

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

EVALUACIÓN DEL EFECTO DE DOS SISTEMAS DE RADIACIÓN IONIZANTE APLICADOS EN EL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERA
QUÍMICA**

JENNY FERNANDA AGUILAR BATALLAS

jennfer_a1990@hotmail.com

DIRECTOR: ING. MIGUEL FERNANDO ALDÁS CARRASCO

miguel.aldas@epn.edu.ec

Quito, agosto 2016

© Escuela Politécnica Nacional (2016)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Jenny Fernanda Aguilar Batallas, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Jenny Fernanda Aguilar Batallas

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por la Srta. Jenny Fernanda Aguilar Batallas, bajo mi supervisión.

Ing. Miguel Aldás

DIRECTOR DE PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

La realización del presente proyecto no hubiera sido posible sin el apoyo incondicional de mi madre y hermana, les agradezco por la paciencia y el amor incondicional durante todos estos años de estudios y más en los momentos de frustración que tuvieron que aguantar. Agradezco a mi segunda familia, Tere y Juanito por siempre darme consejos que han formado la persona que hoy soy. A mis primas, que siempre están para auxiliarme y llenar la casa de risas.

Agradezco a Geovanna y Michelle, por siempre confiar en mis capacidades. Gracias por todos estos años de amistad y soporte. A Mau por estar en los peores momentos y siempre darme las palabras precisas para seguir adelante, por escucharme y entenderme. Los tres son las personas que escogí para estar en mi vida para siempre.

A Andrea, Pao, Champi, Dianita, Carlangas, Pancho y Jose por hacer que los días eternos de experimentación terminen siempre con risas, por los buenos momentos compartidos en el CIAP y fuera del mismo. Les agradezco por su guía en momentos de confusión.

A Ivancito y Vlady por siempre tener un minuto para discutir resultados locos y ofrecerme su amplio conocimiento para entenderlos, gracias por ser tan accesibles. A Liz e Ing. Quiroz por su colaboración en el proyecto. Agradezco a la Ing. Maribel, Ing. Marcelo y todos los miembros del DCN por su apoyo a lo largo de este proyecto.

A Miguel (jefecito) por haber confiado en mí para este proyecto, por el apoyo y la confianza entregados desde que lo conocí. Gracias por ser un gran jefe, quien me enseñó muchas lecciones para mi vida profesional y personal. Más que nada, gracias por su amistad.

Agradezco a todos mis amig@s quienes hicieron ameno y divertido el camino para alcanzar esta meta.

DEDICATORIA

A mi padre, quien estuvo en mis pensamientos cada noche de desvelo.
Quien siempre me alentará para seguir adelante. Por quien aprendí que
debo disfrutar y sonreír cada día.

Jenny

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
GLOSARIO	xiv
RESUMEN	xvii
INTRODUCCIÓN	xviii
1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
1.1 Polímeros con aditivos pro-oxidantes	1
1.1.1 Polímeros	1
1.1.1.1 Caracterización de los polímeros	2
1.1.1.2 Caracterización del polietileno	3
1.1.2 Aditivos pro-oxidantes	6
1.1.3 Bolsas plásticas con aditivos pro-oxidantes	7
1.2 Factores de degradación de los polímeros	10
1.2.1 Tipos de degradación de polímeros	13
1.2.2 Efectos de la degradación en polímeros	17
1.3 Efectos de la radiación beta y gamma en polímeros	24
1.3.1 Radiación ionizante	24
1.3.1.1 Radiación beta: acelerador lineal de electrones	26
1.3.1.2 Radiación gamma: Fuente de Co-60	27
1.3.2 Interacción entre sistemas de radiación ionizante y materiales poliméricos	28
2 PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1 Caracterización de las muestras de bolsas con aditivo pro-oxidante y sin aditivo por medio de propiedades mecánicas, espectros de infrarrojo y calorimetría diferencial de barrido del material	32
2.1.1 Caracterización de muestras sin irradiar	32
2.1.1.1 Propiedades mecánicas	33
2.1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo FTIR	33
2.1.1.3 Análisis térmico	34
2.1.2 Irradiación de probetas de bolsas plásticas	35
2.1.2.1 Irradiación en fuente de Co-60	36
2.1.2.2 Irradiación en acelerador de electrones	38
2.2 Evaluación del nivel de degradación abiótica de las bolsas con aditivo pro-oxidante sometidas al tratamiento de radiación ionizante y degradación térmica en estufa	39
2.3 Evaluación del nivel de degradación abiótica de las bolsas con aditivo pro-oxidantes sometidas al tratamiento de radiación ionizante y degradación acelerada en cámara de xenón	40

2.4	Análisis de la relación entre las dosis absorbidas y los sistemas de radiación aplicados respecto al nivel de degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante	42
2.5	Diseño del proceso para la degradación de bolsas plásticas por radiación ionizante	44
2.6	Análisis del perfil económico del proceso	44
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
3.1	Caracterización de las muestras de bolsas con y sin aditivo pro-oxidante	46
3.1.1	Caracterización de muestras sin irradiar	46
3.1.1.1	Propiedades mecánicas	46
3.1.1.2	Espectroscopía de infrarrojo FTIR	46
3.1.1.3	Análisis térmico	48
3.1.1.4	Determinación del tipo de polietileno de bolsas con y sin aditivo	49
3.1.2	Caracterización de muestras después de ser irradiadas	49
3.2	Evaluación del nivel de degradación abiótica de las bolsas con aditivo pro-oxidante sometidas al tratamiento de radiación ionizante y degradación térmica en estufa	54
3.2.1	Propiedades mecánicas	54
3.2.2	Espectroscopía por infrarrojo FTIR	57
3.2.3	Análisis térmico	62
3.3	Evaluación del nivel de degradación abiótica de las bolsas con aditivo pro-oxidante sometidas al tratamiento de radiación ionizante y degradación acelerada en cámara de xenón	65
3.3.1	Propiedades mecánicas	65
3.3.2	Espectroscopía por infrarrojo FTIR	74
3.3.2.1	Análisis por índice de carbonilo	74
3.3.2.2	Análisis cualitativo a través de espectros HATR	77
3.3.3	Análisis térmico	84
3.4	Análisis de la relación entre las dosis absorbidas y los sistemas de radiación aplicados respecto al nivel de degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante	89
3.5	Diseño del proceso para la degradación de bolsas plásticas por radiación ionizante	98
3.5.1	Capacidad de la planta	98
3.5.2	Descripción del proceso	98
3.5.3	Diagramas del proceso	99
3.6	Análisis del perfil económico del proceso	102

4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	105
4.1	Conclusiones	105
4.2	Recomendaciones	106
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108
	ANEXOS	117

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1	Pruebas de control en plásticos y método estándar	3
Tabla 1.2	Principales propiedades del polietileno de alta y baja densidad	4
Tabla 1.3	Bandas características de la absorción del polietileno en el infrarrojo medio	19
Tabla 1.4	Bandas características de la absorción de grupos formados por la oxidación del polietileno en el infrarrojo medio	22
Tabla 2.1	Detalle de tiempos de exposición de probetas en fuente de Co-60	37
Tabla 3.1	Valores iniciales de las propiedades mecánicas de bolsas plásticas	46
Tabla 3.2	Propiedades térmicas iniciales de bolsas plásticas	48
Tabla 3.3	Variación en el porcentaje de elongación de las probetas en función del sistema de radiación aplicado respecto a los valores iniciales	51
Tabla 3.4	Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 después de ser irradiadas	52
Tabla 3.5	Temperatura de fusión de las bolsas A1, A2 y N1 después de ser irradiadas	53
Tabla 3.6	Valor del índice de carbonilo en bolsa A1 a diferentes tiempos de degradación térmica	59
Tabla 3.7	Valor del índice de carbonilo en bolsa A2 a diferentes tiempos de degradación térmica	59
Tabla 3.8	Valor del índice de carbonilo en bolsa N1 a diferentes tiempos de degradación en estufa	60
Tabla 3.9	Índices de carbonilo de los tres tipos de bolsas a los diferentes tiempos de degradación acelerada	77
Tabla 3.10	Temperaturas de fusión de bolsa A1 sometida al tratamiento de radiación ionizante y degradación en cámara de Xe	88

Tabla 3.11	Optimización de respuestas obtenidas a través del software STATGRAPHICS Centurion XV.I para la determinación del mejor tratamiento para cada variable de respuesta analizada	93
Tabla 3.12	Cuadro comparativo de características de dos tipos de sistemas de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones	93
Tabla 3.13	Resultados obtenidos en el análisis de las propiedades de la bolsa A1 con radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy con degradación en cámara de Xe	96
Tabla 3.14	Comparación de parámetros evaluados en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante con y sin la aplicación previa de radiación ionizante	96
Tabla 3.15	Descripción de la nomenclatura utilizada en el PFD	100
Tabla 3.16	Precios comerciales de equipos	102
Tabla 3.17	Costos variables para el proceso para 1 año	102
Tabla 3.18	Gasto por consumo de servicios	103
Tabla 3.19	Costos de personal y mano de obra	103
Tabla 3.20	Costos totales del proceso y por kg de material procesado en 1 año	104
Tabla AI.1	Propiedades mecánicas de probetas de bolsas A1	118
Tabla AI.2	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica a 63 °C	119
Tabla AI.3	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica a 63 °C	120
Tabla AI.4	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica a 63 °C	121
Tabla AI.5	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica a 63 °C	122
Tabla AI.6	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación en cámara de Xe	123
Tabla AI.7	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación en cámara de Xe	124

Tabla AI.8	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación en cámara de Xe	125
Tabla AI.9	Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación en cámara de Xe	126
Tabla AII.1	Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 con el tratamiento en fuente de Co-60 y degradación térmica en estufa	128
Tabla AII.2	Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 con el tratamiento en acelerador de electrones y degradación térmica en estufa	128
Tabla AIV.1	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica	131
Tabla AIV.2	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica	131
Tabla AIV.3	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica	132
Tabla AIV.4	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica	132
Tabla AIV.5	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación en cámara de Xe	133
Tabla AIV.6	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación en cámara de Xe	133
Tabla AIV.7	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación en cámara de Xe	134
Tabla AIV.8	Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación en cámara de Xe	134
Tabla AVI.1	Hoja de especificaciones de la compactadora hidráulica	139
Tabla AVI.2	Hoja de especificaciones de línea de lavado de plástico	140

Tabla AVI.3	Hoja de especificaciones de cámara de secado industrial	141
Tabla AVI.4	Proforma comercial de compactadora hidráulica	145

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1	Representación de la estructura química del polietileno	1
Figura 1.2	Comportamiento térmico de tres tipos de polietileno en el segundo barrido de la muestra, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, masa aprox. 5 mg, purga de nitrógeno	4
Figura 1.3	Espectro infrarrojo del polietileno de alta densidad	5
Figura 1.4	Espectro infrarrojo del polietileno de baja densidad	6
Figura 1.5	Bolsas plásticas de distintos comercios con aditivo pro-oxidante con logos que indican el tipo de bolsa	9
Figura 1.6	Mecanismo de foto-degradación según Norris I, Norris II y abstracción de hidrógeno	14
Figura 1.7	Mecanismo de biodegradación del polietileno	16
Figura 1.8	Representación esquemática de las tres fases de la estructura del polietileno	18
Figura 1.9	Mecanismo de formación de grupos carbonilo	21
Figura 1.10	Mecanismo de rotura β -cadena a partir de radicales peróxidos y alcóxidos	22
Figura 1.11	Esquema de una instalación de un acelerador de electrones para irradiación comercial	27
Figura 1.12	Cambio en (a) el área de carbonilos y (b) el área de insaturaciones en el espectro IR de PEAD irradiado con radiación gamma (fuente de Co-60) y radiación beta (acelerador de electrones)	29
Figura 2.1	Esquema de las instalaciones de la Fuente de Co-60 de la EPN	36
Figura 2.2	Ubicación de probetas dentro de la instalación de la fuente de Co-60 (a) Pila sumergida (b) Pila emergida	37
Figura 2.3	(a) Ingreso de probetas en acelerador de electrones (b) Disposición de probetas en caja contenedora	38

Figura 2.4	Disposición de probetas de bolsas plásticas para degradación abiótica térmica en estufa Ecocell	40
Figura 2.5	Disposición de probetas de bolsas plásticas para degradación en cámara de Xe	41
Figura 3.1	Espectros infrarrojos de bolsas A1, A2, N1 respecto al espectro de polietileno obtenido de la base de datos SPECTRUM ONE	47
Figura 3.2	Variaciones en el porcentaje de elongación a la rotura de las bolsas A1, A2, N1 con los dos tratamientos de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones	50
Figura 3.3	Variaciones en el esfuerzo a la rotura de las bolsas A1, A2, N1 con los dos tratamientos de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones	50
Figura 3.4	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica	54
Figura 3.5	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica	55
Figura 3.6	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica	56
Figura 3.7	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica	57
Figura 3.8	Espectros FTIR de bolsa A1 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63°C	58
Figura 3.9	Espectros FT-IR de bolsa A2 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63°C	60
Figura 3.10	Espectros FT-IR de bolsa N1 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63°C	61
Figura 3.11	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 y degradación térmica	63
Figura 3.12	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones y degradación térmica	64

Figura 3.13	Probetas irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y 1 000 h en estufa	65
Figura 3.14	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada	66
Figura 3.15	Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada	67
Figura 3.16	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada	68
Figura 3.17	Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada	69
Figura 3.18	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada	71
Figura 3.19	Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada	71
Figura 3.20	Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada	72
Figura 3.21	Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada	73
Figura 3.22	Variación del índice de carbonilo en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 y degradación acelerada en cámara de Xe	74
Figura 3.23	Variación del índice de carbonilo en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones y degradación acelerada en cámara de Xe	76
Figura 3.24	Espectros HATR de bolsa A1 expuestas al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y cámara Xe: (a) espectros en zona de 4 000 a 400 cm^{-1} (b) zona ampliada en región de carbonilos 1 800 a 1 600 cm^{-1}	79

Figura 3.25	Espectros HATR de bolsas A1 y N1 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe	81
Figura 3.26	Espectros HATR de la bolsa A2 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe	82
Figura 3.27	Espectros HATR de la bolsa N1 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe	82
Figura 3.28	a) Espectros HATR de bolsa A1 de lado expuesto (LI) y lado no expuesto (LNI) a radiación ionizante y cámara de Xe; b) Espectros HATR de bolsa A1 de lado expuesto (LI) y lado no expuesto (LNI) en cámara de Xe en la investigación de Quiroz et al. (2009)	83
Figura 3.29	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada	85
Figura 3.30	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada	86
Figura 3.31	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada	87
Figura 3.32	Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada	88
Figura 3.33	Probetas de bolsas A1, A2 y N1 sometida al tratamiento de radiación ionizante y degradación en cámara de Xe durante 1 000 h	89
Figura 3.34	Diagrama de Pareto para el punto de fragilidad en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones	91
Figura 3.35	Diagrama de Pareto para el índice de carbonilo en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones	92
Figura 3.36	Diagrama de Pareto para el porcentaje de cristalización en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones	92
Figura 3.37	Diagrama de bloques propuesto para el tratamiento de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante	100

Figura 3.38	Diagrama de flujo del proceso (PFD) de tratamiento de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante	101
Figura AII.1	Área de carbonilos de bolsa A1 expuesta a los cuatro tratamientos con radiación ionizante y 1 000 h de degradación en estufa	127
Figura AIII.1	Parámetros para la obtención de termograma por DSC	129
Figura AIII.2	Termograma completo de bolsa A1 sin tratamiento	130
Figura AIII.3	Sección del termograma correspondiente al primer barrido de la bolsa A1	130
Figura AIII.4	Sección del termograma correspondiente al primer barrido de la bolsa A1	130
Figura AVI.1	Proforma comercial de plástico tipo I (bolsas plásticas)	142
Figura AVI.2	Proforma comercial de línea de lavado de plástico	143
Figura AVI.3	Proforma comercial de cámara de secado industrial	144
Figura AVI.4	Proforma comercial de la empresa de carga y transporte CMM	146

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Determinación de propiedades mecánicas de bolsas plásticas	118
ANEXO II Valores para índice de carbonilo de bolsas expuestas a degradación térmica	127
ANEXO III Parámetros para la determinación de los termogramas de PEAD	129
ANEXO IV Porcentajes de cristalización de las bolsas A1, A2 y N1 sometidas a los diferentes tratamientos	131
ANEXO V Parámetros y determinación de la capacidad del proceso	135
ANEXO VI Hojas de especificaciones y proformas de materia prima y equipos	139

GLOSARIO

A continuación se presenta el glosario y abreviaciones de términos técnicos utilizados en el presente trabajo.

Abiótico: término referido a cualquier proceso en los que no intervienen factores biológicos (Ammala et al., 2011, p. 1023).

Absorbancia: Unidad de medida de la cantidad de radiación infrarrojo absorbida por la muestra. Se define por la ley de Beer, por lo que es proporcional a la concentración. Esto permite determinar cuantitativamente las concentraciones (Stuart, 2004, p. 211).

Aditivo pro-oxidante: mezclas de sales metálicas que permiten la degradación abiótica de una matriz polimérica por medio de rotura de cadenas. Se puede denominar como aditivo pro-degradante, oxo-degradable, oxo-biodegradable, hidro-biodegradable (Ammala et al., 2011, p. 1023).

Dosis absorbida: cantidad de energía absorbida por un cuerpo. La dosis absorbida se mide en J/kg que en sistema internacional es el Gy (Drobny, 2013, pp.149-151).

Tasa de dosis de radiación: velocidad de emisión de radiación (dosis) por unidad de tiempo cuyas unidades son Gy/h (Drobny, 2013, pp.149-151).

DSC: Calorimetría diferencial de barrido, es la técnica para determinar el comportamiento térmico de un material (Muniasamy, Corti, y Chiellini, 2012, p. ii)

EPI: Environmental Technology Inc., empresa desarrolladora de aditivo pro-oxidantes (Muniasamy et al., 2012, p. ii)

Espectro infrarrojo: representación gráfica del porcentaje de transmitancia (%T) o absorbancia de un compuesto en función de la longitud de onda. La formación

de bandas o picos en el espectro infrarrojo se produce por un descenso en el %T, ya que el compuesto absorberá radiación infrarrojo en una longitud de onda específica. (Stuart, 2004, p. 212).

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier. Método para obtener el espectro infrarrojo con la medición del interferograma de la muestras, después se realiza la transformada de Fourier en el interferograma para obtener el espectro (Stuart, 2004, p. 212).

HATR: técnica para determinar el espectro infrarrojo por reflectancia total horizontal atenuada. Permite determinar el espectro en la superficie de la muestra (Stuart, 2004, p. 211)

I_{co}: índice de carbonilo (Muniasamy et al., 2012, p. ii)

Línea base: espectro obtenido sin muestra en el haz infrarrojo. El propósito del espectro de línea base es medir la contribución del error del instrumento y del ambiente (Stuart, 2004, p. 212).

Oxo-biodegradación: polímeros y plásticos cuya degradación es resultado de fenómenos de oxidación en la estructura molecular, lo cual puede ocurrir simultáneamente o secuencialmente (Muniasamy et al., 2012, p. ii).

PEAD: Polietileno de alta densidad. Polietileno con muy pocas ramificaciones (Peacock, 2000, p. 2).

PEBD: Polietileno de baja densidad. Polietileno con gran cantidad de ramificaciones (Peacock, 2000, p. 2).

PELBD: Polietileno lineal de baja densidad. Polietileno con ramificaciones laterales y cortas (Peacock, 2000, p. 3).

PEUAD: Polietileno de ultra alta densidad. Polietileno con gran cantidad de reticulaciones utilizado para la fabricación de prótesis de cadera (Drobny, 2013, pp.149-151).

PET: Polietilentereftalato. Polímero utilizado principalmente en la fabricación de botellas plásticas y textiles (Drobny, 2013, pp. XV).

PMMA: Polimetilmetacrilato. Polímero conocido como vidrio acrílico, es utilizado por su gran resistencia mecánica y transparencia en diferentes campos (Drobny, 2013, pp. XV).

PVC: Polivinilcloruro. Matriz termoplástica utilizada en la elaboración de tuberías (Drobny, 2013, pp.149-151).

RSU: Residuos sólidos urbanos. Conglomerado de los desechos no tóxicos generados en una urbe (EMGIRS-EP, 2014, p. 2)

TDPA®: Marca registrada para aditivos plásticos totalmente degradables (Muniasamy et al., 2012, p. iii)

T_f: Temperatura de fusión (Muniasamy et al., 2012, p. iii)

Transmitancia: Unidad de medida de la cantidad de radiación infrarrojo transmitida a la muestra. La transmitancia no es proporcional a la concentración de los grupos funcionales, por lo que no se utiliza para la medición cuantitativa (Stuart, 2004, p. 214).

RESUMEN

Este trabajo tuvo como objetivo principal evaluar el efecto de dos sistemas de radiación ionizante aplicados en el proceso de degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante. Para esto, se analizaron tres tipos de bolsas: dos con aditivo pro-oxidante y una sin aditivo (“patrón de referencia”). La caracterización se realizó por FTIR, DSC y propiedades mecánicas en cada etapa de la investigación.

Primero, se realizó el pre-tratamiento de las bolsas con radiación ionizante a: 5 y 10 kGy en la fuente de Co-60 y el acelerador de electrones. Segundo, las muestras irradiadas se expusieron durante 1 000 h a: la degradación térmica en estufa (solo temperatura) y la degradación acelerada en cámara de arco de xenón (combinación de luz ultravioleta y temperatura).

El mejor tratamiento fue la combinación de fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada, de manera que el material alcanzó un índice de carbonilo (I_{CO}) de 2,6379. Por otro lado, el tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y estufa alcanzó el máximo $I_{CO} = 1,8679$; lo que mostró una ventaja de la combinación de luz ultravioleta y temperatura sobre la degradación térmica. Adicionalmente, la bolsa sin aditivo presentó un $I_{CO} = 2,6924$ con el tratamiento de fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada. Este resultado sugiere que el pre-tratamiento con radiación puede reemplazar al aditivo pro-oxidante.

Además, se realizó el diseño del proceso para su aplicación a escala industrial, en el cual se propuso tratar 6 000 kg/h de bolsas plásticas con aditivo. Para esto se determinaron tres etapas: lavado, irradiación y degradación. El acelerador de electrones fue escogido para la irradiación, mientras que la degradación se propuso llevar a cabo en cuatro cámaras de arco de Xe. Con estos parámetros, se determinó que el costo de procesamiento es 15,14 USD/kg. Finalmente, este proyecto pretende ser una alternativa dirigida a las municipalidades del país, para reducir la acumulación de residuos plásticos en el relleno sanitario y el espacio que estos ocuparían en el mismo durante décadas.

INTRODUCCIÓN

La globalización y el desarrollo acelerado de la industria del plástico han generado una cultura de “desechables” que genera grandes cantidades de basura. Una parte de estos desechos está conformada por bolsas plásticas que se usan en supermercados y otros comercios. Bolsas que están elaboradas a partir de polietileno. Este polímero se destaca por su excelente resistencia en espesores bajos, transparencia, precios bajos y variadas aplicaciones. Sin embargo, el uso de este tipo de productos plásticos se ha convertido en un problema ambiental debido a su prolongado tiempo de vida, complicados mecanismos de degradación y grandes volúmenes desechados (SPI Bioplastics Council, 2013, pp. 4–6).

Una de las aristas del problema es que las bolsas plásticas de polietileno permanecen en casa durante horas o máximo días, pero al final se desechan rápidamente por estar contaminadas o por ser utilizadas como contenedores de otros desechos. No obstante, el tiempo de vida de estas se puede prolongar por décadas dentro de un relleno sanitario o en vertederos, quebradas, y muchas veces terminan en el océano. Para contrarrestar estos problemas, la industria plástica desarrolló los aditivos pro-oxidantes, que se utilizan en bolsas denominadas oxo-biodegradables (Ammala et al., 2011, pp. 1015-1025; Arias y Seilles, 2014, p. 34; INEC, 2010, p. 1).

En segundo lugar, está la dificultad que presentan las bolsas plásticas frente a la degradación biótica. El polietileno es uno de los polímeros más estables, cuya estructura por si sola es impenetrable para los microorganismos. Mientras que las bolsas con aditivo pro-oxidante indican que tienen tiempos de vida programados (2 a 3 años), por este motivo la producción de estas se ha extendido y popularizado. Sin embargo, diversas investigaciones en Ecuador han registrado la fragilización de estos materiales, sin encontrar evidencias claras de su biodegradación (Cadena, 2014, p. 87; Huang y Almeida, 2015, p. C29; Quiroz, Cadena, Sinche, Chango, y Áldas, 2009, pp. 180–185;). Esta contrariedad ocurre debido a que el aditivo pro-oxidante necesita estar en contacto con oxígeno, luz

solar y temperatura; factores que no se encuentran dentro de los rellenos sanitarios (SPI Bioplastics Council, 2013, p. 4; Symphony Environmental, 2015).

Por otro lado, la acumulación de estos desechos con o sin aditivo continúa siendo un problema. La cantidad de desechos, sólo de bolsas plásticas, determinada por la investigación de Jaramillo (2014) en la estación de transferencia norte de Quito representó el 1%w/w del total de desechos. Puede parecer un porcentaje mínimo, no obstante, representa un total de 306 toneladas de bolsas plásticas que ingresaron a la estación estudiada en el año 2014. Además, una proyección de la contaminación por desechos poliméricos indicó que esta aumentará en un 26,77% desde el 2010 hasta el año 2021. Estos datos indican la importancia de realizar investigaciones para encontrar nuevas alternativas en el manejo de desechos de este tipo (Castillo, 2012, p. 21; EMGIRS-EP, 2014, p. 5; Jaramillo, 2014, p. 102).

