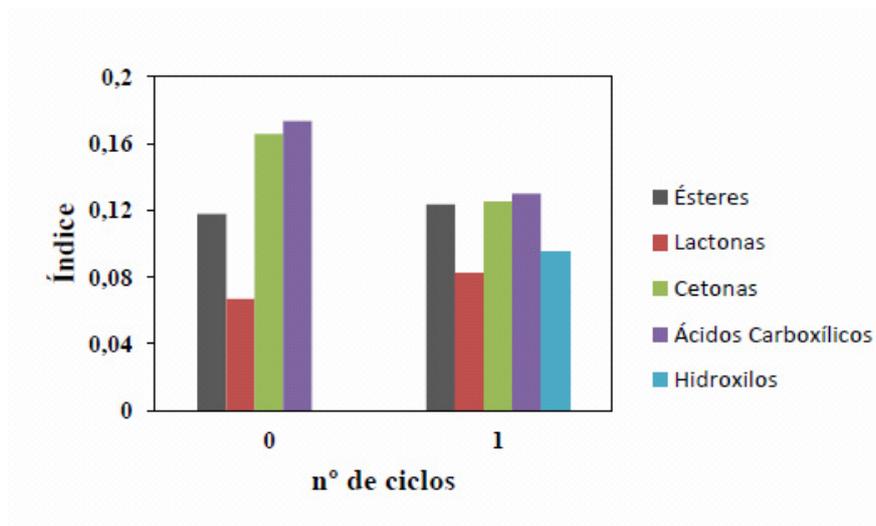


Figura 2. Evolución de ésteres, lactonas, cetonas, ácidos carboxílicos e hidroxilos con la exposición UV en el PP y reciclado ambos con una exposición de 720 horas.

Si se comparan el resto de los índices, se observa que los de cetonas y ésteres disminuyen, mientras que los de hidroxilos, ácidos carboxílicos y cetonas aumentan.

A partir de la información del FTIR, también se puede evaluar el índice de cristalinidad como cociente entre la absorbancia a 998 cm^{-1} y el pico de referencia de 974 cm^{-1} . La primera banda es característica del PP cristalino, mientras que la segunda corresponde tanto a PP cristalino como amorfo (Zerbi *et al.*, 1968; Peralbo *et al.*, 1959).

En cuanto a la cristalinidad, se observa en la Figura 3, que en toda la exposición el PP reciclado se mantiene con un índice de de cristalinidad mayor.

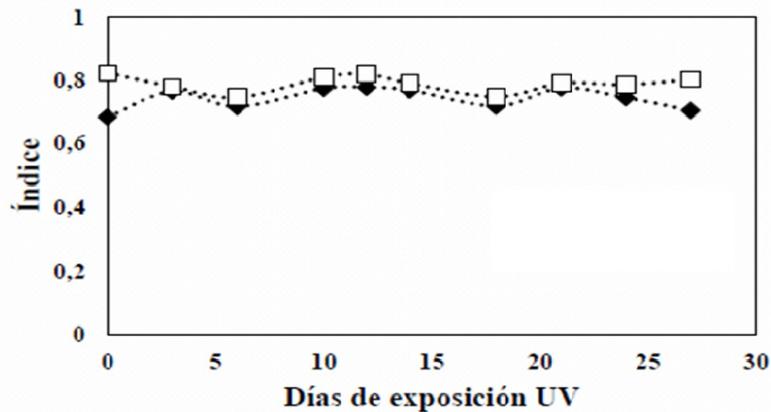


Figura 3. Evolución del índice de cristalinidad con el tiempo de exposición UV en el PP virgen (♦) y reciclado (□)

Durante el reciclado, se produce la desaparición de zonas amorfas y además, se originan productos de bajo peso molecular, capaces de crear nuevas zonas cristalinas (Gallo *et al.*, 1997). Esta menor proporción de zonas amorfas en el PP reciclado y puesto que estas zonas son las más sensibles a la degradación, podría explicar que este plástico sea menos sensible a la degradación UV que el PP virgen para el tiempo de exposición estudiado.

4. Conclusiones

El análisis de los espectros IR muestra la presencia de productos de degradación del polipropileno virgen y reciclado al exponerse a radiación ultravioleta. La determinación de los índices de los productos de degradación, en los dos tipos de polipropileno, indica que el PP reciclado se degrada menos que el virgen en el tiempo de exposición estudiado. Los mayores índices de cristalinidad, en el PP reciclado, durante toda la exposición UV, y dado que la degradación comienza en las zonas amorfas del plástico, podrían explicar los resultados obtenidos en esta investigación.

5. Bibliografía

- APME. Insight into Consumption and Recovery in Western Europe. Disponible en: <http://www.apme.org>; (2001).
- Carlsson D.J., Wiles D.M. The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes. *Journal of Polymer Science* 14 (1976) 65-106.
- ILSI Report. ILSI Europe Report on Packaging Materials: 3. Polypropylene as a Packaging Material for Foods and Beverages (2002).
- Gallo R., Severini F., Ipsale S., Fanti N.D. Induction Time and Later Degradation of Outdoor Exposed Polypropylene Cast Film Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Polymer Degradation and Stability* 55 (1997) 199-207.

- Jansson A., Möller K., Gevert T. Degradation of Post-Consumer Polypropylene Exposed to Simulated Recycling-Mechanical Properties. *Polymer Degradation and Stability* 82 (2003) 37-46.
- Jansson A., Möller K., Hjertberg T. Chemical Degradation of a Polypropylene Material exposed to Simulated Recycling. *Polymer Degradation and Stability* 84 (2004) 227-232.
- Peralbo M. Interpretation of the Infrared Spectrum of Isotactic Polypropylene. *Gazzetta Chimica Italiana* 89 (1959) 798-808.
- Rajakumar K., Sarasvanthy V., Thanarai Chelvan A., Chitra R., Vijayakumar C.T. Effect of Iron Carboxylates on the Photodegradability of Polypropylene. II. Artificial Weathering Studies. *Journal of Applied Polymer Science* 123 (2012) 2968-2976.
- Zerbi G., Piseri L. Dispersion Curves and Frequency Distributions of Isotactic polypropylene. *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) 3840-3845.
- Zamorsky Z., Muras J. Influence of repeated processing on the change in properties of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 14 (1986) 41-51.