Esta investigación planteó la hipótesis de utilizar la radiación ionizante para activar el aditivo pro-oxidante de las bolsas plásticas y que las reacciones de rotura de las cadenas poliméricas continúen incluso si se encuentran confinadas en el relleno sanitario. Para esto es importante realizar una evaluación controlada de la degradación y determinar el efecto en la estructura polimérica de la aplicación de diferentes sistemas de radiación como un pre-tratamiento a las bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante.

1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 POLÍMEROS CON ADITIVOS PRO-OXIDANTES

1.1.1 POLÍMEROS

La palabra polímero significa muchas partes desde el punto de vista de la etimología. Es decir, su nombre hace referencia a una mezcla de largas cadenas moleculares orgánicas de alto peso molecular, las cuales se constituyen por un número muy grande de unidades repetitivas conocidas como monómeros. Las unidades químicas están unidas, en su mayoría, por enlaces covalentes y se repiten a lo largo de toda la cadena. Por ejemplo, las cadenas de polietileno poseen la unidad repetitiva $-\text{CH}_2-$ como se presenta en la Figura 1.1. Una cadena de esta macromolécula posee aproximadamente 50 000 carbonos (Young y Lovell, 2011, p. 5).

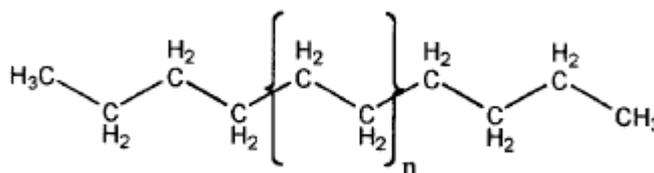


Figura 1.1 Representación de la estructura química del polietileno

Se debe aclarar que el tamaño molecular de un polímero no es un parámetro conocido, ya que este es un conjunto de macromoléculas de diferentes tamaños. Es esta la razón por la cual se determina el peso molecular promedio del polímero, el cual se calcula en función de la distribución del tamaño de las cadenas y el grado de polimerización. Este parámetro es importante porque las propiedades del polímero están definidas por el tamaño de las moléculas que lo conforman. A mayor tamaño de las moléculas, los polímeros serán más resistentes (Morales, 2010, pp. 46–51).

Los polímeros presentan propiedades apreciadas para la industria, ya que el tamaño de las moléculas que los conforman les permite ser materiales muy

versátiles, fáciles de procesar, con gran resistencia térmica, mecánica y sobre todo alta durabilidad. Por esto, desde su descubrimiento no ha parado el desarrollo de nuevos materiales con base en matrices poliméricas o la creación de nuevos polímeros (Muniasamy et al., 2012, p. 3).

Sin embargo, las extraordinarias propiedades de resistencia y variedad en usos también crearon un gran problema para el ambiente. La industria presenta a muchos de estos productos como desechables, en especial para la producción de plásticos *commodities*, ya que se debe producir toneladas de estos para que los procesos sean rentables. Un ejemplo de estos productos son las botellas de PET, las bolsas para embalaje de PEAD o PEBD, entre otros que se usan a diario sin siquiera pensar en cuanta basura plástica se produce (Morales, 2010, pp. 46–51).

Sólo en Ecuador se registraron 348 985 t en importaciones de materias primas para la industria plástica. ASEPLAS indica que PEAD registró un incremento del 1,53% en las importaciones, con un peso neto de 65 761 t desde enero a noviembre del 2015 (ASEPLAS, 2016, p.29).

1.1.1.1 Caracterización de los polímeros

La determinación de las características de los materiales poliméricos es importante para determinar las condiciones a las que se deberán someter para su procesamiento, reciclaje o, incluso, su disposición final. Por esta razón, la industria y la comunidad científica han normalizado y estandarizado métodos para garantizar la calidad y confiabilidad de las pruebas de control en las muestras plásticas. En la Tabla 1.1 se indican algunos de los ensayos y métodos más comunes para su caracterización.

La elección del ensayo dependerá de las propiedades que se desean determinar en la muestra. Por ejemplo, para la determinación de la degradación de una poliolefina se somete la muestra a un ensayo de tracción para cuantificar el estiramiento de las cadenas con el uso de la norma ASTM D638. Mientras que el

ensayo por infrarrojo permite cuantificar el pico de carbonilos a 1715 cm^{-1} en el espectro del polietileno por medio del índice de carbonilo, el cual se produce por la ruptura de las cadenas poliméricas. Otra prueba es la DSC, que permite calcular el porcentaje de cristalización a través de la relación entre la entalpía de fusión de la muestra y la entalpía de fusión del polietileno totalmente cristalino (Yashchuk, Portillo, y Hermida, 2012, pp. 439–441).

Tabla 1.1 Pruebas de control en plásticos y método estándar

Ensayo	Método
Calor específico por DSC	ASTM E1269
Compresión en plásticos rígidos	ASTM D695
Dureza Shore	ASTM D2240, NTC 467, ISO 868
Elongación	ASTM D638, NTC 595
Envejecimiento por UV-Condensación	ASTM G53-ASTM G154
FTIR	ASTM E1252
Punto de fusión y transición vítrea por DSC	ASTM E794
Tracción (tensión)	ASTM D638, ASTM D882,

(Morales, 2010, pp. 155–156)

1.1.1.2 Caracterización del polietileno

Las bolsas oxo-biodegradables son un tipo de producto polimérico que se desarrolló para contrarrestar el problema de acumulación de plásticos. Las bolsas de polietileno son el principal producto al que se añade el aditivo pro-oxidante, motivo por el cual el presente trabajo analizó bolsas plásticas de distintos productores.

Las principales propiedades que permiten caracterizar el polietileno se presentan en la Tabla 1.2, con la cual se realizó la comparación de las propiedades de los datos obtenidos en el capítulo 2.1 respecto a las bolsas que se comercializan en Ecuador.

Tabla 1.2 Principales propiedades del polietileno de alta y baja densidad

Propiedad	PEAD	PEBD
Temperatura de fusión (°C)	125 – 132	98 – 115
Calor de fusión (J/g)	158 – 221	87-155
Grado de cristalinidad	55 – 77	30 – 54
Módulo de tensión (MPa)	1 068 – 1 379	172 – 344
Esfuerzo a la rotura (MPa)	22 – 31	8 – 31
Elongación a la rotura (%)	10 - 1 500	100 – 650

(Peacock, 2000, p. 16)

- **Propiedades térmicas**

Las propiedades térmicas de un polímero se determinan a través de técnicas termo analíticas, como DSC. La Figura 1.2 muestra el segundo calentamiento de un termograma realizado a tres tipos de polietileno (Ehrenstein, Riedel, y Trawiel, 2012, p. 64).

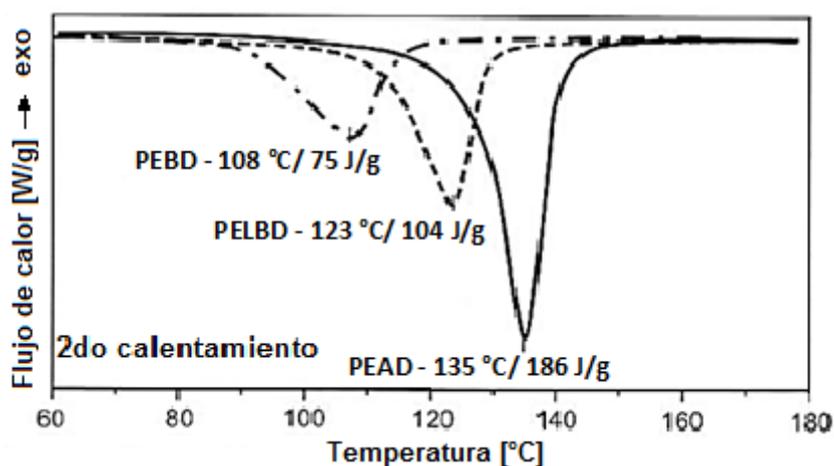


Figura 1.2 Comportamiento térmico de tres tipos de polietileno en el segundo barrido de la muestra, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, masa aprox. 5 mg, purga de nitrógeno (Ehrenstein et al., 2012, p. 64)

Los picos permiten obtener el valor de la entalpía de fusión con base en su área y la temperatura de fusión. La entalpía que se obtiene es una función inversa al

peso de la masa analizada. La Figura 1.2 muestra que la entalpía del polietileno de baja densidad es 75 J/g y temperatura de fusión es 108 °C, la entalpía del polietileno de alta densidad es 186 J/g y temperatura de fusión es 135 °C, la entalpía del polietileno lineal de baja densidad es 104 J/g y temperatura de fusión es 123 °C (Ehrenstein et al., 2012, p. 64).

- **Grupos funcionales**

Otra técnica de identificación de compuestos orgánicos es la espectroscopía FTIR, con la cual se identifican grupos funcionales característicos. El espectro de infrarrojo por transformadas de Fourier del polietileno de alta densidad se muestra en la Figura 1.3. (Silverstein, Webster, Kiemle, y Bryce, 2014, pp. 85–87).

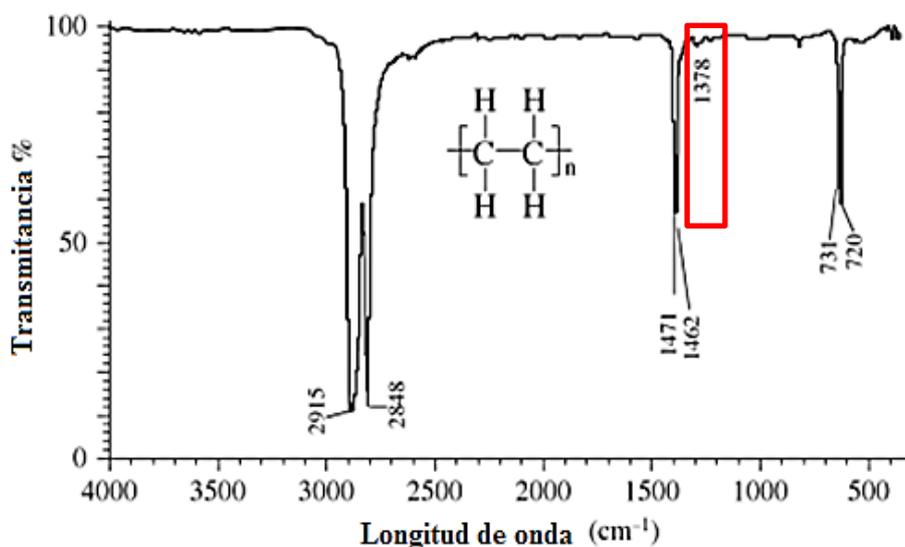


Figura 1.3 Espectro infrarrojo del polietileno de alta densidad
(Silverstein et al., 2014, p. 85)

El tipo de polietileno se puede determinar con la identificación de los picos en el espectro. El espectro infrarrojo del polietileno de alta densidad presenta picos a 1 470, 1 380, 730-720 cm^{-1} en la longitud de onda. Mientras que el espectro de infrarrojo del polietileno de baja densidad presenta dos picos extra a 1 303 y

$1\ 080\ \text{cm}^{-1}$ como se observa en la Figura 1.4 (Moez, Aly, y Elshaer, 2012, pp. 203–207).

El polietileno de baja densidad posee más ramificaciones en la cadena molecular respecto al polietileno de alta densidad, por esto es posible diferenciarlos si se observa el pico a $1\ 378\ \text{cm}^{-1}$, como se observa en los recuadros rojos en las Figuras 1.3 y 1.4. El PEBD presentará un pico más pronunciado debido a una mayor concentración de grupos metilo. (Silverstein et al., 2014, p. 86).

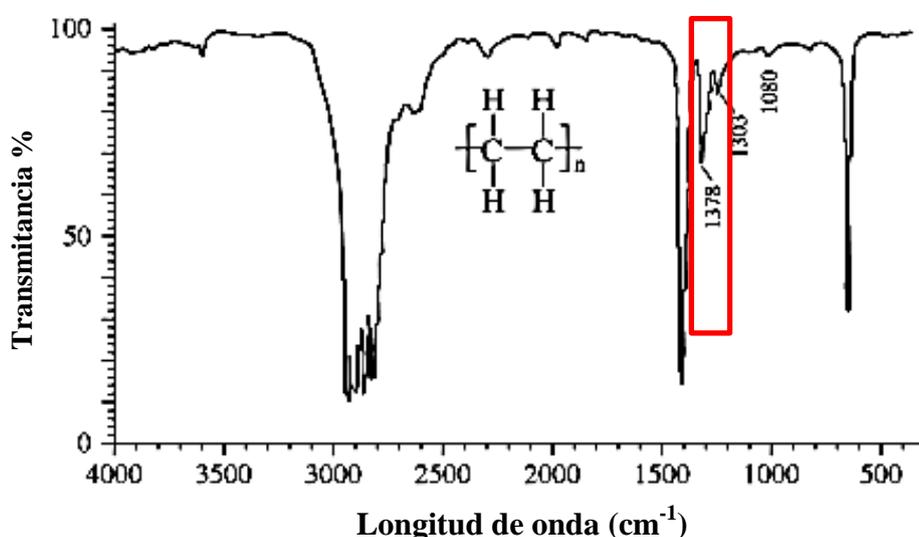


Figura 1.4 Espectro infrarrojo del polietileno de baja densidad
(Silverstein et al., 2014, p. 86)

1.1.2 ADITIVOS PRO-OXIDANTES

Los aditivos son sustancias o compuestos químicos cuya función es modificar determinadas propiedades en los polímeros, los cuales son añadidos a las resinas durante su procesamiento. Ciertos aditivos son cargas y refuerzos que mejoran las propiedades del producto final y permiten disminuir costos de producción. Por ejemplo, existen aditivos que se añaden a las poliolefinas, como la erucamida que promueve el deslizamiento del film en la fabricación de empaques plásticos y

otros como el dióxido de titanio y el óxido de zinc protegen a la matriz de la radiación ultravioleta bloqueándola o dispersándola (Tolinski, 2015, p. 1-35).

Sin embargo, el prolongado tiempo de vida de los plásticos y su creciente acumulación incentivó el desarrollo de aditivos que promuevan la rotura de las cadenas poliméricas en periodos controlados llamados aditivos pro-oxidantes. Esta tecnología se ha venido desarrollando desde la década de los 40 por empresas como Du Pont y Bayer, pero su uso en bolsas plásticas en Ecuador empezó desde el 2008 por la empresa Flexiplast S.A. (Ammala et al., 2011, p. 1023; Flexiplast S.A., 2009; Morales, 2010, p. 20).

Los aditivos pro-oxidantes son sustancias químicas que aceleran la reacción de oxidación de las cadenas poliméricas, los cuales actúan como catalizadores de la degradación abiótica. La presencia de este aditivo en la molécula estimula la separación del enlace carbono-carbono, la formación de radicales libres, y permite el ingreso de átomos de oxígeno en las cadenas de carbono para iniciar la reacción de oxidación. Estos aditivos reaccionan en presencia de luz ultravioleta, calor o sollicitación mecánica para empezar las reacciones de descomposición (Ammala et al., 2011, pp. 1015–1018).

Las formulaciones de los aditivos pro-oxidantes pueden estar compuestas por sales de metales de transición, como sales de esteres de ácidos grasos, amidas, ditiocarbamatos, ferrocenos, óxidos metálicos. Además, existe registro en patentes de otro tipo de aditivos libres de sales metálicas como copolímeros de cetonas, grupos oxo-hidroxi, alcoholes no saturados o esteres, benzofenonas, pirona, dicetonas, poliisobutileno, aminas y peróxidos (Ammala et al., 2011, pp. 1018–1023).

1.1.3 BOLSAS PLÁSTICAS CON ADITIVOS PRO-OXIDANTES

Las bolsas plásticas con aditivos pro-oxidantes son comercializadas como bolsas oxo-biodegradables, hidro-biodegradables y biodegradables. Estos títulos indican

que las bolsas se descompondrán completamente después de cierto tiempo de uso, pero no se aclaran las condiciones a las cuales deben someterse para alcanzar su biodegradación. Por este motivo, el uso de este tipo de bolsas es un nuevo tema de investigación y conflicto para la comunidad científica, de productores y legisladores.

Actualmente, las bolsas plásticas han sido prohibidas totalmente en países como Ruanda, China, Taiwán, Sudáfrica, mientras en otros lugares como Toronto, Italia, Ciudad de México, Brasil, Kenia, Pakistán han establecido impuestos o leyes que limitan al uso de estas para promover un decremento de su consumo (Anwar, 2015; Lima, 2013, p. 1; SPI Bioplastics Council, 2013, p. 1).

Al contrario, la industria de los plásticos defiende como una solución el uso de aditivos pro-oxidantes en polímeros como el polietileno y el polipropileno, para la obtención de bolsas desechables, plásticos de invernadero o para cubiertas plásticas como acolchados con un tiempo de vida controlado. (Ammala et al., 2011, p. 1016).

Los plásticos con aditivos pro-oxidantes se comercializan con el afán de disminuir la acumulación de desechos plásticos en el ambiente. Por este motivo, la Unión Europea favorece la producción y consumo de bolsas oxo-biodegradables, como una alternativa a los plásticos convencionales. Además, los productores de plásticos defienden esta tecnología como una alternativa amigable con el ambiente y económica respecto a las bolsas biodegradables provenientes de fuentes orgánicas (BPF, 2011; Department of Environment, 2015; SPI Bioplastics Council, 2013).

Con el fin de reducir los desechos producidos, como bolsas plásticas, las poliolefinas con aditivo pro-oxidante son diseñadas para presentar una degradación en sus cadenas al estar expuestas al ambiente, provocando el decaimiento en su peso molecular y el aumento en la concentración de grupos carbonilos en su estructura molecular (Ojeda et al., 2009, p. 970). Los polímeros que contienen estos aditivos iniciarán su proceso de degradación si son

sometidos al calor, luz solar o esfuerzo mecánico (Muniyasamy et al., 2012, p. 16).

No obstante, los polímeros oxo-biodegradables también poseen aditivos antioxidantes protectores que previenen una oxidación prematura durante su procesamiento y permiten un tiempo de almacenamiento posterior que varía entre seis meses a dos años para su comercialización (Gallo, Avila, Arnal, Sánchez, y Müller, 2011, p. 49). Otro factor importante que se debe recordar es que las bolsas plásticas están conformadas por poliolefinas, y su estructura molecular debe superar varias etapas para considerarse biodegradable. La norma ASTM D6954 indica que el 60% del carbono orgánico del polímero debe transformarse en dióxido de carbono para considerar que el plástico se ha biodegradado (ASTM D6954-04, 2013, p. 5).

La industria de plástico ecuatoriana utiliza los aditivos pro-oxidantes d2W® y los TDPA®, cuyos logos se pueden observar en bolsas plásticas que se entregan en los diferentes sitios de consumo que van desde grandes cadenas de supermercados hasta pequeñas tiendas de barrio como las que se presentan en la Figura 1.5.



Figura 1.5 Bolsas plásticas de distintos comercios con aditivo pro-oxidante con logos que indican el tipo de bolsa

Los aditivos pro-oxidantes d2W® de la empresa Symphony Environment son sales metálicas de manganeso, el cual se agrega en concentraciones de 1 a 3%w/w al polímero a procesar, mientras que los aditivos TDPA® de la empresa EPI son estereatos metálicos de Fe, Ce, Co y ácido cítrico de Co que se añaden en concentraciones de 2 a 3%w/w. Aunque estas marcas son las más comunes en el Ecuador, existen otras empresas que producen estos aditivos y los siguen desarrollando en el mundo (Environmental Products Inc., 2016; Symphony Environmental, 2015).

1.2 FACTORES DE DEGRADACIÓN DE LOS POLÍMEROS

La degradación polimérica está definida como el resultado de la ruptura de enlaces en la estructura principal de la macromolécula provocada por reacciones químicas entre grupos de la cadena o externos a la misma. Este proceso induce cambios en las propiedades físicas y químicas que disminuyen la funcionalidad del material (Singh y Sharma, 2008, p. 562).

Los factores que provocan la degradación en los materiales poliméricos son el calor, la luz ultravioleta, la radiación, los esfuerzos mecánicos y agentes químicos que pueden provocar hidrolisis u oxidación. Además existen factores durante el procesamiento, otros propios de la naturaleza de cada polímero, factores provocados por el uso y las condiciones del ambiente en que son utilizados. A continuación se enlista algunos factores importantes en la degradación de los polímeros (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577):

- **Composición química**

Las poliolefinas son los polímeros más resistentes a la degradación debido a su cadena principal formada sólo por átomos de carbono, a diferencia de macromoléculas con insaturaciones como el caucho, o moléculas que posean átomos de oxígeno, azufre, amonio u otros grupos heterogéneos. Los

biopolímeros son más propensos a la degradación ya que poseen grupos funcionales que permiten el ataque de microorganismos (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

- **Peso molecular**

La resistencia a la degradación aumenta conforme incrementa el peso y tamaño molecular de las macromoléculas. La degradación biótica es posible sólo en polímeros con pesos moleculares bajos, algunas poliolefinas con pesos moleculares menores a 620 todavía son resistentes al crecimiento microbiano (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

- **Introducción de grupos funcionales y aditivos**

El grupo carbonilo se induce en los polímeros por ser un grupo cromóforo, ya que los hace más vulnerables a la luz. Otros grupos funcionales que se añaden a los polímeros son almidón, ácido poliláctico y grupos metálicos (aditivos pro-oxidantes). La introducción de grupos metálicos promueve la descomposición de grupos hidroperóxidos por reacciones rédox para generar radicales libres en el polímero y su posterior degradación por rotura de cadenas (Muniasamy et al., 2012, pp. 26-37).

- **Carácter hidrofóbico**

Los materiales poliméricos derivados del petróleo tienen un carácter hidrófobo que protege su estructura, mientras los biopolímeros tienen un carácter hidrófilico que los hace susceptibles a la degradación. Polímeros como el PE, PMMA, PP y PS no poseen enlaces hidrolizables, por lo que permiten la obtención de materiales muy estables al estar en contacto con cualquier tipo de fuente de humedad (Singh y Sharma, 2008, pp. 573–577).

- **Enlaces químicos**

El tipo de enlace que se produce entre los átomos en los diferentes métodos de síntesis es un punto frágil para la degradación. La polimerización de monómeros cabeza-cabeza y cola-cola, polímeros con muchas ramificaciones favorecen la degradación, mientras la reticulación previene la degradación al proteger a la molécula (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

- **Métodos de síntesis**

El método de síntesis del polímero afecta las propiedades del material final, puesto que algunos catalizadores empleados en las reacciones de formación no se remueven completamente del polímero. Los residuos, como el peróxido, permiten que la molécula sea agredida en estos puntos iniciando la degradación química (Peacock, 2000, p. 58).

- **Efecto del esfuerzo mecánico**

Las cargas mecánicas en el material afectan su estructura. Un esfuerzo mecánico alto produce cambios morfológicos significativos, ya que afecta a los enlaces de los átomos. El esfuerzo excesivo aplicado a los materiales produce la separación y debilitación de los enlaces covalentes que unen a los átomos, haciéndose evidente en una elongación a la rotura menor a la original (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

- **Condiciones ambientales**

El ambiente en que los materiales son utilizados siempre ha sido motivo de estudio, de igual manera en los materiales poliméricos. La humedad, temperatura

y concentraciones de oxígeno son factores importantes para evitar la degradación de los polímeros (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

1.2.1 TIPOS DE DEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

El mecanismo principal de degradación del polietileno es el abiótico. Además, si el tamaño de las moléculas degradadas es lo suficientemente pequeño para permitir el ingreso de microorganismos, se produce la degradación biótica. La degradación abiótica inicia con la rotura de las moléculas de polietileno según las reacciones Norrish I y II, mientras la degradación biótica inicia con la transformación de las cadenas cortas en dióxido de carbono y agua, o metano según sea su estructura y la bacteria que la consuma (Roy, Hakkarainen, Varma, y Albertsson, 2011, p. 3).

La degradación abiótica se produce por factores como el calor y la luz ultravioleta. El procesamiento y uso diario de los polímeros los expone a una degradación térmica y foto-inducida constante. Al producirse la peroxidación de los materiales, la degradación abiótica de la muestra se evidenciará si el valor de la elongación a la rotura de la muestra final tiene un descenso del 95% (Roy et al., 2011, p. 6).

La degradación biótica es el paso final para que las moléculas de un polímero se descompongan totalmente, por lo tanto es importante conocer métodos que promuevan esta etapa en polímeros que posean una vida útil corta y por ende, evitar que su acumulación sea un problema para el ambiente.

Los mecanismos de degradación térmica, foto-inducida y biológica son los siguientes:

- **Degradación térmica**

La degradación térmica ocurre desde el centro de la molécula a diferencia de la foto-degradación que ocurre superficialmente. Este tipo de degradación es

provocado por la incidencia de calor a un polímero, ya que el calor entregado a la estructura causará cambios químicos en la misma originando la ruptura de sus conexiones (Singh y Sharma, 2008, p. 566).

El principal enlace entre los átomos de un polímero es el covalente, por lo que las macromoléculas orgánicas son térmicamente sensibles. Los enlaces covalentes necesitan bajas energías de disociación (150 a 400 kJ/mol) por lo que los átomos pueden ser separados (Singh y Sharma, 2008, p. 563)

La degradación puede ocurrir a temperaturas más bajas (150-300 °C) debido a la presencia de monómeros y aditivos residuales de la polimerización, los cuales actúan como iniciadores de las reacciones de degradación. Además el incremento de la temperatura permitirá una aceleración de las reacciones dentro de la macromolécula (Ammala et al., 2011, p. 1043).

- **Degradación foto-inducida**

La degradación foto-inducida de los materiales poliméricos dependerá del tiempo de exposición, mas no de la dosis de radiación UV a la que sean sometidos. Además, al ser un tipo de degradación abiótica es iniciada por las reacciones Norrish I, Norrish II o por abstracción de hidrógeno como se representa en la Figura 1.6 (Yashchuk et al., 2012, p. 443).

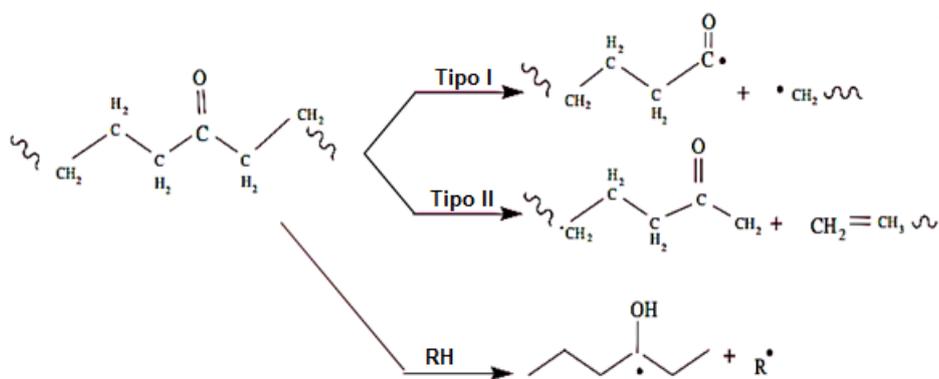


Figura 1.6 Mecanismo de foto-degradación según Norris I, Norris II y abstracción de hidrógeno
(Singh y Sharma, 2008, p. 564)

La radiación ultravioleta provoca una degradación más acelerada respecto a la degradación térmica o mecánica en condiciones ambientales. El principal efecto de la foto-degradación es el cambio en el color del polímero, que se hace evidente con un amarilleamiento del material (Singh y Sharma, 2008, p. 562).

Materiales poliméricos como el polietileno con aditivos pro-oxidantes necesitan la luz ambiental para iniciar las reacciones de degradación, ya que si se encuentran bajo el agua o en un ambiente de compostaje se ha determinado una degradación casi nula. Las insaturaciones olefínicas que se presentan en las poliolefinas desencadenan reacciones de oxidación. El PEAD comercial contiene específicamente grupos vinilo, los cuales son los promotores de la formación de grupos hidroperóxidos. Después de ser sometidos a una foto-degradación con o sin gradiente de temperatura, la descomposición del grupo hidroperóxido (-OOH) permite la formación de grupos carbonilo (-C=O) (Hakkarainen, Albertsson, y Hristine, 2004, p. 187).

- **Degradación biológica**

La degradación biológica de plástico es posible cuando las cadenas moleculares se han reducido a un tamaño que permiten el ingreso de bacterias, es decir han perdido su hidrofobicidad y la degradación abiótica ha formado compuestos de bajo peso molecular de fácil asimilación para diferentes microorganismos. Los microorganismos causarán una disminución de los grupos carbonilo, debido a que dichos organismos empiezan a consumir estas partes de la molécula. Dichos compuestos deben tener un tamaño de 500 a 5 000 Da, mientras el polietileno, por ejemplo, posee 100 000 a 500 000 Da (Ammala et al., 2011, p. 1034).

Algunos estudios han determinado la eficacia de varios tipos de bacterias y otras enzimas en polímeros puros y polímeros combinados con almidones o aditivos pro-oxidantes para determinar el grado de degradación biótica que se puede obtener. Una muestra de polietileno sometida a una degradación térmica previa y luego sometida a un proceso de compostaje mostró una disminución de grupos

butilo del 37%. Se cuantificaron 9,4 ramificaciones de butilo por cada 1 000 átomos de carbono en la muestra virgen; 8,8 después de la termo oxidación y 3,5 después de la degradación biótica (Hakkarainen et al., 2004, p. 183).

La Figura 1.7 representa el mecanismo de degradación biológica de la molécula de polietileno después de una previa degradación abiótica, en la cual se formaron radicales carbonilo a lo largo de su estructura. La biodegradación inicia con la presencia de la coenzima A que reaccionará con los ácidos carboxílicos antes formados, obteniendo como producto la acetil-coenzima A. La cual es la principal precursora del ciclo de Krebs, que finalizará con dos moléculas de dióxido de carbono por cada Acetil-CoA que reaccione en la molécula (Reddy, Deighton, Gupta, Bhattacharya, y Parthasarathy, 2009, p. 1431).

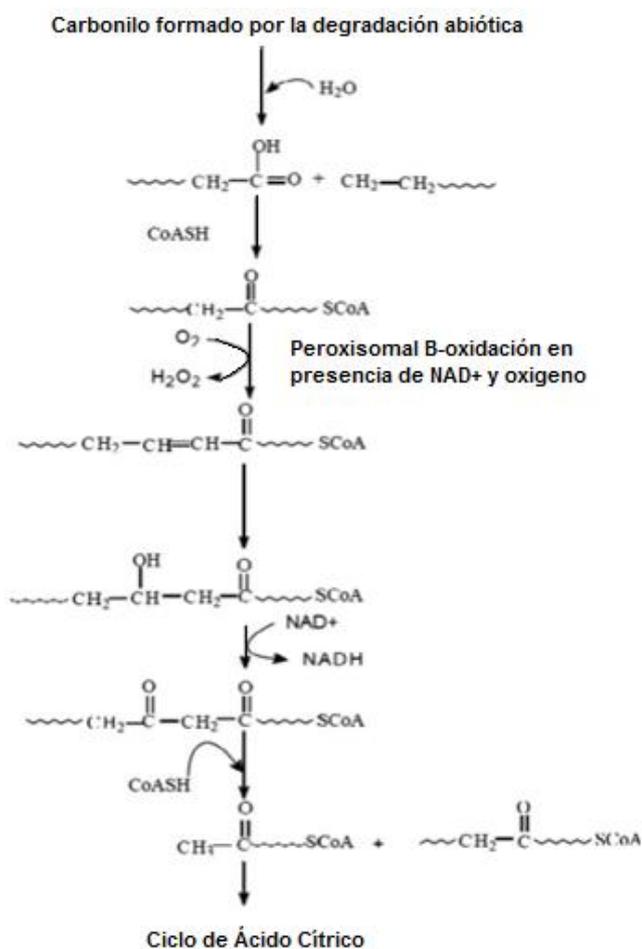


Figura 1.7 Mecanismo de biodegradación del polietileno (Reddy et al., 2009, p. 1431)

Al contrario, el estudio de Reddy et al. (2009) indica que los microorganismos que se utilicen para la biodegradación sólo consumirán los productos de la degradación abiótica, ya que los aditivos pro-oxidantes dejarán de provocar la formación de radicales carbonilo durante las reacciones de asimilación biológica (p. 1430).

1.2.2 EFECTOS DE LA DEGRADACIÓN EN POLÍMEROS

Las propiedades de los polímeros son consecuencia de los altos pesos moleculares de estos materiales. Entre más grande sea la molécula, mayores serán las interacciones entre las cadenas. El tipo de conformación y configuración de sus átomos permiten la proximidad de las cadenas y aumentan las fuerzas intramoleculares e intermoleculares. Estas fuerzas son la causa de las excelentes propiedades de un polímero, como la resistencia mecánica, química, térmica, entre otras (Morales, 2010, pp. 80–89).

Por consiguiente, si se logra separar las macromoléculas de un polímero, dichas propiedades empiezan a decaer como efecto de la degradación. Para lo cual, primero se debe modificar las fuerzas primarias; es decir, un polímero se degrada al romper y reordenar sus enlaces químicos. Esto provoca un aumento en la hidrofiliidad, disminución de la masa molecular, y formación de terminaciones en las cadenas más accesibles. Este tipo de terminaciones permite a los microorganismos ingresar en la estructura y consumirla (Morales, 2010, pp. 89–90; Roy et al., 2011, p. 4). Los efectos de la degradación de un material polimérico se hacen evidentes con el estudio de los siguientes factores claves:

- **Cristalización**

El índice de cristalización muestra el grado de ordenamiento de las moléculas, ya que indica la cantidad de zonas cristalinas que el material posee. Las poliolefinas de estructura semicristalina muestran zonas amorfas, cristalinas y zonas de

interface como se muestra en la Figura 1.8. La mayor parte de la degradación abiótica se producirá en las zonas amorfas del material, debido a que estas son las zonas más vulnerables. Esta transgresión en la cadena afectará el ordenamiento de sus moléculas, puesto que las escisiones provocan la formación de cadenas de menor tamaño. Además, la cristalización de una poliolefina puede aumentar y disminuir alternadamente durante su degradación ya que los radicales en la estructura pueden generar la escisión o la reticulación de la misma (Ojeda et al., 2009, pp. 965–967).

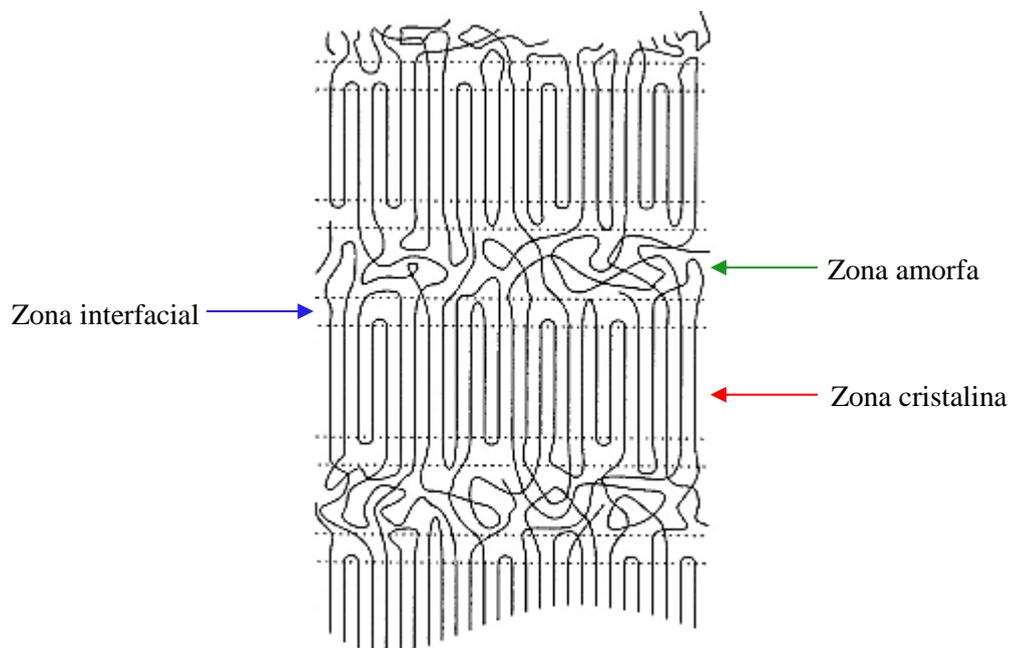


Figura 1.8 Representación esquemática de las tres fases de la estructura del polietileno (Peacock, 2000, p. 95)

El incremento del índice de carbonilo es atribuido al ordenamiento de los segmentos de cadena, los cuales pueden formar nuevas esferulitas o pueden agregarse a zonas cristalinas existentes. Por el contrario, la escisión de la cadena permite que las moléculas restantes tengan mayor movilidad y puedan reordenarse con mayor facilidad, incrementando las áreas cristalinas y por ende aumentando el porcentaje de cristalinidad (Dhillon, Singh, Gupta, Singh, y Kumar, 2013, p. 15)

Por otro lado, la reducción se produce por la formación de ramificaciones y grupos

carbonilo, que impiden el ordenamiento de las moléculas. Muchas veces provocando la reticulación en la cadena, que detiene la degradación debido a que este proceso se produce por la unión entre los radicales actuando como reacción de terminación y evita que estos sean iniciadores de reacciones de descomposición en la molécula (Craig, White, y Kin, 2005, pp. 505–510; Ojeda et al., 2009, pp. 965–968).

Estudios han determinado que la degradación polimérica afecta a las zonas amorfas de la estructura puede producir la formación de cristales por semi-cristalización en estas zonas. La formación de cadenas de menor tamaño permite su empaquetamiento, aunque es más común que estos nuevos cristales se unan a otros pre-existentes. Esto favorece el aumento del porcentaje de cristalización, y por ende incrementa la rigidez del material promoviendo su fragilización (Craig et al., 2005, p. 505; Ferhoum, Aberkane, Ould y Hachour, 2013, pp. 109-113).

- **Reacciones de oxidación y formación de grupos cromóforos**

Los picos representativos del PEAD indicados en la Tabla 1.3 permiten conocer el modo en que vibran los grupos funcionales propios de la estructura molecular y la frecuencia en que lo hacen. De esta manera, se conoce la huella digital del PE. Se parte de estas bandas características para diferenciarlas de las bandas formadas por grupos que se producen después de la oxidación de la molécula.

Tabla 1.3 Bandas características de la absorción del polietileno en el infrarrojo medio

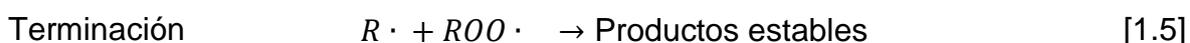
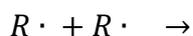
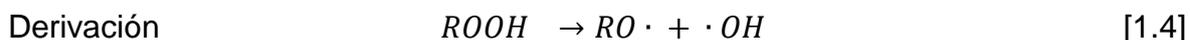
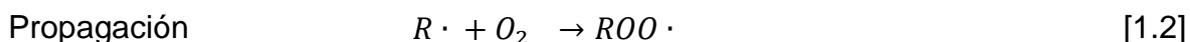
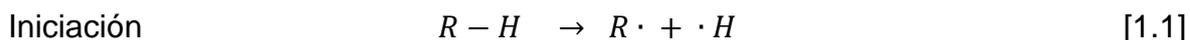
Frecuencia λ (cm^{-1})	Modo vibratorio
734 y 720	CH ₂ balanceo
1303, 1353, 1369	CH ₂ aleteo
1378	CH ₃ flexión
1369	CH ₂ aleteo
1475 y 1460	CH ₂ flexión
2950	CH ₃ deformación

(Stuart, 2004, pp. 126–128)

Algunos estudios demuestran que el aumento del índice de carbonilo, como medida de la concentración de estos grupos, es resultado de tiempos prolongados de exposición a radiación ultravioleta. Además, indican que una previa degradación térmica permitirá una degradación con luz ultravioleta más acelerada (Gulmine, Janissek, Heise, y Akcelrud, 2003, p. 392; Muniyasamy et al., 2012, p. 30; Quiroz et al., 2009, pp. 180–185; Yashchuk et al., 2012, p. 443)

Los grupos peróxidos e hidroperóxidos iniciales son monómeros o aditivos residuales de la polimerización que actuarán como iniciadores de las reacciones de oxidación. Estos grupos y los factores térmicos o foto-lumínicos pueden provocar la degradación (Hakkarainen et al., 2004, p. 182). Ahora bien, es importante la presencia de oxígeno para determinar si la degradación de la poliolefina provocará reticulaciones o escisiones en la cadena. Una alta concentración de oxígeno favorece la oxidación y desencadenará las reacciones abajo descritas hasta que las reacciones de terminación ocurran, incrementando los radicales peróxidos y carbonilo en la molécula (Muniyasamy et al., 2012, p. 16).

La iniciación se produce por la generación de radicales como se indica en la ecuación 1.1, para lo cual la radiación ionizante puede separar un átomo de hidrógeno de la cadena molecular. Además existen otros mecanismos de iniciación como la abstracción de hidrógeno, o la rotura de la cadena principal. Estos mecanismos son acelerados por la incidencia de luz ultravioleta o temperaturas elevadas. Después ocurre la propagación representada en las ecuaciones 1.2 y 1.3, donde los grupos radicales alquilo reaccionan con el oxígeno para formar grupos peróxidos. Estos grupos son altamente reactivos y abstraen un hidrógeno de la cadena para formar los grupos hidroperóxidos y otros radicales alquilo. El tercer paso para la formación de grupos carbonilo se produce con la derivación según se presenta en la ecuación 1.4, en el cual se produce la ruptura homolítica de los hidroperóxidos formados. Esta reacción produce radicales alcoxilo e hidroxilo que continuarán con las reacciones anteriores hasta alcanzar que los radicales reaccionen entre sí y se llegue al paso de la terminación como en la ecuación 1.5 (Peacock, 2000, pp.376-381).



Según la reacción 1.3, la oxidación de la poliolefina inicia con la formación de grupos hidropéroxidos, para luego descomponerse por ser grupos muy reactivos y formar los grupos carbonilo, los cuales se forman como se indica en la Figura 1.9. (Singh y Sharma, 2008, p. 563).

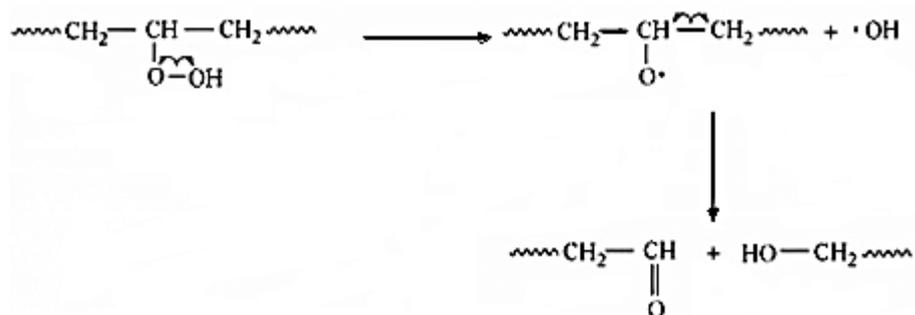


Figura 1.9 Mecanismo de formación de grupos carbonilo
(San Andres, Chercoles, De la Roja, y Gómez, 2010, p. 292)

Otro mecanismo de formación de grupos carbonilo es conocido como rotura β -cadena, en el cual los grupos peróxidos o alcóxidos se descomponen y forman nuevas cadenas como se observa en la Figura 1.10. La prevalencia de estas reacciones sobre las reacciones de reticulación provoca el descenso del peso molecular de la poliolefina (Peacock, 2000, p.380).

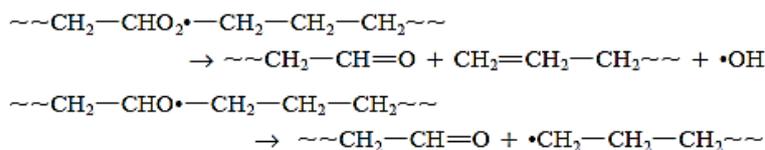


Figura 1.10 Mecanismo de rotura β -cadena a partir de radicales peróxidos y alcóxidos (Peacock, 2000, p. 380)

El cálculo del índice de carbonilo es un método para determinar el grado de descomposición de las poliolefinas, ya que es una medida de la concentración de grupos carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$). El aumento de estos grupos provoca un amarilleamiento del plástico, es decir un mayor índice de carbonilo en el material indica un mayor grado de degradación del mismo, por lo tanto representa el decaimiento en el peso molecular de la macromolécula (Reddy, Gupta, Gupta, Bhattacharya, y Parthasarathy, 2008, p. 33).

La Tabla 1.4 presenta los grupos característicos que se forman por las reacciones de degradación luego que se rompen los enlaces C-C de la molécula de polietileno. Las vibraciones de los grupos carbonilo se concentran en la frecuencia de $1\ 800$ a $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, entre los cuales se presentan los grupos éster, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Los grupos mencionados son radicales cromóforos que absorben energía y luz, y provocan la degradación de las cadenas (Singh y Sharma, 2008, pp. 574–577).

Tabla 1.4 Bandas características de la absorción de grupos formados por la oxidación del polietileno en el infrarrojo medio

Frecuencia λ (cm^{-1})	Grupos
1645	Vinilo insaturado
1733, 1745	Ester
1733	Aldehídos
1714-1716	Cetonas
1699, 1710	Ácido carboxílico
1780	λ Lactona
1725, 990 y 910	C=O tensión
3800-3100	Hidroxilos

(Gulmine, Janissek, Heise, y Akcelrud, 2003, p. 391; Stuart, 2004, pp. 126–128)

- **Cambio en las propiedades mecánicas**

La reducción en los porcentajes de elongación a la rotura y en los de esfuerzo a la rotura de una muestra de polímero es una prueba de la reducción en la masa molar (Kurihara, Takahashi, Homma, y Okamoto, 2011, p. 878). Según Ferhoum et al. (2013) la degradación térmica causa un aumento en el módulo de Young en primera instancia (96 h); sin embargo, la estructura polimérica del PEAD se estabiliza y no presenta cambios a tiempos prolongados de exposición (196 h). (p. 114).

La radiación ultravioleta y la temperatura causan la disminución del porcentaje de elongación del PEAD a partir de 200 h de tratamiento con irradiancia de $0,89 \text{ W/m}^2$ y $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Muestras de bolsas plásticas de este material con aditivo prooxidante presentaron un incremento de esta propiedad durante las primeras 65 h, seguido por un decremento abrupto producido por la pérdida de la plasticidad del material debido al bajo peso molecular de las cadenas en la primera etapa de la degradación. El estudio de Yashchuk et al. (2012) mostró también que analizar diferentes tipos de bolsas plásticas presentan comportamientos diferentes debido a la estructura físico-química del material polimérico que las conforma. (pp. 441-442)

La norma ASTM D3826: Práctica estándar para determinar el punto final de degradación de polietileno y polipropileno por medio de pruebas de tensión, indica que el polietileno o polipropileno estará degradado cuando su porcentaje de elongación se reduce hasta el 5%, alcanzando el punto de fragilidad. El término, punto de fragilidad, en film de polietileno o polipropileno se alcanza cuando la elongación a la rotura del material es 5% o menos (ASTM D3826, 2009, p. 3).

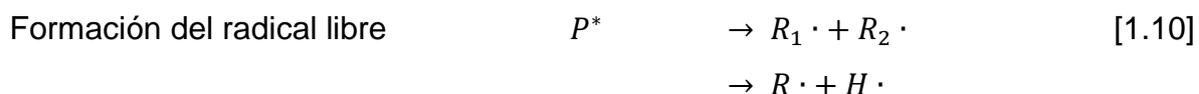
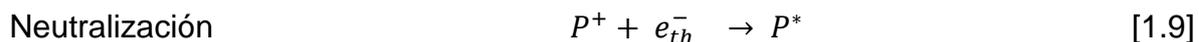
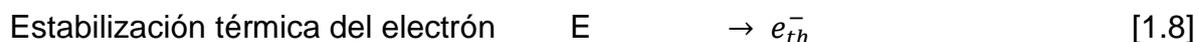
1.3 EFECTOS DE LA RADIACIÓN BETA Y GAMMA EN POLÍMEROS

1.3.1 RADIACIÓN IONIZANTE

La creciente aplicación de radiación ionizante en la industria es una alternativa de energía limpia para procurar el cuidado del ambiente. Un ejemplo de esto son los reactores nucleares para la producción de energía eléctrica, el uso de aceleradores de electrones para el control de plagas en remplazo de fungicidas altamente tóxicos. Otra área de aplicación de la radiación ionizante es en el mejoramiento de las propiedades de materiales poliméricos, entre estos avances se ha utilizado la radiación para favorecer la reticulación o la oxidación de ciertos polímeros. Por ejemplo, las poliolefinas y PVC irradiados se utilizan para fabricar aislantes de cables con mejor resistencia térmica, el politetraflouretileno degradado por radiación ionizante se utiliza como aditivo en lubricantes, tintas y curados, el PEUAD es una modificación del PE para producir prótesis de cadera (Drobny, 2013, pp.149-151).

La radiación ionizante produce cambios en la estructura interna de la materia a nivel físico, químico o biológico, debido a los saltos de los electrones que produce dentro de los átomos. Existen estudios que exploran los beneficios de inducir un rompimiento de cadenas poliméricas por medio de la radiación (IAEA, 2009, pp. 1–11). Este tipo de radiación es producida por haces de electrones acelerados, rayos gamma y rayos X, los cuales tienen una capacidad de penetración en la materia más profunda respecto a los rayos ultravioleta (Drobny, 2013, pp. 27–75).

El mecanismo primario que ocurre por la incidencia de radiación ionizante en polímeros se describe a través de las ecuaciones 1.6 a 1.10, en donde se presentan los efectos de la radiación ionizante en las cadenas poliméricas desde la ionización del polímero hasta la formación de los radicales libres (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 15).



Donde:

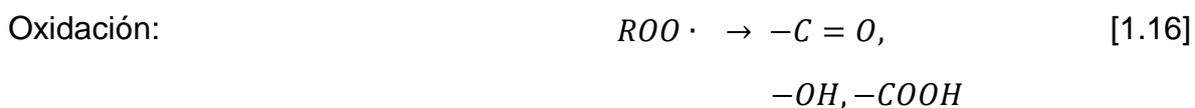
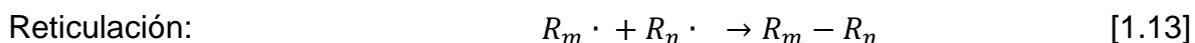
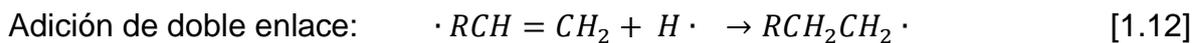
P: Polímero

$R \cdot$: Radical

Además, las reacciones presentadas en las ecuaciones 1.11 a 1.16 indican el mecanismo secundario de reacciones producidas por la radiación ionizante en polímeros, entre las que se presentan las reacciones de abstracción de hidrógeno, escisión, reticulación, oxidación e injerto (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 15).

Las reacciones de reticulación causan la unión de varias cadenas de una macromolécula polimérica, para formar zonas entrecruzadas como se representa en la ecuación 1.13. Mientras la ecuación 1.14 representa el mecanismo de rotura de la cadena, que tiene como consecuencia el decaimiento del peso molecular del polímero. Por otro lado, si la radiación se realiza en atmósfera de oxígeno, las moléculas son más propensas a la oxidación como se presenta en la ecuación 1.15. Las reacciones secundarias ocurren en forma simultánea, siendo la estructura molecular del polímero la que indicará la prevalencia de una reacción sobre otra (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 15-17).





1.3.1.1 Radiación beta: acelerador lineal de electrones

El funcionamiento del acelerador de electrones consiste en emitir electrones por un cátodo caliente en una atmósfera al vacío, estas partículas son aceleradas en un campo electrostático entre el cátodo y ánodo para luego redirigirlos como un haz de electrones a través de la cañón de barrido. La Figura 1.11 muestra un tipo de instalación con acelerador de electrones comercial, en la cual se observa como el haz se direcciona a los materiales a ser irradiados, los cuales, generalmente, son colocados en bandas transportadoras (Drobny, 2013, pp. 32–34).

El acelerador de electrones está formado por complejos sistemas dependiendo del tipo y capacidad requerida. Un beneficio de esta fuente de radiación ionizante es que funciona con energía eléctrica, pero de igual manera necesita de una operación y mantenimiento más tecnificada (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 14). Irradiadores de tipo comercial trabajan con rangos de voltaje que oscilan entre 100 kV hasta 10 MV. Entre mayor sea el voltaje de los equipos, mayor energía ganarán los electrones (Drobny, 2013, p. 32-34).

El haz de electrones acelerados tiene un rango de penetración limitado y necesita una fuente de poder de mayor potencia, ya que su rendimiento es proporcional al voltaje suministrado. Este tipo de instalación tiene un bajo costo de operación y

permite trabajar con tasas de dosis altas. La velocidad con que se alcanza la dosis deseada (tasa de dosis de radiación) es un factor importante cuando de procesos industriales se trata respecto a fuentes de radiación gamma. (Makuuchi y Cheng, 2012, pp. 14, 24).

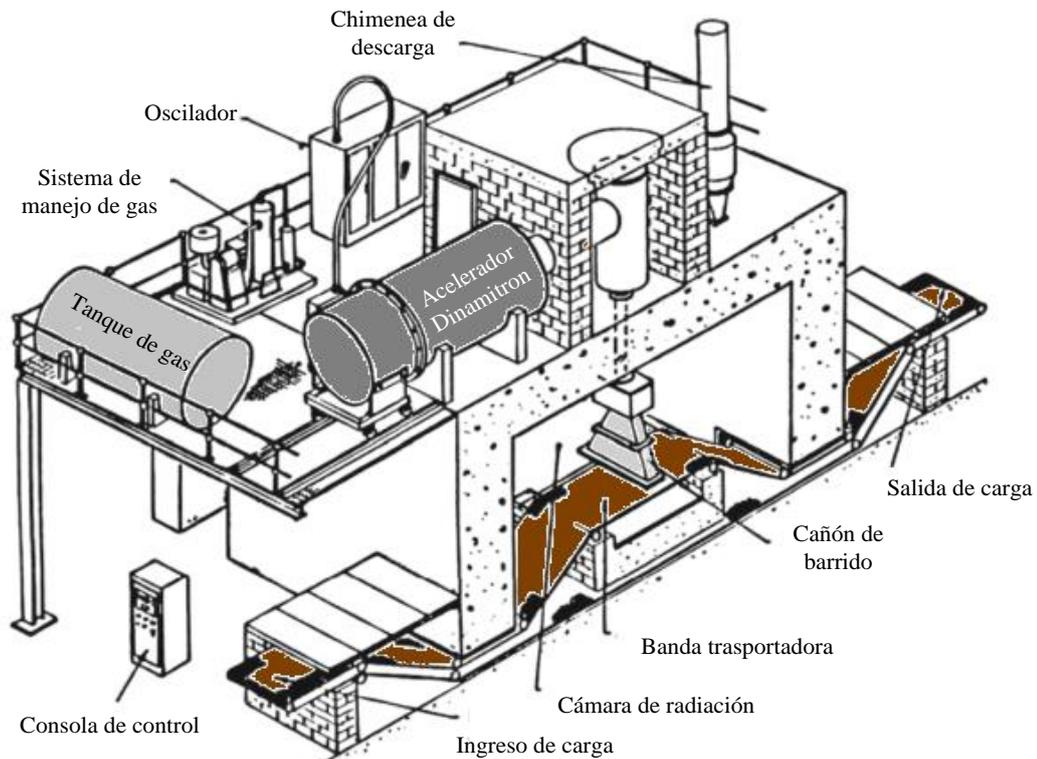


Figura 1.11 Esquema de una instalación de un acelerador de electrones para irradiación comercial (Drobny, 2013, p. 34)

1.3.1.2 Radiación gamma: Fuente de Co-60

La pila de Co-60 es una fuente de radiación electromagnética, la cual está formada por lápices que contienen cobalto-60. Este isótopo radioactivo es muy inestable, su estructura química o radionúclido busca alcanzar un estado más estable para lo cual emite rayos gamma como efecto del cambio en su estructura. Los rayos gamma son paquetes de energía o fotones que tienen la capacidad de atravesar la materia, cuyo rango de energía está entre 10^4 y 10^7 eV (Drobny, 2013, p. 3).

Una instalación de rayos gamma tiene equipos de fácil operación y mantenimiento; sin embargo, tiene muros de protección de mayor seguridad y altos costos de operación. El continuo decaimiento de la fuente, el isótopo radioactivo, necesita que esta se recargue o se reemplace por una nueva para que la instalación se mantenga operativa. El rango de penetración de los rayos gamma en la materia es mayor respecto al acelerador de electrones, pero tienen atenuación exponencial y permite la obtención de tasas de dosis bajas (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 14).

1.3.2 INTERACCIÓN ENTRE SISTEMAS DE RADIACIÓN IONIZANTE Y MATERIALES POLIMÉRICOS

La radiación ionizante provoca cambios en la materia al ionizar la estructura electrónica de los átomos, mas no afecta su núcleo. Este tipo de energía provoca dos tipos de interacciones en las moléculas. Primero, en polímeros como el PE la oxidación provocada por radiación genera rotura de cadenas; y segundo, en otros polímeros como el PMMA la oxidación inhibe la escisión en sus moléculas. Además, los átomos ionizados de las estructuras poliméricas seguirán interactuando y promoviendo la oxidación aunque ya no estén en contacto con la fuente de radiación. Otra consecuencia de la aplicación de radiación ionizante en muestras de PEAD sometidas a radiación es la tendencia al aumento de la polaridad de las moléculas. (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 204-205).

Estudios realizados por Abou, Ali, Maksoud, y Khafagy (2000) y Lee, Choi, Nho, y Song (2005) indican que muestras sometidas a radiación beta presentan el aumento de la rigidez, lo cual se explica por el aumento en las áreas cristalinas. A dosis menores a 500 kGy se incrementa la concentración o formación de un pico a 1712 cm^{-1} , como indicador de la oxidación de la cadena molecular conforme se aumenta las dosis de radiación a las que se expone el material. Los mecanismos de degradación ocurren en dosis menores a 300 kGy, mientras la reticulación es predominante a dosis mayores a 500 kGy (pp. 98-101; p.180).

En contraposición a lo antes mencionado, muestras de PEAD y PEBD presentaron mayor resistencia al ser sometidas a una fuente de neutrones térmicos y neutrones rápidos. Otras presentaron afectaciones leves en su estructura después de ser irradiadas con un haz de electrones. Estos resultados son consecuencia de la baja capacidad de penetración de la energía de los rayos beta (Abou et al., 2000, 182). De hecho, una tasa de dosis alta favorecerá la reticulación, puesto que el tiempo de resiliencia de las moléculas será menor y tenderán a reaccionar entre los radicales formados (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 205-210).

El estudio “Comportamiento de la estructura-propiedades del polietileno expuesto a diferentes tipos de radiación” realizado por Abou et al. (2000), indica que muestras sometidas a radiación gamma a una tasa de 2,4 kGy/h presentaron picos mayores en la zona de carbonilos respecto a muestras sin irradiar como se presenta en la Figura 1.12-a (pp. 180-182). Por otro lado, la irradiación de PE puede provocar reticulación y oxidación en sus moléculas, pero también la formación de insaturaciones C=C como grupos vinilo, vinileno, vinilideno cuyos movimientos se registran a 908, 966 y 889 cm^{-1} respectivamente en el espectro IR como se presenta en la Figura 1.12-b (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 209).

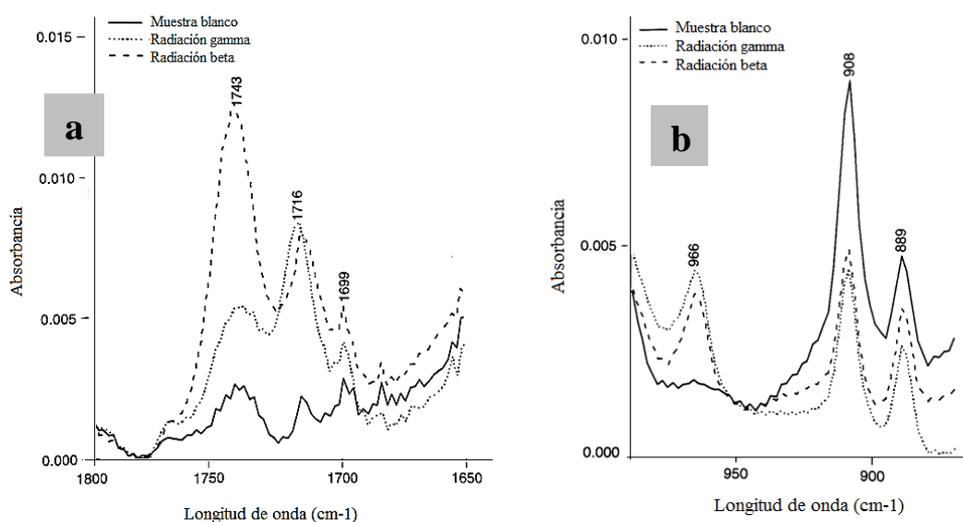


Figura 1.122 Cambio en (a) el área de carbonilos y (b) el área de insaturaciones en el espectro IR de PEAD irradiado con radiación gamma (fuente de Co-60) y radiación beta (acelerador de electrones) (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 205-210)

En el 2012, el estudio “Propiedades térmicas, reológicas y de tensión del PELBD realizado por Ferreto, Oliveira, Lima, Parra, y Lugão (2012) irradiado con rayos gamma en diferentes atmósferas” presentó los resultados obtenidos al irradiar muestras a 5, 10, 20, 50 y 100 kGy en fuente de Co-60. Este indicó que la energía entregada por la fuente de radiación que utilizaron provocó un estiramiento de las cadenas, y estimuló un aumento en la elongación de las probetas. Por consiguiente, las zonas cristalinas del polímero pueden desenredarse debido a la oxidación de la cadena, permitiendo más movilidad a las moléculas y por ende, que se estiren más. Finalmente la investigación concluyó que la radiación ionizante provocó un incremento en la concentración de grupos carbonilos, mientras que la cristalinidad de las muestras descendió tanto en la atmósfera de N₂ y como en aire (pp. 960-961).

La interacción de los sistemas de radiación ionizante con materiales poliméricos ha sido estudiada también por Murray et al. (2012) para determinar el efecto de la radiación de un acelerador de electrones en PEBD. Los análisis realizados a muestras de polietileno sometidas a dosis entre 25 y 400 kGy determinaron que la temperatura de fusión y de cristalización descienden conforme las dosis de radiación aumentan. Adicionalmente, la formación de grupos carbonilos y transvinilos aumentó con el incremento de la dosis de radiación, factores que determinan la degradación de la matriz polimérica (p. 965).

Bardi, Kodama, Giovedi, Rosa y Machado (2009) realizaron un estudio previo del efecto de la radiación ionizante en las propiedades mecánicas y térmicas del PEBD que contiene agentes pro-degradantes, en el que dosis mayores a 15 kGy producen la reticulación en las cadenas del PEBD, mientras a menores dosis se produce la rotura de las cadenas. Este estudio investigó el efecto de la radiación gamma de una fuente de Co-60 en polietilenos con tres diferentes aditivos pro-oxidantes: estereato de calcio, estereato de magnesio y el aditivo Clariant® en el comportamiento mecánico y térmico del polímero (pp. 6-9).

2 PARTE EXPERIMENTAL

La evaluación del efecto de dos sistemas de radiación ionizante aplicados en el proceso de degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante se realizó a partir de bolsas plásticas proporcionadas por las empresas: Paraíso del Ecuador (bolsa de la cadena de farmacias Sana Sana) y Corporación La Favorita (bolsas elaboradas por Flexiplast S.A.). Adicionalmente, se estudió un tipo de bolsa sin aditivo pro-oxidante (Rhinoplast) para realizar la comparación de las propiedades a estudiar entre las bolsas con aditivo y la bolsa sin aditivo.

El diseño experimental para la evaluación del efecto de los procesos de degradación fue un diseño factorial 2^4 . Se modificaron cuatro variables de entrada a dos niveles cada una, que se definieron de la siguiente manera:

- Proveedor: Bolsas Flexiplast S.A. y Paraíso del Ecuador
- Sistema de radiación: Fuente de Co-60 (0,28 kGy/h) y acelerador de electrones (936 kGy/h)
- Dosis de radiación: 5 y 10 kGy (Ferreto, Oliveira, Lima, Parra, & Lugão, 2012, pp. 958–961)
- Tipo de degradación: térmica y acelerada

Las muestras de las bolsas sin aditivo se sometieron a los mismos procesos de degradación, y después se comparó los resultados obtenidos con los datos de las bolsas con aditivo pro-oxidante para determinar variaciones en las propiedades en función de la presencia del aditivo.

El presente proyecto se efectuó con ocho tratamientos a cada tipo de bolsa, para esto se estudiaron dos tipos de bolsa con aditivo y además, una bolsa sin aditivo que servirá de referencia para analizar los cambios en las propiedades del PEAD con y sin aditivo. Al final, se analizaron veinticuatro tratamientos, en los que se determinó el punto de fragilidad, el índice de carbonilo, y el porcentaje de cristalización. El experimento no tuvo réplicas, ya que la complejidad del diseño experimental seleccionado permite el análisis de la varianza sin repeticiones y

garantiza la confiabilidad de los resultados al ser un experimento factorial 2^4 (Gutiérrez y Salazar, 2008, p. 195).

En adelante las bolsas se designarán con los siguientes códigos:

- Supermaxi → A1
- Paraíso → A2
- Sin aditivo → N1.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE Y SIN ADITIVO POR MEDIO DE PROPIEDADES MECÁNICAS, ESPECTROS DE INFRARROJO Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DEL MATERIAL

2.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SIN IRRADIAR

La caracterización de los dos tipos de bolsas con aditivo pro-oxidante y las bolsas sin aditivo se realizó a través de la medición de las propiedades mecánicas, la obtención de los espectros infrarrojos y la determinación de la historia térmica por calorimetría diferencial de barrido de cada muestra.

Para efectuar los experimentos se obtuvieron probetas rectangulares con las siguientes dimensiones: 100 mm de largo y 10 mm de ancho para pruebas mecánicas, según la norma ASTM D882, y 100 mm de largo por 15 mm de ancho para obtención de espectros infrarrojos y sus respectivas historias térmicas. Las probetas se obtuvieron al realizar cortes con una cuchilla giratoria sobre un tapete de corte marca MAPED, los cuales permitieron disminuir las fallas o ribetes en los costados de cada probeta. Se revisó cada probeta y se descartó las probetas que tuvieron hendiduras o pequeñas fallas.

2.1.1.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de tracción medidas fueron: el porcentaje de elongación y el esfuerzo a la rotura de cada muestra. Se siguió la norma ASTM D882: Método de ensayo para propiedades de tracción de láminas delgadas de plástico. Esta norma fue utilizada debido a que el espesor de las bolsas es menor a 1,0 mm (ASTM D882, 2012, pp. 2–4).

Para las mediciones se empleó el equipo de ensayos universales marca INSTRON modelo 1011, con mordazas hidráulicas. El equipo se calibró con la celda de carga de 0,5 kN, además se utilizó láminas de caucho para evitar que el cierre de las mordazas provocara un corte en la probeta y por consiguiente una medida incorrecta. La presión de las mordazas hidráulicas se fijó en 70 psi. La separación inicial entre las mordazas se fijó en 50 mm y el ensayo se realizó a una velocidad constante de 500 mm/min de separación entre la mordaza fija y la móvil.

Primero, se determinó el espesor promedio de cada probeta antes de colocarlas en el equipo de ensayos universales con el medidor de espesores marca MITUYO. Se tomaron cinco medidas del espesor a lo largo de la probeta para calcular el promedio de las medidas. Después, el ensayo de tracción se realizó con cinco probetas por cada muestra según norma ASTM D882.

2.1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo FTIR

El análisis por espectroscopía de infrarrojo FTIR se efectuó en el rango de longitud de onda de 450 a 4 000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} en atmósfera de aire. Los espectros se obtuvieron en el espectrofotómetro marca PERKIN ELMER modelo Spectrum One. Este análisis se realizó por medio de dos técnicas:

- Transmitancia

➤ Reflectancia total atenuada horizontal (HATR)

Para el análisis por transmitancia se colocó la probeta en una porta muestras, que permitió el paso del láser a través de su centro. Este método permite un análisis profundo del polímero. Mientras que la espectroscopía por HATR permitió un análisis superficial del film plástico. Para este ensayo primero se colocó la superficie irradiada de la probeta en contacto con el cristal plano de ZnSe.

Para realizar los análisis por FTIR, primero se obtuvo una línea base en el equipo, y después se corrieron 36 barridos de cada probeta. Una vez obtenido un espectro sin ruido se procedió a suavizar, linealizar y cambiar el eje de transmitancia al de absorbancia. El software del equipo Spectrum v3.02 permitió señalar los picos representativos del PEAD y el pico de carbonilos en los espectros obtenidos por HATR. De igual manera, el software permitió determinar el área total y corregida del pico de carbonilo y del pico de referencia en los espectros obtenidos por transmitancia.

2.1.1.3 Análisis térmico

El análisis térmico se realizó para obtener la temperatura y la entalpía de fusión de las bolsas. Este ensayo se realizó a las muestras sin tratamiento y después a las probetas sometidas a cada tratamiento. El análisis de calorimetría diferencial de barrido se realizó en el equipo marca NETZSCH modelo DSC 204 F1 Phoenix. La muestra de la bolsa se pesó y se colocó en un pan de aluminio. El ensayo se realizó con un flujo de nitrógeno de 250 ml/min. La velocidad de calentamiento fue 10 °C/min. Para este análisis se tomaron dos muestras de cada tratamiento en cada periodo de evaluación.

El primer barrido se realizó para borrar la historia térmica. Después se realizó un segundo barrido para determinar las características del material. Los pasos térmicos realizados son los siguientes:

1. Calentamiento dinámico: desde 20 °C hasta 180 °C en 16 minutos
2. Paso isotérmico: se mantuvo a 180 °C por 10 minutos
3. Enfriamiento dinámico: desde 180 °C hasta 20 °C en 16 minutos
4. Calentamiento dinámico: desde 20 °C hasta 180 °C en 16 minutos
5. Enfriamiento dinámico: desde 180 °C hasta temperatura ambiente

Las mediciones por calorimetría diferencial de barrido se realizaron con una réplica de cada combinación de tratamientos. Cada probeta se compactó para facilitar colocarla dentro del pan de aluminio, después se lo selló. Las muestras se pesaron en una balanza de marca Shimadzu modelo AEL-40SM, con una capacidad de 42 g y una precisión de 0,01 mg.

La temperatura y entalpía de fusión se obtuvieron bajo la norma ASTM D3418: Método estándar de ensayo para temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por calorimetría diferencial de barrido. Estos parámetros se determinaron a partir de la tercera curva del termograma mediante el software Proteus Analysis (ASTM D3418, 2012, pp. 2–6).

La entalpía calculada se relacionó con la entalpía del PEAD totalmente cristalino para obtener el porcentaje de cristalización inicial de las muestras a irradiar. El cálculo se repitió para cada tratamiento con el objetivo de determinar la variación del porcentaje de cristalización (Ehrenstein et al., 2012, pp. 14–15).

2.1.2 IRRADIACIÓN DE PROBETAS DE BOLSAS PLÁSTICAS

Las instalaciones utilizadas para la irradiación de las probetas fueron:

- Irradiador gamma panorámico categoría IV con fuente de Co-60 (actividad 1 701,6 Ci)
- Irradiador de haz de electrones ELU.6U (potencia 5 a 10 MeV)

Los sistemas de radiación aplicados difieren en la velocidad a la que un material

absorbe energía por unidad de masa, es decir la velocidad con que los átomos del polímero fueron irradiados en cada instalación y el tipo de radiación que emite cada sistema. La fuente de Co-60 emite una tasa de dosis de radiación gamma de 0,28 kGy/h y el acelerador de electrones alcanza una tasa de dosis de radiación beta de 936 kGy/h. Las probetas se irradiaron con dosis de 5 kGy y 10 kGy en los dos sistemas de radiación (Ferreto et al., 2012, pp. 958–961). Los tratamientos se realizaron en condiciones ambientales en contacto con aire.

2.1.2.1 Irradiación en fuente de Co-60

El irradiador de Co-60 de la Escuela Politécnica Nacional es un sistema de radiación categoría IV con almacenaje húmedo como se presenta en la Figura 2.1.

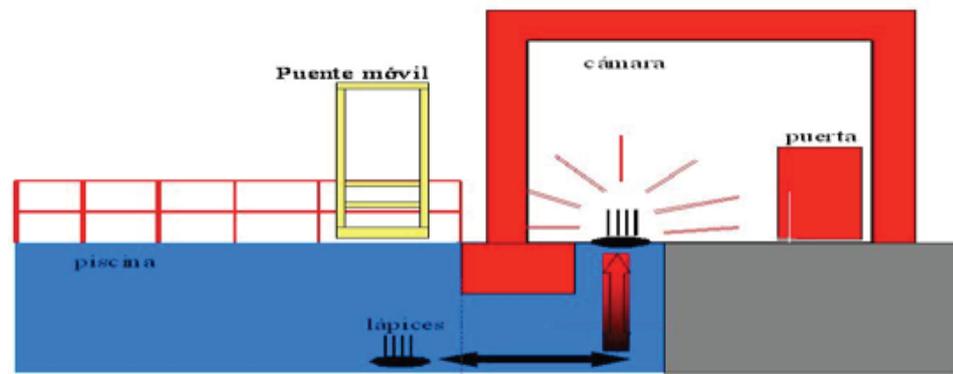


Figura 2.1 Esquema de las instalaciones de la Fuente de Co-60 de la EPN
(Alcérreca, 2011, p. 9)

Esta instalación comprende la pila de Co-60 que permanece dentro de una piscina con agua tratada, la cual funciona como blindaje para la radiación. La instalación posee un bunker, en donde ingresa la pila de Co-60 para irradiar a distintos tipos de materiales. Este bunker posee paredes y un sistema de sellado de hormigón de 1,5 m de espesor para evitar accidentes por radiación. La fuente de Co-60 tiene una capacidad instalada de diseño de 150 000 Ci y una actividad actual de 1 700 Ci (Alcérreca, 2011, p. 9).

Las probetas, antes de ser irradiadas, se colocaron verticalmente en soportes de madera una a continuación de otra. Los soportes con las probetas se colocaron con ayuda de adhesivo dentro de la fuente de Co-60. Se ubicaron a 25 cm del centro de la pila de Co-60 en el perímetro de la segunda circunferencia como se muestra en la Figura 2.2-(a). En la Figura 2.2-(b) se observa la pila de Co-60 y la distribución de las probetas de bolsas plásticas.

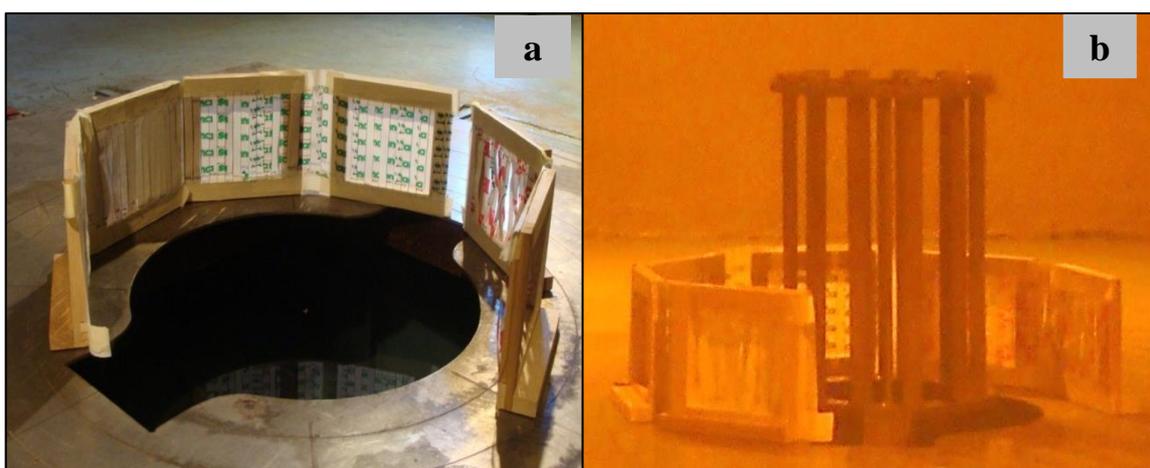


Figura 2.2 Ubicación de probetas dentro de la instalación de la fuente de Co-60 (a) Pila sumergida (b) Pila emergida

La hora para el cálculo del tiempo del ensayo se registró en el instante en que la pila salió de la piscina, la dosis requerida es función de este parámetro. La Tabla 2.1 presenta a continuación fechas, dosis de radiación y el tiempo que las probetas estuvieron expuestas a la pila de Co-60.

Tabla 2.1 Detalle de tiempos de exposición de probetas en fuente de Co-60

Fecha	Dosis de radiación (kGy)	Tiempo dentro de instalación (h)
19/08/2014	5	23,74
24/09/2014	10,7	50
21/01/2015	5	24
02/02/2015	5	24,5
09/02/2015	10	48,5
16/02/2015	10	49

Las probetas se sometieron a radiación gamma durante 25 h para obtener la dosis de 5 kGy y 50 h para obtener la dosis de 10 kGy (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 3).

2.1.2.2 Irradiación en acelerador de electrones

El acelerador de electrones de la EPN es un acelerador lineal tipo ELU.6U de configuración vertical con un rango de energía de 5 a 10 MeV de fabricación soviética. La irradiación en este sistema se realiza a través de un sistema de bandas transportadoras, para la instalación del equipo se añadió un magnetrón que cambia la dirección de emisión del haz de electrones a horizontal (Alcérreca, 2011, p. 9).

Esta instalación posee cajas contenedoras de 50 x 40 x 25 cm³ que se colocan sobre una banda transportadora, las cuales ingresan al acelerador en forma perpendicular al haz de electrones como se presenta en la Figura 2.3-(a). Las probetas se colocaron sobre los soportes de madera utilizados en la fuente de Co-60 para mantenerlas perpendiculares y fijas en las cajas contenedoras, como se indica en la Figura 2.3-(b).

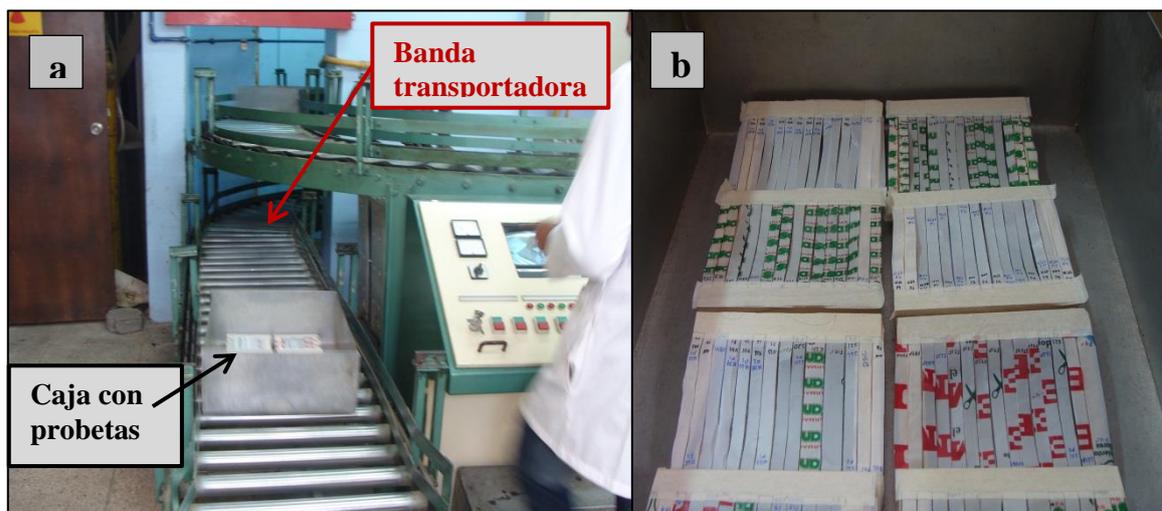


Figura 2.3 (a) Ingreso de probetas en acelerador de electrones (b) Disposición de probetas en caja contenedora

Las dosis de 5 y 10 kGy se alcanzaron al modificar el tiempo en que las muestras estuvieron en contacto con el haz de electrones, lo que se consiguió al variar la velocidad de la banda transportadora. La caja atravesó el haz de electrones en veinte segundos para obtener una dosis de 10 kGy.

2.2 EVALUACIÓN DEL NIVEL DE DEGRADACIÓN ABIÓTICA DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE SOMETIDAS AL TRATAMIENTO DE RADIACIÓN IONIZANTE Y DEGRADACIÓN TÉRMICA EN ESTUFA

Las probetas sometidas previamente a los tratamientos de radiación ionizante se colocaron en la estufa marca Ecocell modelo 111 sin ventilación forzada a 63 °C durante 250, 500, 750 y 1 000 h de exposición. La degradación abiótica térmica se realizó bajo la norma ASTM D6954: Guía estándar de exposición y ensayo de plásticos para degradación ambiental por combinación de oxidación y biodegradación (ASTM D6954-04, 2013, p. 4; Quiroz et al., 2009, pp. 180–185).

Las probetas se colocaron en las rejillas de la estufa como se indica en la Figura 2.4. Los soportes con las probetas se rotaron, en sentido horario, diariamente para una degradación uniforme. Las probetas se retiraron de la estufa de la siguiente manera:

- Cinco probetas de cada tipo de bolsas cada periodo de 250 h para la evaluación de las propiedades mecánicas.
- Una probeta de cada tipo de bolsa cada periodo de 250 h para calorimetría diferencial de barrido.
- Una probeta se mantuvo constante durante todo el ensayo por cada tipo de bolsa para el análisis de la variación de su espectro infrarrojo cada 250 h. Se obtuvo su espectro y se volvió a ingresar a la estufa.

Los ensayos de propiedades mecánicas, espectroscopía por infrarrojo y

calorimetría diferencial de barrido se realizaron según la metodología de la caracterización inicial como se menciona en el apartado 2.1 (Ferreto et al., 2012; Murray et al., 2012, pp. 962–966).

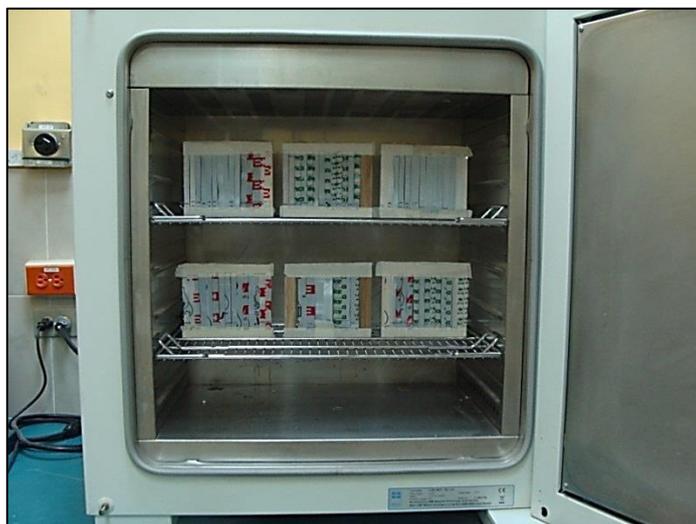


Figura 2.4 Disposición de probetas de bolsas plásticas para degradación abiótica térmica en estufa Ecocell

2.3 EVALUACIÓN DEL NIVEL DE DEGRADACIÓN ABIÓTICA DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTES SOMETIDAS AL TRATAMIENTO DE RADIACIÓN IONIZANTE Y DEGRADACIÓN ACELERADA EN CÁMARA DE XENÓN

El tratamiento que combinó radiación ionizante y degradación acelerada en cámara de xenón se realizó a otro grupo de probetas de bolsas con aditivo y sin aditivo. Primero se repitió el proceso de irradiación según la sección 2.2.1 “Irradiación de probetas de bolsas plásticas”. Inmediatamente, las muestras irradiadas a cada dosis (5 y 10 kGy) se sometieron a degradación por acción de radiación ultravioleta según la norma ASTM D5071-06 (2013): Práctica estándar para la exposición de plásticos fotodegradables en aparatos de arco de xenón.

La degradación se realizó en una cámara de degradación acelerada de arco de xenón marca Q-SUN modelo Xe-1-S con el ciclo de exposición a luz continua. Las

probetas se colocaron en soportes fijos como se indica en la Figura 2.5. Las condiciones en la cámara de arco de xenón fueron (ASTM D5071, 2013, p. 3):

- Temperatura: 63 °C
- Irradiancia: 0,35 W/(m².nm)
- Longitud de onda: 340 nm



Figura 2.5 Disposición de probetas de bolsas plásticas para degradación en cámara de Xe

Las probetas se retiraron de la cámara de Xe de la siguiente manera:

- Cinco probetas por tipo de bolsas cada 24 h para la evaluación de las propiedades mecánicas.
- Una probeta por tipo de bolsa cada 250 h para calorimetría diferencial de barrido.
- Se obtuvo el espectro de una probeta por tipo de bolsa para el análisis de la variación de su espectro infrarrojo cada 250 h. Las cuales se mantuvieron constantes durante todo el experimento y se volvieron a ingresar a la cámara de Xe después de cada análisis.

2.4 ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE LAS DOSIS ABSORBIDAS Y LOS SISTEMAS DE RADIACIÓN APLICADOS RESPECTO AL NIVEL DE DEGRADACIÓN DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE

El análisis de la relación entre los tratamientos aplicados respecto al nivel de degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante se realizó en función de las siguientes variables de respuesta: punto de fragilidad, índice de carbonilo y porcentaje de cristalización. Los resultados obtenidos a las 120 h para el punto de fragilidad y a las 1 000 h para el índice de carbonilo y el porcentaje de cristalización fueron tratados con el programa el programa STATGRAPHICS Centurion XV.I en función del diseño experimental 2⁴.

- **Punto de fragilidad**

El punto de fragilidad del material se calculó al relacionar la elongación final de las probetas respecto a su longitud inicial antes del ensayo, conocido como el porcentaje de elongación a la rotura. Su cálculo se indica en la ecuación 2.1. El nivel de degradación abiótica del material se determinó con base en la norma ASTM D3826: Práctica estándar para determinar el punto final de degradación de polietileno y polipropileno por medio de pruebas de tensión, en la que indica que un material está degradado al llegar a su punto de fragilidad cuando su porcentaje de elongación a la rotura es igual o menor al 5% (ASTM D3826, 2009, p. 3).

$$Pto\ fragilidad = \frac{elongación\ a\ la\ rotura}{longitud\ inicial} \times 100 \quad [2.1]$$

- **Índice de carbonilo**

La fórmula para determinar el valor del índice de carbonilo relacionó el área de la

región de los carbonilos desde 1 800 a 1 600 cm^{-1} respecto al área de un pico de referencia a 2 096 a 1 978 cm^{-1} , que corresponde a un pico en el espectro que se mantiene constante pese a la degradación del polímero, como se indica en la ecuación 2.2. Para el análisis cuantitativo se obtuvieron los espectros de infrarrojo por transmitancia como se describió anteriormente en el numeral 2.1.2 (Moez et al., 2012; Roy, Surekha, Rajagopal, Chatterjee, y Choudhary, 2007, p. 1153)

$$I_{CO} = \frac{\text{Área entre } 1800 \text{ a } 1600 \text{ cm}^{-1}}{\text{Área entre } 2096 \text{ a } 1978 \text{ cm}^{-1}} \quad [2.2]$$

- **Porcentaje de cristalización**

La entalpía obtenida a partir de la curva de calentamiento se relacionó con la entalpía del polietileno totalmente cristalino para obtener el porcentaje de cristalización, como se indica en la ecuación 2.3. Los porcentajes de cristalización final se compararon respecto a las muestras iniciales y se evaluó el cambio en el material en función de esta propiedad (Ehrenstein et al., 2012, pp. 14–15).

$$\% \text{cristalización} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%cr}} \times 100 \quad [2.3]$$

Donde:

$$\Delta H_{100\%cr} = 293 \frac{J}{g}$$

Evaluación del efecto de la radiación ionizante en la degradación de bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante respecto a trabajos previos

El documento científico “Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables” realizado por Quiroz et al. (2009) permitió realizar una comparación con los resultados obtenidos por el presente trabajo para determinar

la afectación de la radiación ionizante en el proceso de degradación de bolsas plásticas con aditivos pro-oxidantes.

Los datos que se obtuvieron del mejor tratamiento se presentaron en el mismo formato de la investigación de Quiroz et al. (2009), para lo cual se calculó los cambios porcentuales de las propiedades mecánicas y el incremento en el índice de carbonilo y el descenso en la temperatura de fusión.

2.5 DISEÑO DEL PROCESO PARA LA DEGRADACIÓN DE BOLSAS PLÁSTICAS POR RADIACIÓN IONIZANTE

La evaluación de los resultados obtenidos de las pruebas de laboratorio y el análisis que se presentará a continuación en el apartado 3.4 permitió determinar las operaciones unitarias y condiciones de operación necesarias para el diseño del proceso para la degradación de bolsas plásticas por radiación ionizante. El diseño se separó en tres etapas: lavado, irradiación y degradación.

Se realizó el diagrama de bloques del proceso (BFD) con base en el tratamiento que se determinó como la mejor opción tecnológica y las operaciones unitarias necesarias. Se esquematizó las corrientes y equipos del proceso en un diagrama de procesos (PFD), en el que se incluyó el balance de masa para el procesamiento de 6 000 kg por día de bolsas plásticas.

2.6 ANÁLISIS DEL PERFIL ECONÓMICO DEL PROCESO

El análisis del costo preliminar del proceso se realizó en función del costo de recolección, separación, irradiación y degradación de las bolsas plásticas. Además, se incluyó los costos de transporte y personal para el proceso.

Los costos de irradiación se calcularon con el precio que el Laboratorio de

Acelerador de Electrones de la Escuela Politécnica Nacional cobra por caja y dosis a irradiar. El cálculo de los costos de separación y degradación se realizó a partir de los precios en el mercado de los equipos necesarios representados en el PFD, para las capacidades determinadas en el balance de masa.

Los costos de transporte y mano de obra se calcularon en función del personal necesario y el costo de combustible necesario para el transporte de las bolsas desde la estación de transferencia de Zámboza hasta la Escuela Politécnica Nacional.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE BOLSAS CON Y SIN ADITIVO PRO-OXIDANTE

3.1.1 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SIN IRRADIAR

3.1.1.1 Propiedades mecánicas

La caracterización inicial de las bolsas plásticas se realizó con la identificación de sus propiedades mecánicas, obtenidas a partir de probetas de cada tipo de bolsa. En la Tabla 3.1 se presentan los valores promedios registrados para el porcentaje de elongación y el esfuerzo a la rotura, además de su respectiva desviación estándar y donde n indica que se utilizaron cinco probetas para cada medición.

Tabla 3.1 Valores iniciales de las propiedades mecánicas de bolsas plásticas

	%Elongación a la rotura	Esfuerzo a la rotura (MPa)
	$\bar{x} \pm \sigma$	$\bar{x} \pm \sigma$
Supermaxi (A1)	323,24 ± 11,87	69,99 ± 8,70
Paraíso (A2)	350,28 ± 26,69	66,14 ± 3,50
Sin Aditivo (N1)	286,62 ± 24,79	53,65 ± 8,03

$n = 5$

Los datos de porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sin ningún tratamiento se utilizan como dato inicial para la posterior determinación del punto de fragilidad final de las probetas degradadas, como se indica en el apartado 2.4.1.

3.1.1.2 Espectroscopía de infrarrojo FTIR

El espectro infrarrojo del polietileno está formado por los picos representativos a

2 919, 1 472, 1 462, 1 378 y 730 cm^{-1} . El software del espectrofotómetro SPECTRUM ONE permitió comparar los espectros de las bolsas sin tratamiento respecto a un espectro del polietileno comercial (Silverstein et al., 2014, p. 85). La Figura 3.1 presenta los espectros infrarrojos de la bolsa A1, A2 y N1 comparados con el espectro del polietileno obtenido de la base de datos del espectrofotómetro SPECTRUM ONE. Los tres espectros muestran los mismos picos representativos del polietileno sin presentar otros grupos ajenos a su estructura, como se muestra en el cuadro ampliado en la Figura 3.1.

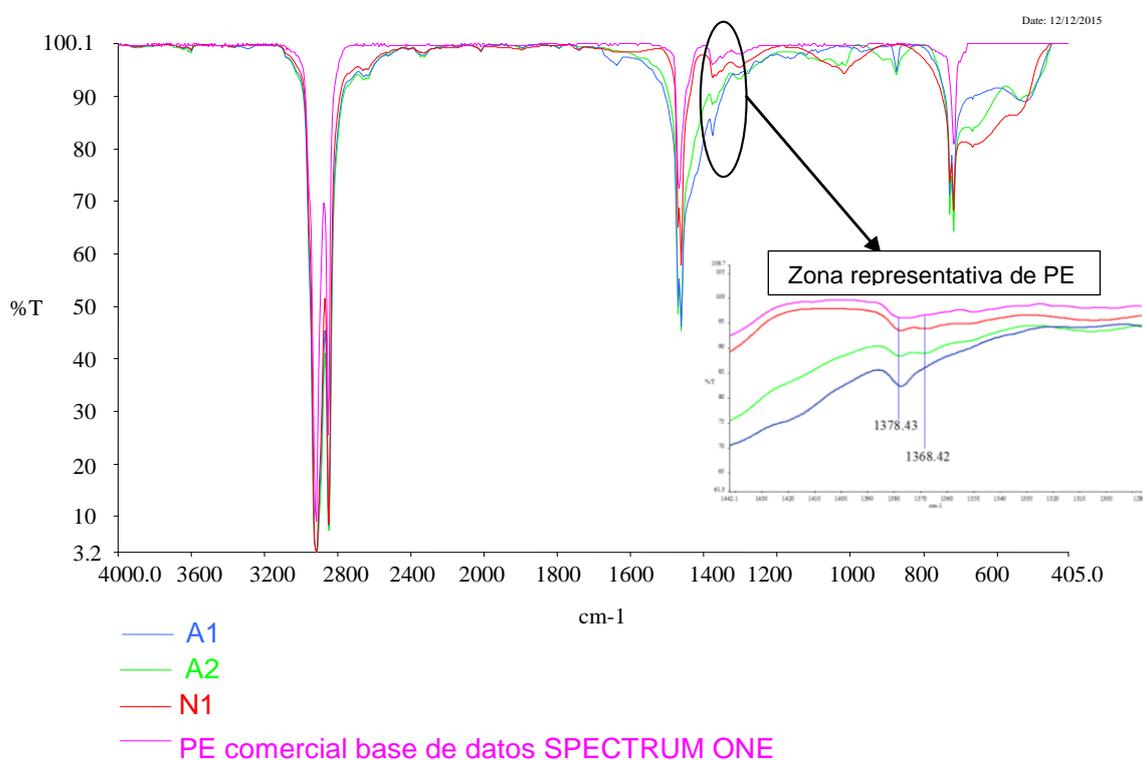


Figura 3.1 Espectros infrarrojos de bolsas A1, A2, N1 respecto al espectro de polietileno obtenido de la base de datos SPECTRUM ONE

Las bolsas A1 y A2 presentan leves elevaciones en el área de los grupos carbonilos, en la región de los 1 800 a 1 600 cm^{-1} , los cuales pueden atribuirse a residuos de los procesos de fabricación. Además se observa un incremento en el área de los picos a 1 456 cm^{-1} por la presencia de carbonatos y a 700 cm^{-1} por óxidos de titanio, los cuales son cargas que se añaden a las bolsas como relleno y refuerzo del polietileno, además les confiere un color blanco (Tolinski, 2015, p. 10).

3.1.1.3 Análisis térmico

La Tabla 3.2 indica los valores de la temperatura y entalpía de fusión obtenidas por calorimetría diferencial de barrido. Además, se tabularon los datos del porcentaje de cristalización que se obtuvieron al relacionar la entalpía de cada muestra respecto a la entalpía del polietileno totalmente cristalino (293 J/g) (Ehrenstein et al., 2012, p. 15).

Tabla 3.2 Propiedades térmicas iniciales de bolsas plásticas

	Temperatura de fusión (°C)	Entalpía de fusión (J/g)	Porcentaje de cristalización %
PEAD*	125-132	158-221	55-77%
A1	137,8	113,7	38,8%
A2	133,0	143,7	49,0%
N1	131,7	135,3	46,2%

* (Peacock, 2000, p. 16)

Los valores de entalpía experimentales difieren de los valores bibliográficos debido a que la determinación de la entalpía de fusión por medio de DSC es sensible a diferentes factores. Por ejemplo, la medición será mejor si la muestra está totalmente en contacto con la base del pan contenedor. Otro factor es el cambio de temperatura desigual de la muestra, lo cual puede causar variaciones en las mediciones del cambio de energía requerida para la fusión del material. Por otro lado, la pureza de las muestras pudieron afectar las mediciones, puesto que los valores de bibliografía son obtenidos a partir de muestras de PEAD de alta pureza; sin embargo, las muestras de las bolsas analizadas presentan cargas como pigmentos de los sellos impresos y además carbonato de calcio, óxido de titanio que son aditivos comunes usados como relleno y refuerzo. (Ehrenstein et al., 2012, pp. 14–15; Tolinski, 2015, p. 10).

Al final, la caracterización térmica permitió determinar las propiedades iniciales de las bolsas A1, A2 y N1 para luego conocer los cambios que producirán los tratamientos en la estructura semicristalina del material de las bolsas.

3.1.1.4 Determinación del tipo de polietileno de bolsas con y sin aditivo

Los análisis de las propiedades mecánicas, la espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico permitieron determinar que el material de elaboración de las bolsas analizadas es polietileno (PE). La discusión realizada en el punto 3.1.2 evidenció una alta la presencia de grupos metilo en la bolsa A1 respecto a las bolsas A2 y N1. No obstante, el análisis térmico permite concluir que los tres tipos de bolsas son de polietileno de alta densidad (PEAD), ya que la temperatura de fusión del material entre 131 a 137 °C está en el rango de temperatura del PEAD.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DESPUES DE SER IRRADIADAS

Las probetas sometidas a irradiación en la fuente de Co-60 y en el acelerador de electrones a las dosis de 5 y 10 kGy no presentaron cambios físicos visibles al final de cada exposición. Por este motivo, se realizó pruebas mecánicas para determinar cambios en sus estructuras provocados por la incidencia de la radiación ionizante.

Los resultados del porcentaje de elongación obtenidos de las probetas en el ensayo de tracción con el tratamiento previo de irradiación en la fuente de Co-60 y acelerador de electrones respectivamente se presentan en la Figuras 3.2. Los datos recolectados para la elaboración de todas las figuras relativas a las propiedades mecánicas se presentan en el Anexo I.

La Figura 3.2 permite observar que el porcentaje de elongación a la rotura de las probetas incrementó en los tres tipos de bolsas sometidas a radiación en la fuente de Co-60 a las dos dosis estudiadas, mientras la irradiación del acelerador de electrones provocó la caída en el porcentaje de elongación de la bolsa A1; sin embargo, la desviación estándar de este grupo de probetas nos indica que existió mucha dispersión en las mediciones. La bolsa N1 tuvo el mayor incremento en esta propiedad en tres de los cuatro tratamientos respecto a las bolsas con aditivo pro-oxidante, contrario a lo esperado según Ferreto et al. (2012), cuyo estudio

indica que el porcentaje de elongación de PE sin aditivo pro-oxidante a la rotura a 5 y 10 kGy disminuye al ser irradiados con radiación gamma (p. 961).

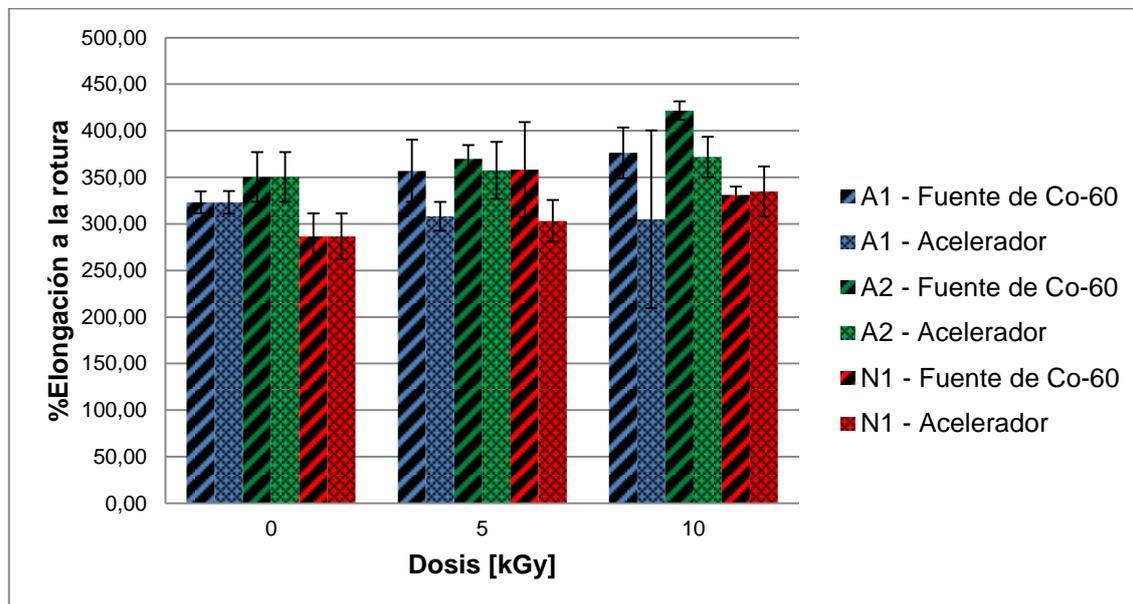


Figura 3.2 Variaciones en el porcentaje de elongación a la rotura de las bolsas A1, A2, N1 con los dos tratamientos de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones

La Figura 3.3 presenta las variaciones en el esfuerzo a la rotura de los tres tipos de bolsas A1, A2 y N1 con los dos tratamientos de radiación.

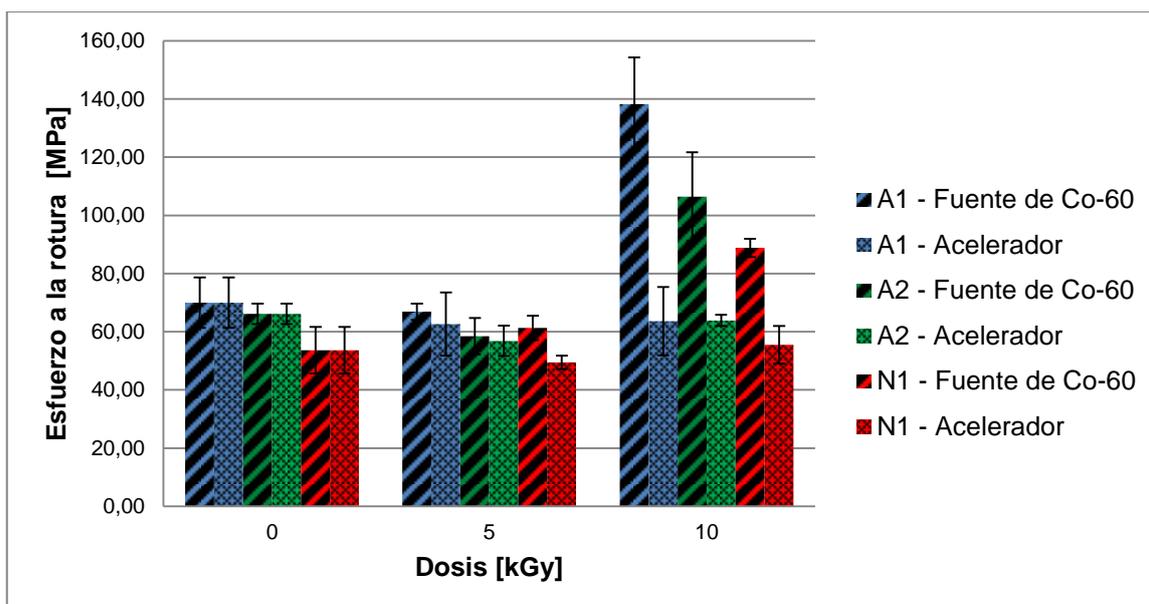


Figura 3.3 Variaciones en el esfuerzo a la rotura de las bolsas A1, A2, N1 con los dos tratamientos de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones

Los valores del esfuerzo a la rotura descendieron en la mayoría de los tratamientos aplicados a las bolsas con aditivo A1 y A2 (3 de 4 tratamientos), como se observa en las barras azules y verdes de la Figura 3.3. La bolsa sin aditivo N1 presenta un comportamiento diferente en los tratamientos en la fuente de Co-60 a la dosis de 5 kGy y en el acelerador de electrones a 10 kGy pues aumenta los valores (3 de 4) de esta propiedad.

Los datos presentados en la Tabla 3.3 indican las variaciones en las propiedades mecánicas medidas respecto a las propiedades de probetas sin tratamiento. Los valores positivos indican un aumento en el porcentaje de elongación y el esfuerzo a la rotura y los valores negativos indican su descenso.

Tabla 3.3 Variación en el porcentaje de elongación de las probetas en función del sistema de radiación aplicado respecto a los valores iniciales

Sistema de radiación	Dosis (kGy)	Variación del %elongación a la rotura			Variación del esfuerzo a la rotura (MPa)		
		A1	A2	N1	A1	A2	N1
Fuente de Co-60	5	10,5%	5,6%	25,0%	-4,4%	-11,6%	14,3%
	10	16,4%	20,4%	15,5%	97,5%	60,9%	65,5%
Acelerador de electrones	5	-4,6%	2,1%	5,8%	-10,4%	-14,0%	-7,8%
	10	-5,6%	6,2%	16,8%	-9,1%	-3,4%	3,4%

El aumento de la elongación pudo ser inducida por el estiramiento de las cadenas debido a la energía entregada por la radiación. Las zonas cristalinas del polímero pudieron desenredarse por la oxidación de la cadena, permitiendo más movilidad a las moléculas y, por ende, su estiramiento (Craig et al., 2005, pp. 510–512; Ferreto et al., 2012, p. 960).

Las probetas sometidas a radiación en la fuente de Co-60 a 10 kGy tuvieron un comportamiento diferente puesto que para lograr dicha dosis, las probetas tuvieron que permanecer dentro de la cámara durante 48 horas a una tasa baja de radiación (0,28 kGy/h). El prolongado tiempo de exposición pudo ocasionar que los enlaces ionizados y las escisiones tuvieron tiempo para reorganizarse y permitieron que la reticulación en la molécula prevalezca sobre la rotura de las

cadenas. El incremento en el esfuerzo a la rotura presentado en la Tabla 3.3 puede ser resultado del entrecruzamiento de las cadenas del PEAD, al igual que el aumento del porcentaje de elongación a la rotura. Resultados que coinciden con el estudio de (Bardi, Kodama, Giovedi, Rosa, & Machado, 2009, pp. 5–6), en el cual la dosis más alta provocó un incremento en el esfuerzo a la rotura en dos de sus tres tipos de combinaciones de PEBD con aditivos pro-degradantes.

El descenso en las propiedades mecánicas indican que las moléculas de las bolsas con aditivo pro-oxidante sometidas a radiación empezaron a separarse como consecuencia de la energía entregada a través de la radiación ionizante. Además, la diferencia entre el comportamiento de las bolsas con pro-oxidante y los blancos indica la presencia del aditivo, el cual facilita la oxidación de las moléculas del polímero. Las altas energías entregadas a los átomos provocan el movimiento de estos y algunos pueden romper su enlace covalente separándose momentáneamente. Los grupos iniciadores, el aditivo pro-oxidante y los átomos excitados provocan la oxidación de la cadena (Reddy et al., 2008, p. 31).

La irradiación de las bolsas A1, A2 y N1 provocó un incremento en el índice de carbonilo que se presenta en la Tabla 3.4 como evidencia del aumento de los grupos carbonilo en las estructuras moleculares.

Tabla 3.4 Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 después de ser irradiadas

Tiempo Tipo de radiación		Índice de carbonilo					
		A1		A2		N1	
		Blanco	0 h	Blanco	0 h	Blanco	0 h
Fuente de Co-60 5 kGy		1,7958	2,0346	1,7058	1,7614	1,6717	1,6816
Fuente de Co-60 10 kGy		1,7538	1,7752	1,7324	1,7695	1,6458	1,6857
Acelerador 5 kGy		1,7920	1,8053	1,7389	1,7261	1,7702	1,6834
Acelerador 10 kGy		1,7882	1,7823	1,7669	1,7648	1,6685	1,7057

El incremento en los tres tipos de bolsas se alcanzó con la radiación de la fuente de Co-60 a la dosis de 5 y 10 kGy; sin embargo, el acelerador de electrones provocó la formación de grupos carbonilo en menor grado. El descenso en el

índice de carbonilo en la bolsa A2 y N1 en acelerador de electrones con la dosis de 5 kGy y las bolsas A1 y A2 con la dosis de 10 kGy comparado con los datos obtenidos en las propiedades mecánicas indica que existió un cambio en las moléculas del PEAD. Se debe tener en cuenta que los grupos carbonilo son el último producto de las reacciones de degradación e ionización.

Los resultados aleatorios pueden ser consecuencia de que la radiación pudo formar grupos hidroxilo; sin embargo, no los suficientes para iniciar las reacciones de formación de grupos carbonilo. Otra explicación puede ser que los grupos carbonilo se formaron en áreas cercanas promoviendo la reticulación y la formación de otros grupos que no se analizaron en el espectro. Por ejemplo se pudieron producir insaturaciones en el rango de 900 a 1 000 cm^{-1} , como grupos vinileno (Makuuchi y Cheng, 2012, p. 209).

La Tabla 3.5 presenta las temperaturas de fusión de las bolsas A1, A2 y N1 antes y después de ser sometidas a radiación ionizante en los dos sistemas (Fuente de Co-60 y acelerador de electrones) y a las dos dosis establecidas (5 y 10 kGy). La radiación ionizante produjo un descenso en la temperatura de fusión de las probetas obtenidas de la bolsa A1, pero en la bolsa A2 se presentó un descenso sólo con la dosis de 10 kGy en la fuente de Co-60 y la bolsa N1 con la dosis de 5 y 10 kGy en el mismo sistema de radiación, como se indica en la Tabla 3.5. Para los otros tratamientos aplicados en las bolsas A2 y N1 se registró un aumento en la temperatura de fusión.

Tabla 3.5 Temperatura de fusión de las bolsas A1, A2 y N1 después de ser irradiadas

Tiempo Tipo de radiación		Temperatura de fusión (°C)					
		A1		A2		N1	
		Blanco	0 h	Blanco	0 h	Blanco	0 h
Fuente de Co-60 5 kGy		137,8	134,3 ± 0,3	133,0	134,6 ± 0,1	131,7	130,6 ± 0,3
Fuente de Co-60 10 kGy		137,8	131,4 ± 1,0	133,0	132,2 ± 1,5	131,7	130,6 ± 0,5
Acelerador 5 kGy		137,8	134,8 ± 0,3	133,0	134,7 ± 0,3	131,7	133,6 ± 0,3
Acelerador 10 kGy		137,8	135,1 ± 0,3	133,0	134,5 ± 0,3	131,7	133,4 ± 0,3

La temperatura de fusión depende de la densidad y la cantidad de entrecruzamientos que presentan las poliolefinas (Bardi et al., 2009, pp. 6–7). Por este motivo, el incremento registrado en las bolsas A2 y N1 denota un entrecruzamiento de las moléculas, mientras los descensos en la temperatura de fusión (en su mayoría en la bolsa A1) son evidencia de la rotura de las cadenas en las moléculas.

3.2 EVALUACIÓN DEL NIVEL DE DEGRADACIÓN ABIÓTICA DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE SOMETIDAS AL TRATAMIENTO DE RADIACIÓN IONIZANTE Y DEGRADACIÓN TÉRMICA EN ESTUFA

3.2.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

La Figura 3.4 presenta la variación de la elongación a la rotura de probetas sometidas primero a radiación ionizante en fuente de Co-60 a 5 kGy y después al tratamiento térmico a 63 °C en estufa sin convección.

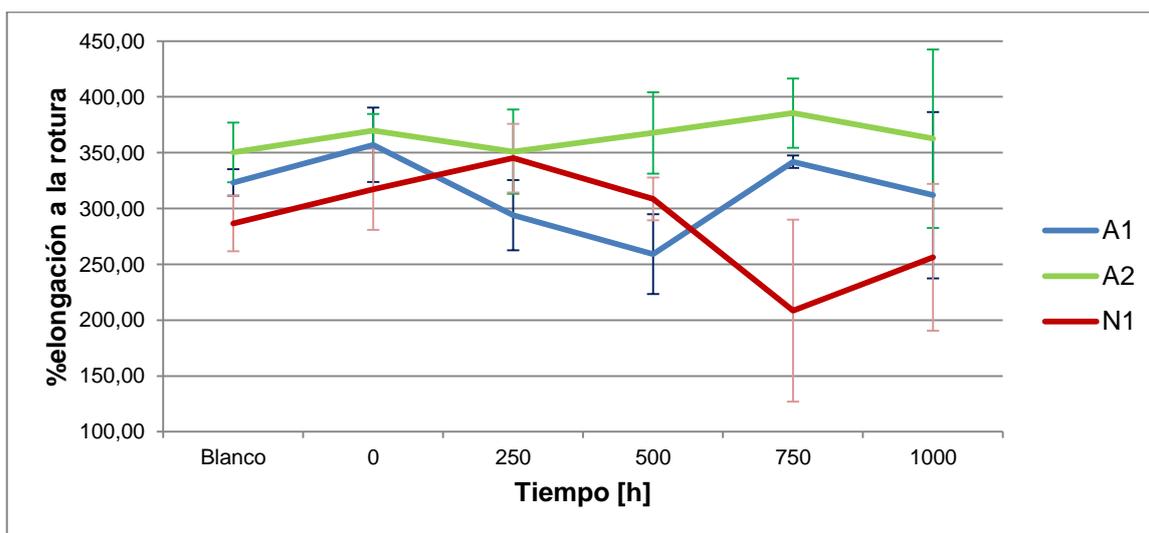


Figura 3.4 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica

Los datos presentados en la Figura 3.4 indican que el porcentaje de elongación a

la rotura tiende al descenso en la bolsa A1 con aditivo y la bolsa N1 sin aditivo en un 3,5% y 10,6% respectivamente, mientras que la bolsa A2 presentó un incremento del 3,5% a las 1 000 h de ensayo.

En la Figura 3.5 se observa que el incremento en la dosis de radiación a 10 kGy provocó que las bolsas con aditivo A1 y A2 presentaran un descenso del 12,9% y 10,3%, respectivamente, mientras que la bolsa sin aditivo N1 tuvo un incremento del 12,5% en el porcentaje de elongación a la rotura al final del ensayo de 1 000 h; el ejemplo de cálculo se presenta en el Anexo I. Sin embargo, las variaciones son muy leves respecto a los incrementos que se presentarán adelante en la sección 3.3.1, en el que se presentará los resultados de la degradación en cámara de Xe.

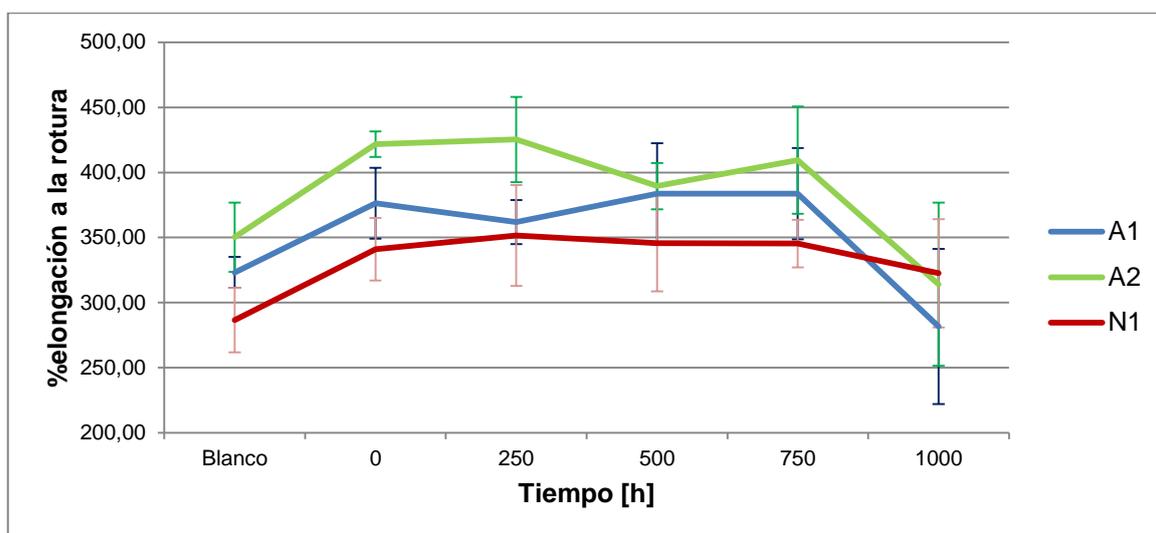


Figura 3.5 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica

La variación de los valores de elongación a la rotura de las probetas incrementa y desciende alternadamente en cada periodo debido a que el polietileno es una macromolécula cuya degradación se divide en dos procesos: la oxidación y la reticulación, como se explicó en el capítulo 1.2 y concordando con el trabajo previo realizado por Sinche (2012) en uno de los tipos de bolsas analizadas en su estudio de bolsas oxo-biodegradables. El estudio mencionado y la presente investigación coinciden en una variación aleatoria de las propiedades del

polietileno (Sadighzadeh, Azimzadeh, Ramazani, Ghoranneviss, y Salar, 2015, pp. 1–2; Sinche, 2012, p. 112)

La Figura 3.6 y Figura 3.7 presentan los resultados obtenidos para la combinación de acelerador de electrones y degradación térmica a 63 °C. La primera gráfica muestra las variaciones producidas a 5 kGy y la segunda gráfica a 10 kGy.

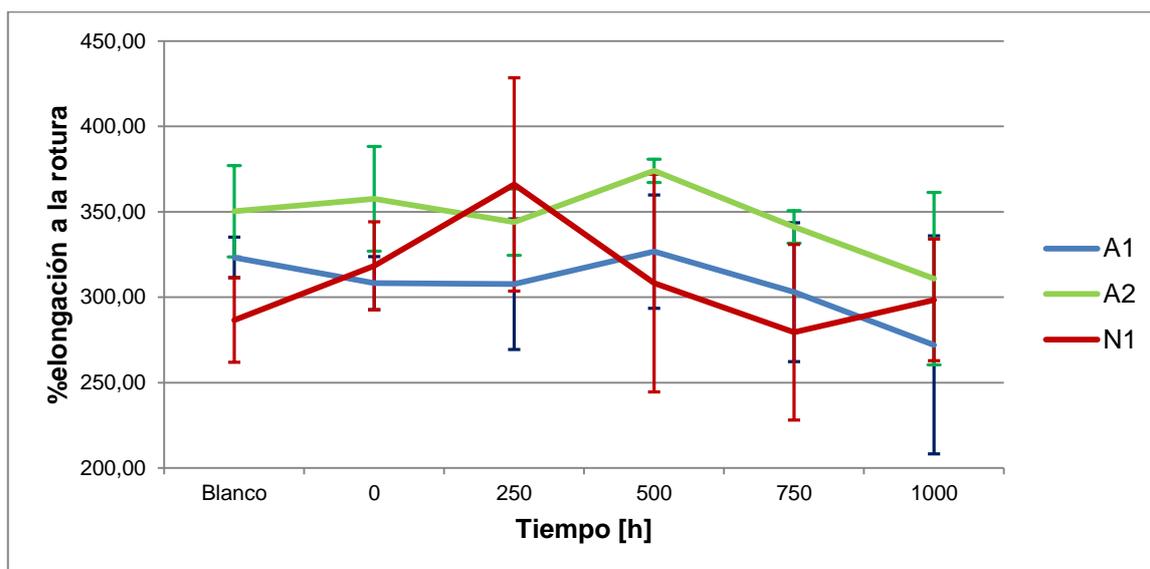


Figura 3.6 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica

La variación en el comportamiento de las bolsas con y sin aditivo es evidente a las 250 h en la Figura 3.6, ya que la bolsa sin aditivo tuvo un incremento en su porcentaje de elongación desde 318,38% hasta 366,04% (47,66%). Sin embargo, a las 1 000 h de exposición térmica se observa que la bolsa A1 tuvo un decaimiento del 15,8% y la A2 del 11,3%, mientras la bolsa N1 presentó un incremento del 4,1%.

La Figura 3.7 presenta un comportamiento diferente de la bolsa A1 a la dosis de 10 kGy en acelerador de electrones y degradación térmica respecto a la Figura 3.6, ya que muestra un aumento de esta propiedad del 5,9%. De igual manera, la bolsa N1 tiene un decaimiento del 14,1%, contrario a su comportamiento con la dosis de 5 kGy, mientras la bolsa A2 mantiene su comportamiento con un descenso del 9,1%.

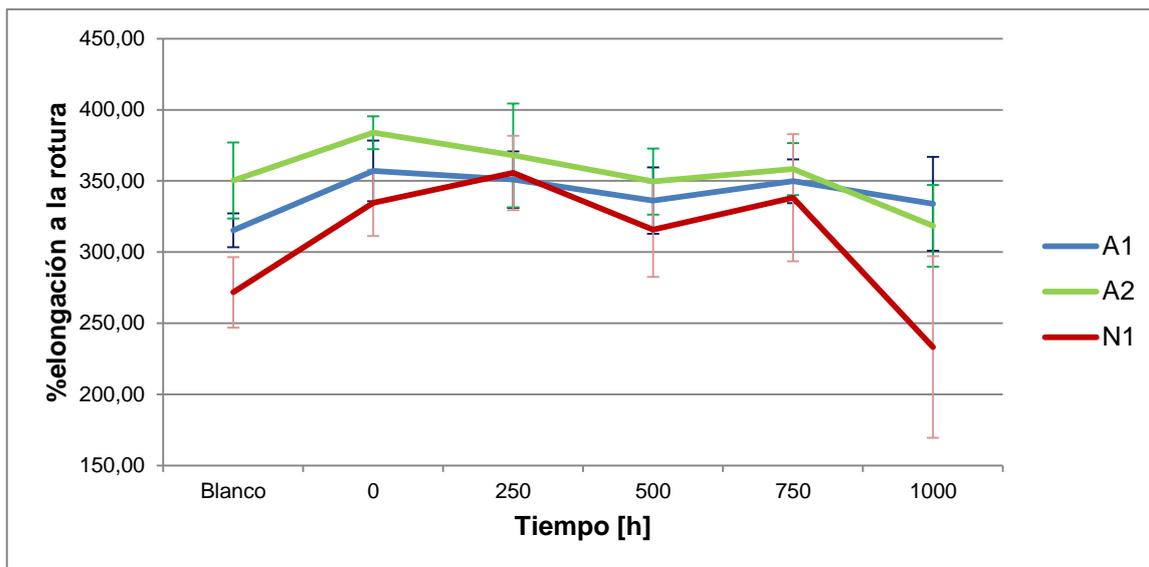


Figura 3.7 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica

El comportamiento de las bolsas en el tratamiento con degradación térmica respecto a sus propiedades mecánicas tuvo cambios muy leves, lo cual coincide con estudios que indican que los aditivos pro-oxidantes necesitan la combinación de calor y luz ultravioleta para acelerar la formación de grupos radicales. Además, los periodos de control realizados cada 250 h tal vez fueron muy largos, lo cual impidió registrar cambios más significativos en las moléculas. Esto permitió que las moléculas de las probetas analizadas se reorganizaran y sus propiedades mecánicas se estabilizaran (Quiroz et al., 2009, p. 191; Singh y Sharma, 2008, p. 562).

3.2.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRARROJO FTIR

La Figura 3.8 indica los cambios en los espectros de FTIR obtenidos por transmitancia de la bolsa A1 expuestas al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y a cuatro periodos de 250 h en estufa. Como se indicó con anterioridad, es notorio que no se produjo una significativa formación de grupos carbonilo en la región de $1\ 800$ a $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$, área que se resalta en la Figura 3.8, en la estructura del material respecto a las bolsas sin ningún tratamiento (blanco), por lo que se obtuvieron valores bajos de índices de carbonilo.

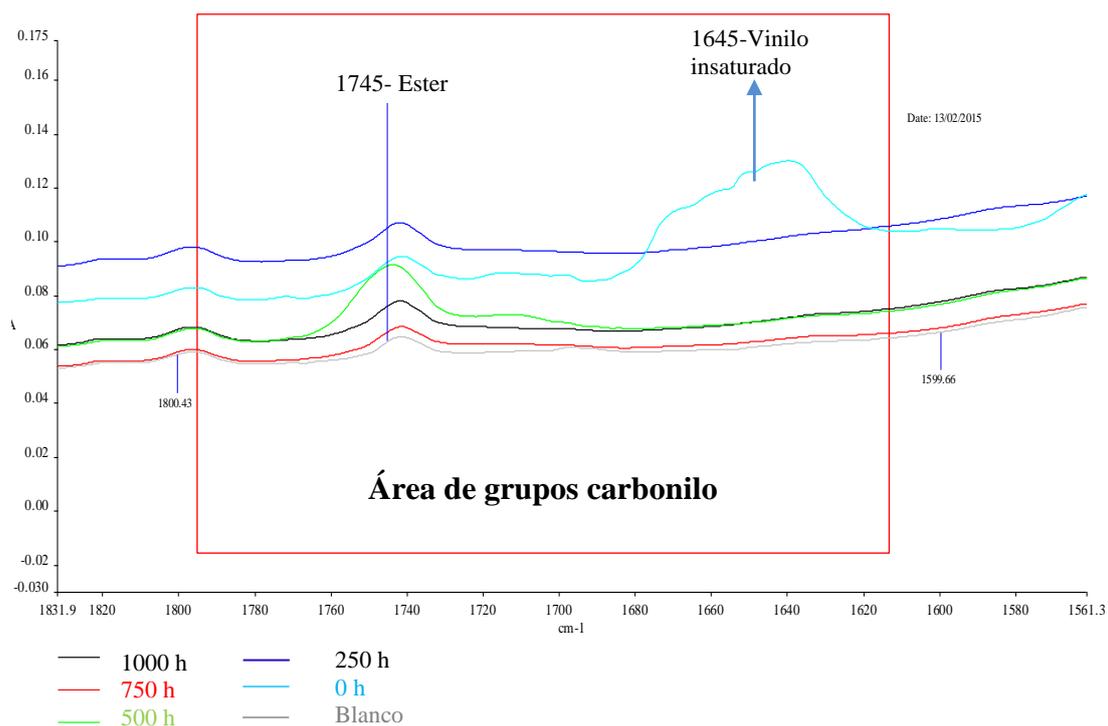


Figura 3.8 Espectros FTIR de bolsa A1 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63 °C

El análisis cuantitativo por medio de espectroscopía presentó un bajo aumento en el área de los carbonilos, consecuentemente la variación del índice de carbonilo demostró una baja degradación como se presenta, a continuación, en las Tabla 3.6, Tabla 3.7, y Tabla 3.8. El cálculo del índice de carbonilo obtenido a partir de los espectros IR obtenidos por transmitancia y los resultados obtenidos para cada periodo de ensayo se realizó como se indicó en el apartado 2.4.2.

Cada tabla muestra los índices de las bolsas A1, A2 y N1 respectivamente, la casilla con etiqueta de Blanco indica los valores iniciales tomados de cada muestra sin ningún tratamiento, mientras a 0 h se presentan los índices de carbonilo para el instante después del tratamiento de radiación ionizante de la misma probeta inicial y los valores a 1 000 h se calcularon con los espectros obtenidos al final del tratamiento térmico en estufa. La casilla “Máximo valor” permite observar los índices de carbonilo más altos alcanzados en los periodos indicados entre paréntesis.

La Tabla 3.6 indica que la degradación térmica provocó una escasa degradación porque el máximo valor del índice de carbonilo se alcanzó con sólo aplicar la radiación ionizante con la dosis de 5 kGy en fuente de Co-60. Este valor es $I_{CO} = 2,0346$ para la bolsa A1. Lo cual puede indicar que la radiación alteró las moléculas del polietileno, provocando formación de grupos carbonilo. Sin embargo los periodos largos en la estufa permitieron que los grupos radicales se entrecruzen y disminuyan el porcentaje de los mismos al final del ensayo térmico.

Tabla 3.6 Valor del índice de carbonilo en bolsa A1 a diferentes tiempos de degradación térmica

		Índice de carbonilo – A1			
Tipo de radiación \ Tiempo	Blanco	0 h	1 000 h	Máximo valor	
	Co-60 5 kGy	1,7958	2,0346	1,8070	2,0346 (0h)
Co-60 10 kGy	1,7538	1,7752	1,7980	1,8388 (750h)	
Acelerador 5 kGy	1,7920	1,8053	1,8342	1,8860 (750h)	
Acelerador 10 kGy	1,7882	1,7823	1,8102	1,8192 (750h)	

La bolsa A2 presentó el máximo índice de carbonilo de $I_{CO} = 1,8678$ a las 1 000 h de degradación en la estufa con el previo tratamiento de radiación gamma con una dosis de 5 kGy, como se presenta en la Tabla 3.7, resultados que corresponden a los picos observados en el recuadro en color rojo de la Figura 3.9 a $1\ 638\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de 1 000 h. En este espectro se observa el aumento en los grupos éster, ácido carboxílico y vinilos insaturados.

Tabla 3.7 Valor del índice de carbonilo en bolsa A2 a diferentes tiempos de degradación térmica

		Índice de carbonilo – A2			
Tipo de radiación \ Tiempo	Blanco	0 h	1 000 h	Máximo valor	
	Co-60 5 kGy	1,7058	1,7614	1,8679	1,8678 (1 000h)
Co-60 10 kGy	1,7324	1,7695	1,7887	1,7887 (1 000h)	
Acelerador 5 kGy	1,7389	1,7261	1,7457	1,7894 (750h)	
Acelerador 10 kGy	1,7669	1,7648	1,7611	1,7669 (Blanco)	

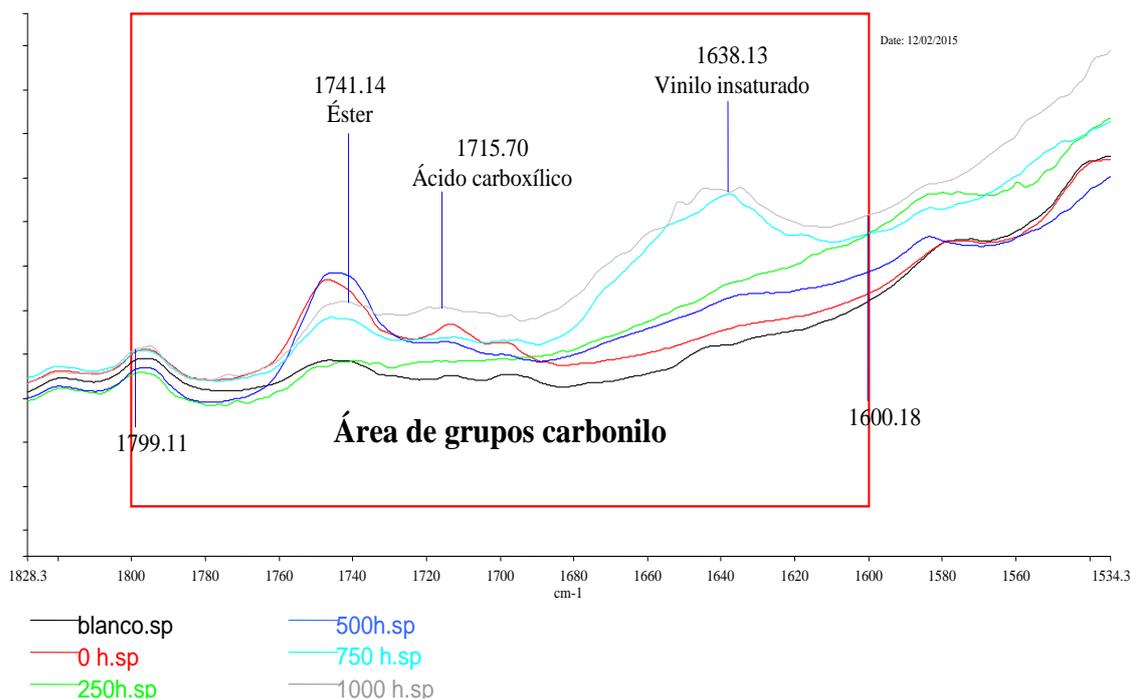


Figura 3.9 Espectros FT-IR de bolsa A2 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63 °C

La Tabla 3.8 indica que el máximo valor obtenido para el índice de carbonilo de la bolsa N1 fue $I_{CO}=1,9174$, con el tratamiento de 1 000 h de degradación térmica e irradiación en fuente de Co-60 a 5 kGy. Además es importante destacar que el tratamiento con radiación en el acelerador de electrones con una dosis de 10 kGy provocó directamente su máximo valor de $I_{CO}=1,7057$, en la combinación de radiación beta y degradación térmica.

Tabla 3.8 Valor del índice de carbonilo en bolsa N1 a diferentes tiempos de degradación en estufa

		Índice de carbonilo – N1			
		Blanco	0 h	1 000 h	Máximo valor
Tipo de radiación	Co-60 5 kGy	1,6717	1,6816	1,9174	1,9174 (1 000h)
	Co-60 10 kGy	1,6458	1,6857	1,6925	1,6925 (1 000h)
	Acelerador 5 kGy	1,7702	1,6834	1,7003	1,7702 (Blanco)
	Acelerador 10 kGy	1,6685	1,7057	1,6815	1,7057 (0h)

Los espectros registran un leve aumento del grupo cetona, que se puede

determinar por el estiramiento del grupo -C=O a 1740 cm^{-1} y -C=C a 1640 cm^{-1} en el espectro infrarrojo de la Figura 3.10. Se presenta un cambio leve respecto a los obtenidos en la degradación acelerada que se presentan a continuación en el apartado 3.3.2. (Corti, Muniyasamy, Vitali, Imam, y Chiellini, 2010, p. 1113).

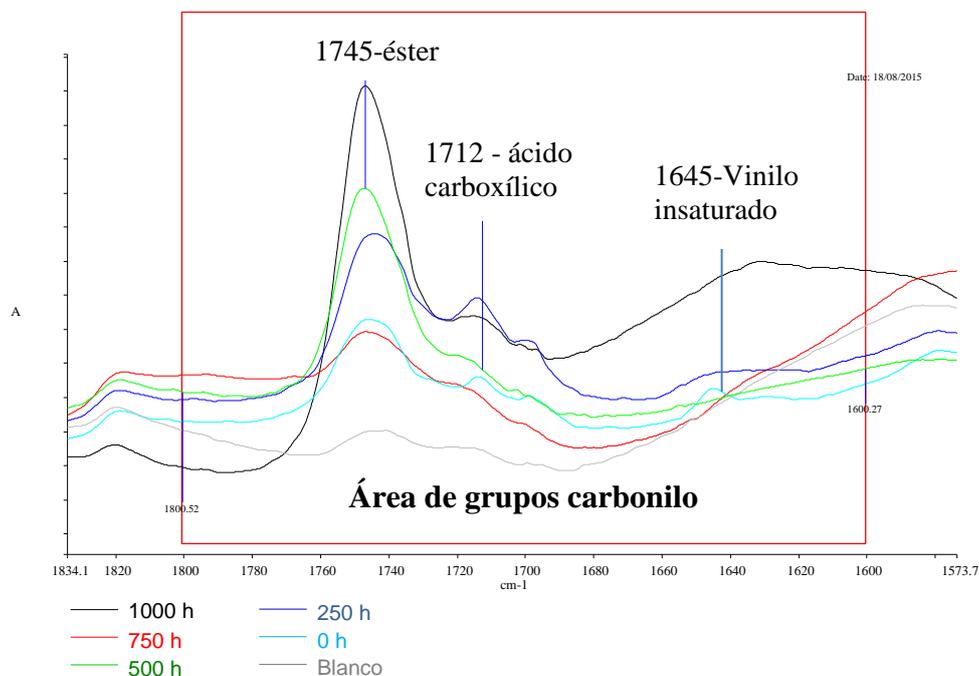


Figura 3.10 Espectros FT-IR de bolsa N1 expuesta al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y estufa a 63 °C

Los datos de las Tablas 3.6, 3.7 y 3.8 coinciden con los resultados presentados por Sinche (2012), cuya investigación reportó incrementos del índice de carbonilos para 5 de las 6 bolsas que analizó después de la degradación térmica bajo los mismos parámetros del presente trabajo.

Al contrastar los resultados de la investigación de Sinche (2012) se observa que el tratamiento de radiación ionizante combinado con la degradación térmica en estufa logró incrementos en los índices de carbonilo, aunque el mayor incremento fue de $\Delta I_{\text{CO}}=0,2457$ en la bolsa N1 expuesta a fuente de Co-60 a una dosis de 5 kGy, mientras la bolsa A2 irradiada a la misma fuente y dosis presentó el segundo mayor incremento con el $\Delta I_{\text{CO}}=0,1621$. La energía entregada por los sistemas de radiación utilizados pudo ionizar inicialmente a las moléculas y permitir que la temperatura de 63 °C afecte en mayor grado sus enlaces, consecuentemente

provocó un aumento de los grupos carbonilo de las probetas (Drobny, 2013, p. 16; Sinche, 2012, p. 109).

Los espectros infrarrojos de los tratamientos en fuente de Co-60 a 10 kGy y los dos tratamientos en acelerador de electrones mostraron cambios despreciables. Los índices de carbonilo obtenidos a partir de los espectros FTIR de los otros tratamientos se presentan en el Anexo II. Por este motivo se puede deducir que la temperatura es insuficiente para provocar cambios significativos en la estructura interna del PEAD y corrobora los resultados obtenidos en los cambios de las propiedades mecánicas en las bolsas A1, A2 Y N1.

3.2.3 ANÁLISIS TÉRMICO

Para el análisis de la variación en la cristalización del material de las bolsas plásticas se determinaron los porcentajes de cristalización obtenidos por calorimetría diferencial de barrido. La Figura 3.11 muestra la variación de esta propiedad al exponer las muestras en la fuente Co-60 a dos dosis de radiación (5 y 10 kGy). La programación de los parámetros para la obtención de los termogramas para el análisis térmico se presenta en el Anexo III y en el Anexo IV se adjuntan los datos de los porcentajes de cristalización alcanzados después de los diferentes tratamientos.

La Figura 3.11 permite observar una tendencia ascendente de las medias de los porcentajes de cristalización en cinco de las seis gráficas de datos, lo cual coincide con trabajos antes realizados (Roy et al., 2007, p. 1154).

Los resultados obtenidos indican que conforme incrementó el tiempo de las probetas dentro de la estufa a 63 °C, los radicales y los aditivos pro-oxidantes pudieron iniciar las reacciones de oxidación, descritas en el capítulo 1.2, y producir la rotura de las cadenas, lo cual permite su posterior empaquetamiento, por ende, el aumento de zonas cristalinas (Ferhoum et al., 2013, p. 113; Ojeda et al., 2011, p. 706).

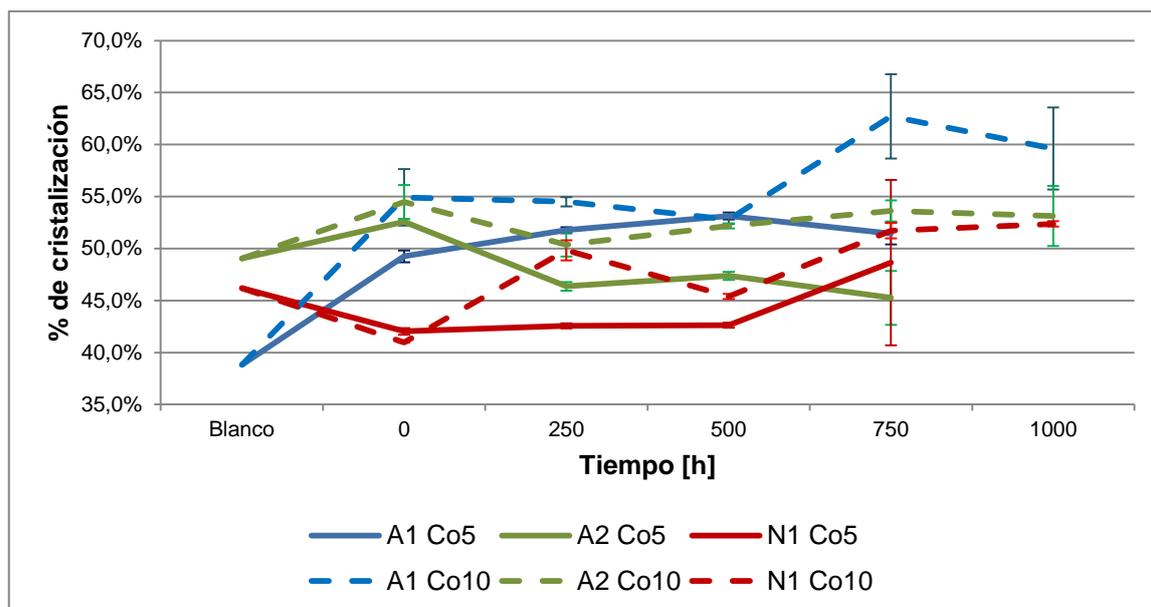


Figura 3.11 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 y degradación térmica

Sin embargo, la bolsa A2 sometida a una dosis de radiación de 5 kGy presentó un comportamiento diferente al resto de muestras. Los datos obtenidos indican un descenso en el porcentaje de cristalización que puede ser causado por defectos en la estructura química o irregularidades como la presencia de radicales, los cuales disminuyen la formación de cristales porque al reaccionar, evitan el ordenamiento de las cadenas (Craig et al., 2005, pp. 510–512).

La variación del porcentaje de cristalización de las muestras después de ser irradiadas se presenta en el periodo de 0 horas, donde se muestra claramente un incremento de las zonas cristalinas en las bolsas con aditivo A1 y A2 sometidas a radiación beta y gamma.

Por otro lado, la muestra de la bolsa sin aditivo N1 irradiada en la fuente de Co-60 presenta un descenso en el porcentaje de cristalización. La radiación ionizante pudo excitar a los átomos de los aditivos agregados a la molécula, e iniciar las reacciones de degradación causadas por estos agentes catalizadores. La muestra N1 irradiada en el acelerador de electrones a 5 kGy, pudo tener mayores impurezas como residuos del procesamiento del material que actuaron como

iniciadores del rompimiento de cadenas y por esto, su porcentaje de cristalización aumentó al igual que en las muestras con aditivo (Singh y Sharma, 2008, p. 574).

La Figura 3.12 presenta los gráficos de los porcentajes de cristalización de las muestras degradadas térmicamente con una previa activación del aditivo prooxidante por medio de radiación ionizante beta. La variación entre los valores obtenidos en cada periodo no es significativa.

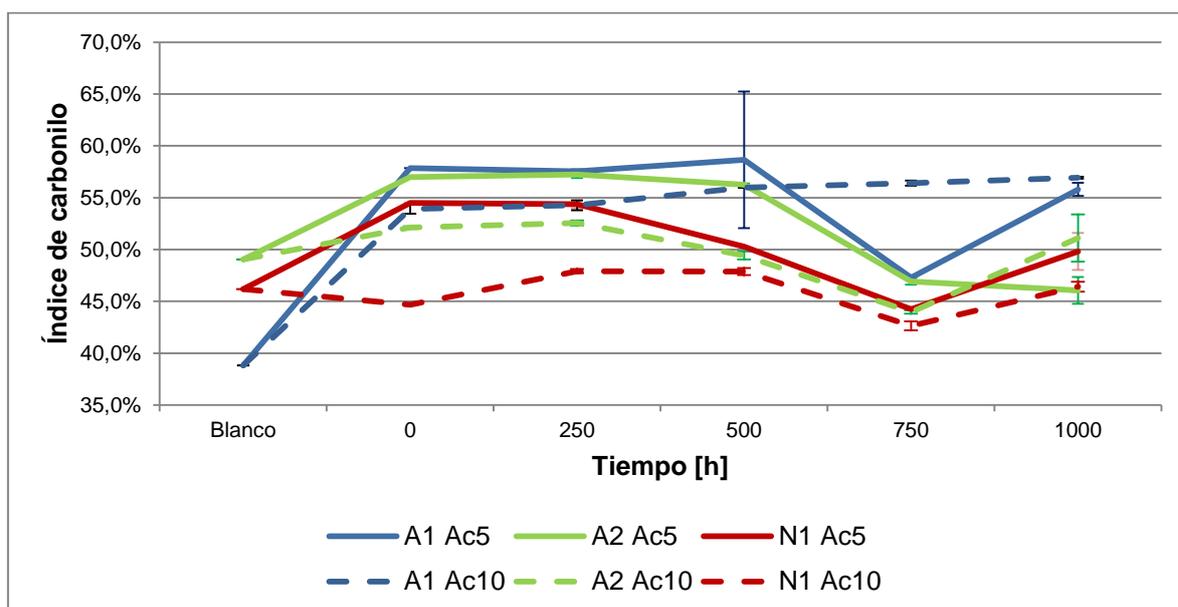


Figura 3.12 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones y degradación térmica

La Figura 3.12 indica que la temperatura no causó un ordenamiento significativo en la estructura del PEAD, por lo que no se produjo la degradación de las muestras, lo cual concuerda con los parámetros antes analizados como la elongación a la rotura y el índice de carbonilo.

Finalmente, cabe mencionar que al final de los periodos de evaluación las probetas obtenidas no mostraron fragmentación como se analizó en el capítulo 3.2.1. La apariencia de las probetas se mantuvo similar durante los periodos analizados, hasta el final del experimento como se presenta en la Figura 3.13.

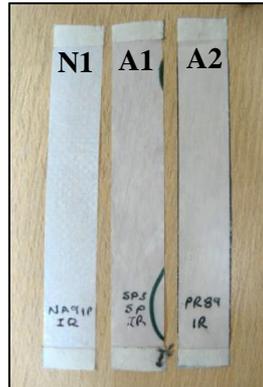


Figura 3.13 Probetas irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y 1 000 h en estufa

3.3 EVALUACIÓN DEL NIVEL DE DEGRADACIÓN ABIÓTICA DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE SOMETIDAS AL TRATAMIENTO DE RADIACIÓN IONIZANTE Y DEGRADACIÓN ACELERADA EN CÁMARA DE XENÓN

Las probetas expuestas al pre-tratamiento de radiación ionizante y la posterior degradación acelerada en una cámara de arco de xenón, bajo una irradiancia de $0,35 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$ y una temperatura de $63 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, presentaron una caída en las propiedades mecánicas luego de 120 horas de exposición continua.

El índice de carbonilo y el porcentaje de cristalización se analizaron durante las 1 000 h de exposición en la cámara de Xe, cuya variación se discute más adelante.

3.3.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Los datos que se presentan en esta sección se obtuvieron de cinco probetas por cada periodo analizado, se calculó la media y la desviación estándar con las cuales se realizaron las figuras que se presenta a continuación.

- **Tratamiento con fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada**

Los datos presentados en la Figura 3.14 indican la caída en la capacidad de elongación de las probetas de los tres tipos de bolsas. Las probetas sometidas a la dosis de 5 kGy tuvieron un descenso en la propiedad de elongación a la ruptura del 95,8% en la bolsa A1, 87,4% en la bolsa A2 y 87,7% en la bolsa N1. La bolsa A2 tuvo el menor decaimiento en la propiedad respecto a las demás, sin embargo es una diferencia mínima del 0,3%, que se encuentra dentro del rango de las desviaciones estándar de los datos.

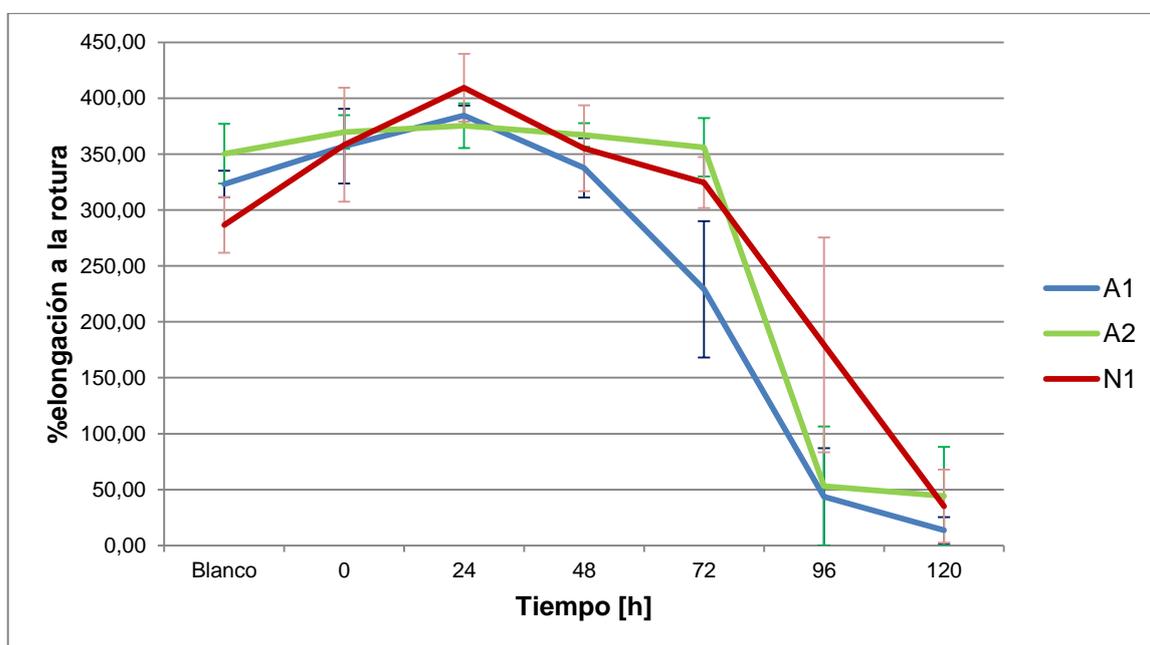


Figura 3.14 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada

En la Figura 3.14 se observa que el comportamiento de las bolsas con aditivo A1 y A2 es similar a la bolsa N1 sin aditivo. Lo cual se contrapone a estudios antes realizados por Ferreto et al. (2012), Quiroz et al. (2009) y Reddy et al. (2008), en los cuales se observa un comportamiento diferente entre bolsas con aditivo y sin aditivo. Esta contradicción indica que la radiación de la fuente de Co-60 tiene mayor influencia respecto a la producida por el aditivo pro-oxidante en la estructura polimérica (p. 961; p. 186; p.331).

El segundo punto en las gráficas de la Figura 3.15 muestra que el esfuerzo a la rotura a las 0 h de las bolsas A1 y A2, sometidas a un pre-tratamiento en fuente de Co-60 con dosis de 10 kGy, disminuyó; mientras la bolsa N1 tuvo un incremento. Después, el comportamiento de las probetas hasta las 72 h en la Figura 3.15 concuerda con el estudio realizados por Yashchuk et al. (2012), en el cual el esfuerzo a la rotura disminuye. Sin embargo, el aumento en el esfuerzo a la rotura a las 96 h de las bolsas A1 y A2 se pudo provocar por las reticulaciones en las moléculas de PE, formadas por el entrecruzamiento de los grupos radicales que aumentan en la degradación. Además, la presencia de aditivo puede provocar el incremento de estos grupos en posiciones más cercanas, permitiendo la reacción entre estos y por ende su reticulación (p. 441).

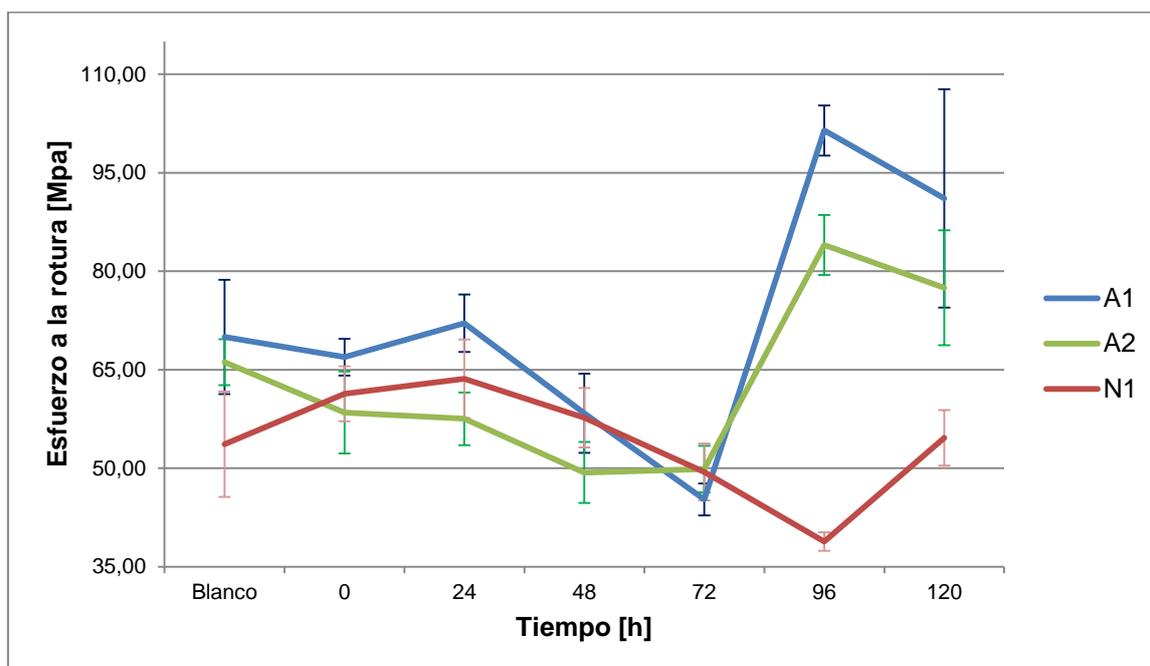


Figura 3.15 Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada

- **Tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada**

La Figura 3.16 presenta la variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada en cámara de Xe. Las probetas con dosis absorbida de 10 kGy con

radiación gamma presentaron un incremento en el porcentaje de elongación a la rotura después de ser irradiadas, como se observa a las 0h. Luego, las bolsas A1, A2 y N1 presentaron una caída total de esta propiedad del 96,7%, 82,3% y 95,2% respectivamente.

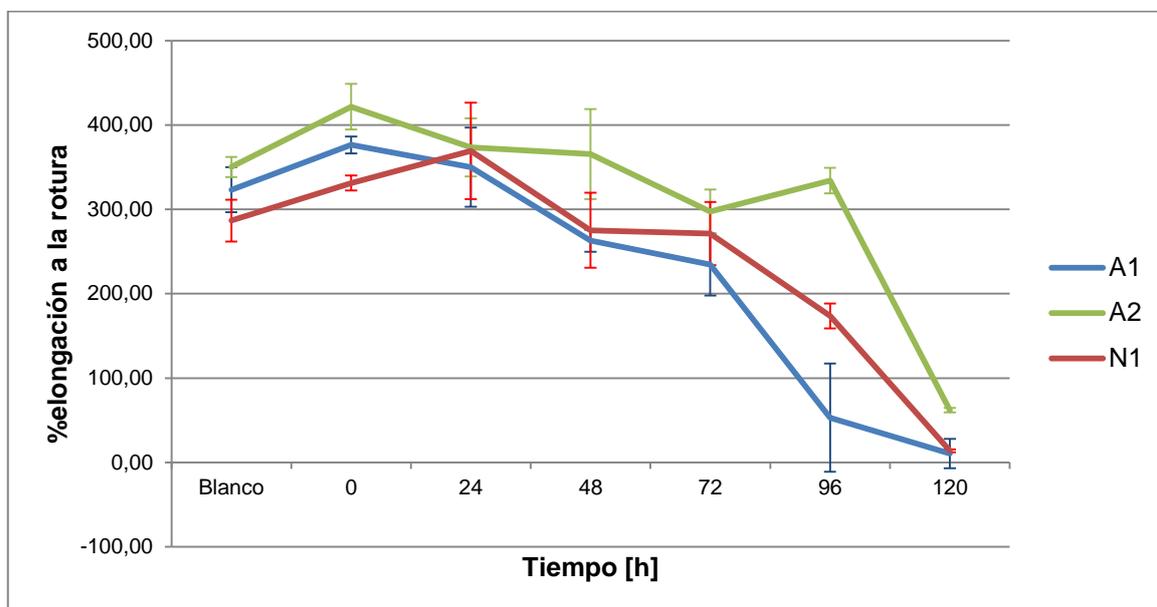


Figura 3.16 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada

Las variaciones en las propiedades mecánicas obtenidas en las probetas sometidas a degradación térmica observadas en el apartado 3.2.1 son considerablemente menores respecto a las variaciones obtenidas en la degradación acelerada presentadas en esta sección. El máximo descenso en el porcentaje de elongación en degradación térmica fue 12,9% a las 1 000 h de exposición mientras en la degradación acelerada se obtuvo un 96,7% de degradación en 120 h de exposición. Esto evidencia que el tratamiento térmico por sí solo no afecta las propiedades del PEAD aunque este contenga aditivo pro-oxidante. Es decir, la degradación abiótica de este material necesita de luz ultravioleta para generar roturas en las cadenas poliméricas aunque se haya tratado con radiación ionizante.

El esfuerzo a la rotura de las bolsas A1, A2 y N1 en la Figura 3.17 presentó un comportamiento aleatorio. Se observa que el máximo esfuerzo a la rotura se logró

a las 24 h en la bolsa A1 y N1 con 143,16 MPa y 113,53 MPa respectivamente, mientras la bolsa N1 alcanzó los 121,74 MPa. Por otro lado, a las 96 h las tres bolsas tuvieron una caída en la propiedad. Al final del experimento las bolsas A1 y N1 presentaron un incremento del 9,4% y 63,7% respectivamente, mientras la bolsa A2 tuvo un descenso del 12,8% respecto a su esfuerzo sin ningún tratamiento.

Las desviaciones estándar presentadas en las cuatro figuras indican una distribución uniforme de los datos. Las variaciones aleatorias de sus propiedades mecánicas pueden ser resultado del comportamiento propio del PEAD que conforma las bolsas.

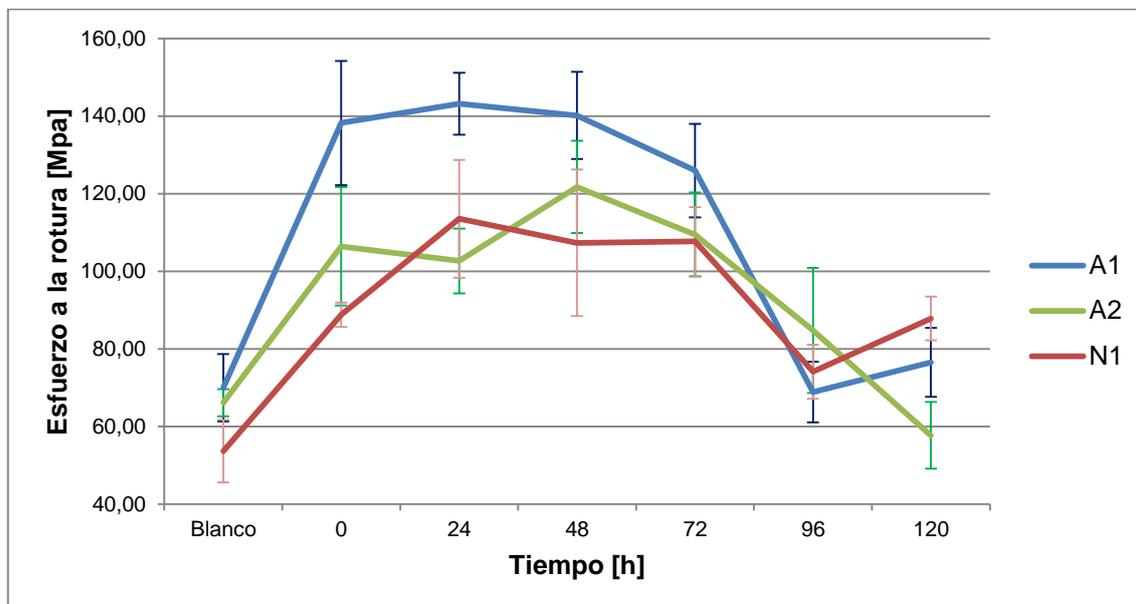


Figura 3.17 Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada

La variabilidad de los datos puede ser efecto del mecanismo aleatorio de degradación del PEAD, en el que se intercalan los mecanismos de escisión y reticulación en las moléculas que forman las bolsas plásticas. Además, las probetas tuvieron una longitud de 10 cm, en la cual es difícil determinar las secciones en las que ocurrió la rotura o la reticulación de sus cadenas. Por este motivo, se puede observar una fluctuación al azar en los valores de las propiedades estudiadas, lo cual concuerda con estudios antes realizados al PEAD

y con la teoría conocida sobre este polímero (Peacock, 2000; Sabet, Hassan, y Ratnam, 2013, pp. 154–156; Yashchuk et al., 2012, p. 441).

Finalmente, los resultados registrados a las 120 h para las propiedades mecánicas no alcanzaron el descenso logrado en la investigación de Quiroz et al. (2009) y Sinche (2011) y, ya que las bolsas con aditivo en estas investigaciones consiguieron una relación entre el valor final de la propiedad respecto el inicial del 2%; mientras en el presente trabajo, la máxima relación de descenso se alcanzó en la fuente de Co-60 a 10 kGy con 3,3%. La dosis de 10 kGy logró el mayor descenso en las propiedades mecánicas respecto a la dosis de 5 kGy. A pesar de los resultados anteriores, los niveles de dosis de radiación probadas en los tratamientos no tuvieron una diferencia significativa en el análisis hasta las 120 h de degradación en cámara de Xe.

- **Tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada**

Las bolsas A1, A2, N1 sometidas a radiación en el acelerador de electrones para obtener 5 kGy de dosis absorbida presentan un descenso del porcentaje elongación del 21,9%, 45,4% y 73,8% respectivamente como se aprecia en la Figura 3.18. La bolsa A1 presentó una tendencia al descenso de sus propiedades hasta las 96 h; sin embargo, su estructura recuperó su capacidad de elongación a las 120h. Las tres bolsas presentan un comportamiento aleatorio entre disminuir y recuperar sus propiedades, pero mantienen una tendencia evidente al descenso; como se esperaba según lo indicado en la revisión bibliográfica en el capítulo 1.2.2. En la cual, se indica que las propiedades mecánicas disminuyen por la pérdida de la plasticidad en la matriz polimérica, pero también se explicó que la formación de radicales produce una reticulación en la molécula que la refuerza. La presencia de radiación ultravioleta permite que la caída de las propiedades prevalezca sobre la reticulación; no obstante, el tiempo de exposición no fue suficiente para alcanzar el punto de fragilidad de las probetas puesto que el porcentaje de elongación a la rotura no descendió hasta 5%.

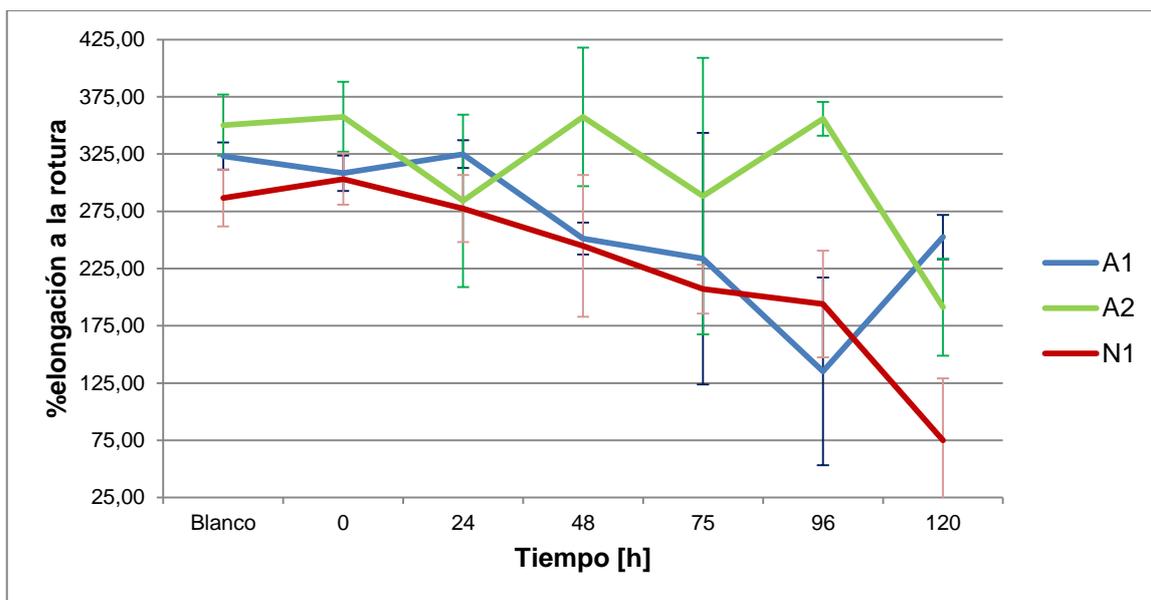


Figura 3.18 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada

La Figura 3.19 indica que la bolsa A1 tuvo una caída de 18,4% en el esfuerzo a la rotura, la bolsa A2 un 51,5% y la bolsa N1 un 37,1%. La bolsa A2 presentó la mayor pérdida de la propiedad.

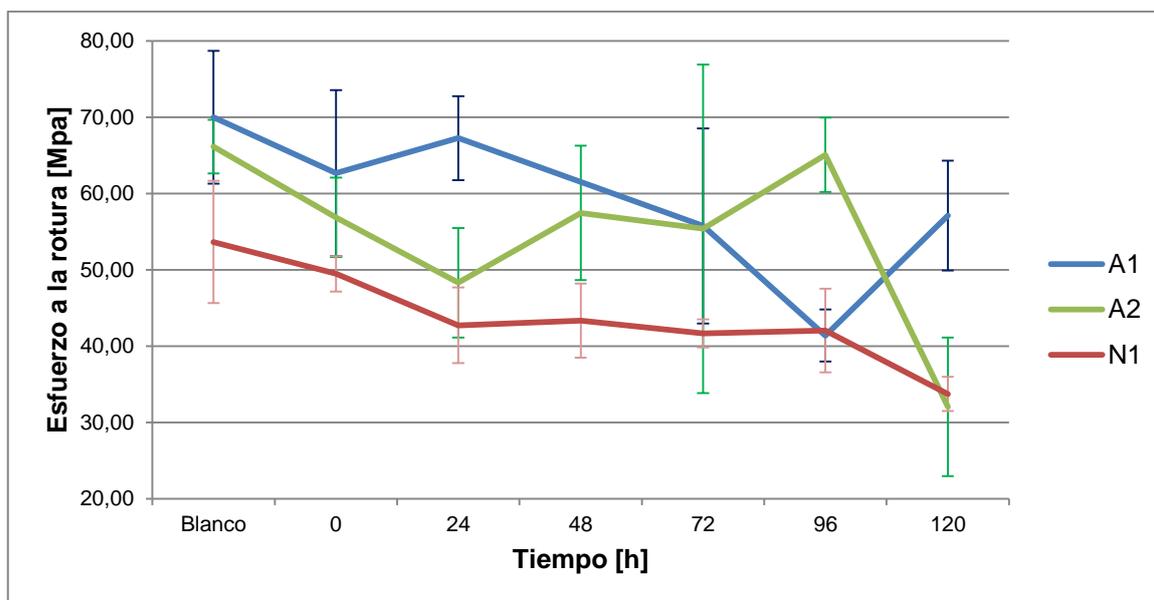


Figura 3.19 Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada

- **Tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada**

La dosis absorbida de 10 kGy supone un mayor daño a la estructura del PEAD, ya que en los tratamientos de acelerador y degradación en cámara de Xe obtuvo el mayor porcentaje de caída en el porcentaje de elongación como se indica a continuación.

La bolsa A1 presentó una notoria caída en su capacidad de elongación a las 75 h, mientras la bolsa A2 y N1 tuvieron una variación similar entre ellas pero mantuvieron sus propiedades en porcentajes altos como se observa en la Figura 3.20. La bolsa A1 tuvo una caída en su propiedad del 93%, mientras las bolsas A2 y N1 sólo alcanzaron un decaimiento del 49,3% y 37% respectivamente.

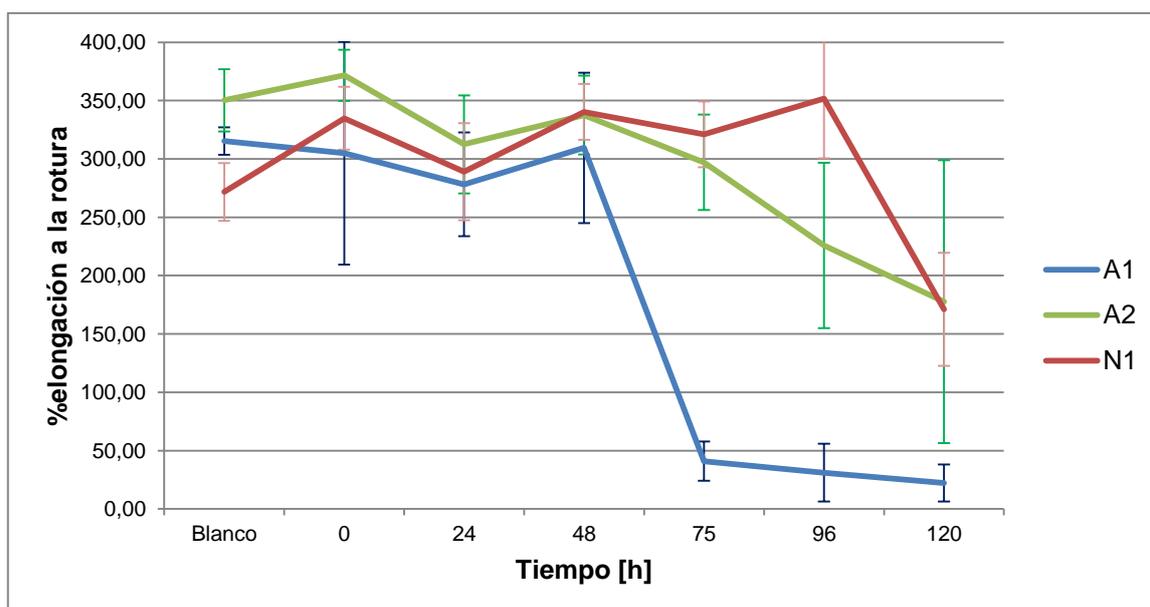


Figura 3.20 Variación del porcentaje de elongación a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada

El esfuerzo a la rotura de las bolsas A1 y A2 tuvo una mayor caída respecto al valor de su esfuerzo en las probetas de blanco, mientras la bolsa N1 llegó al mismo punto de esfuerzo a la rotura que las anteriores pero con una caída leve.

El porcentaje de decaimiento de la propiedad fue 44,2%, 44,8% y 27,3% respectivamente como se muestra en la Figura 3.21.

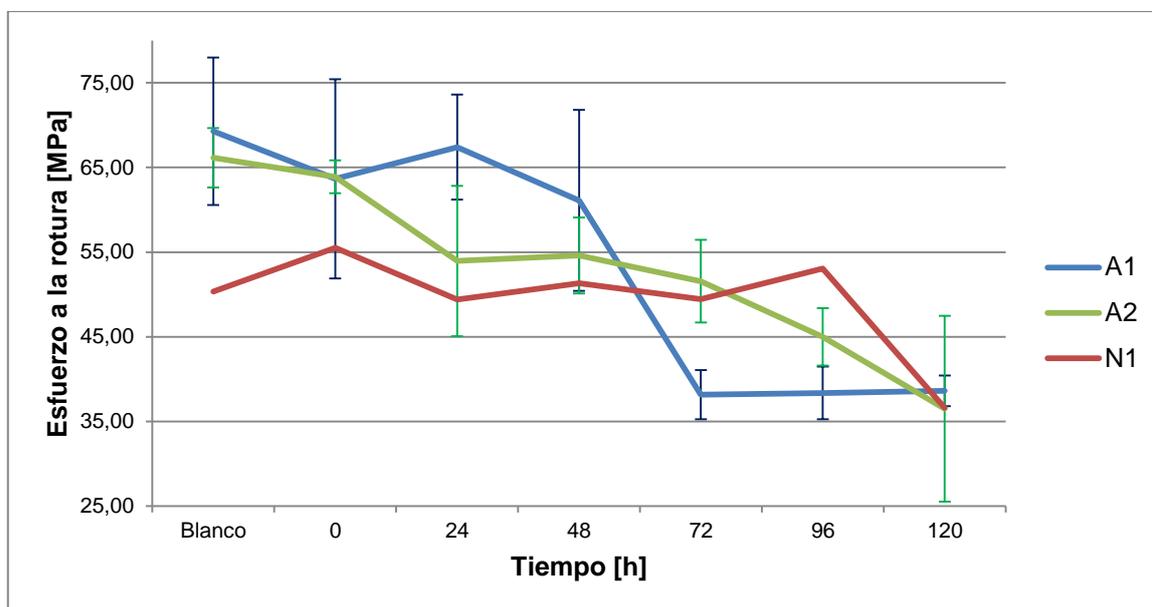


Figura 3.21 Variación del esfuerzo a la rotura de las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada

La variabilidad de los datos procesados que se presentaron en las figuras de la 3.14 hasta la 3.21 es resultado de las modificaciones que sufrieron las cadenas de PEAD en el tiempo de exposición, como escisión y reticulación. Las probetas de las bolsas pudieron presentar cadenas de PEAD más cortas, lo cual favoreció el decaimiento de su capacidad de elongación pero estas probetas no evidenciaron cambios en sus espectros infrarrojos. La degradación abiótica que se logró hasta las 120 h de exposición evidencia cadenas con escisiones, provocando la formación de cadenas más cortas de polietileno. Sin embargo, esta degradación no es suficiente para producir la cantidad necesaria de grupos carbonilo que se puedan observar o cuantificar en el espectro infrarrojo, por este motivo el análisis de espectroscopía se realizó a partir de las 250 h.

La caída en las propiedades mecánicas alcanzada con el pre-tratamiento de radiación en el acelerador de electrones y la subsecuente degradación en cámara de Xe no superó los resultados obtenidos sólo con la degradación en cámara de Xe en las 120 h que la investigación de Quiroz et al. (2009) alcanzó. Lo cual

sugiere que la radiación beta no activa el aditivo, pero sí forma grupos carbonilo y produce la oxidación de la cadena de PEAD ya que las probetas sin aditivo tuvieron mayores descensos en el porcentaje de elongación y esfuerzo a la rotura respecto a la degradación sin irradiación.

3.3.2 ESPECTROSCOPIA POR INFRARROJO FTIR

3.3.2.1 Análisis por índice de carbonilo

El índice de carbonilo analizado a partir de los espectros infrarrojos por transmitancia de las muestras de las bolsas A1, A2 y N1 se presentan en las Figuras 3.22 y 3.23. Para una mejor apreciación de los efectos producidos entre las dosis de 5 y 10 kGy de radiación ionizante, se presentan los datos de las dos dosis analizadas en una misma figura. Las líneas continuas representan los datos de las probetas con dosis absorbida de 5 kGy, y las líneas entrecortadas a las de 10 kGy. El cálculo del índice de carbonilo se realizó empleando la ecuación 2.2.

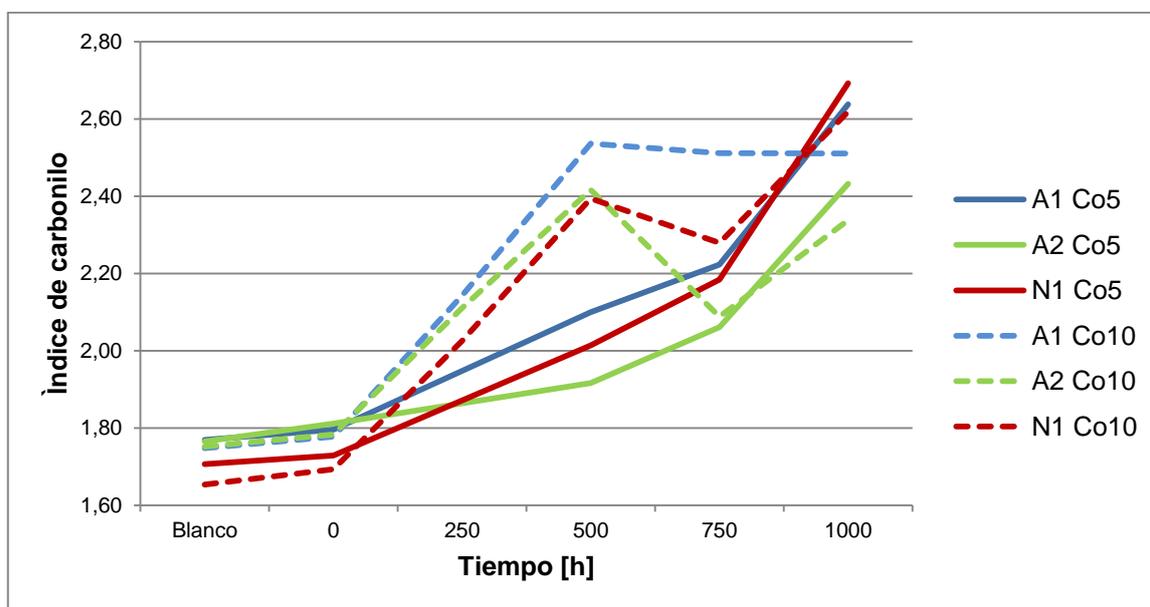


Figura 3.22 Variación del índice de carbonilo en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 y degradación acelerada en cámara de Xe

La Figura 3.22 muestra que los tres tipos de bolsas presentan un índice de carbonilo inicial mayor a 1, lo que indicó la presencia inicial de grupos carbonilo. Los valores obtenidos en las probetas de blanco presentaron impurezas propias de su procesamiento y otras generadas en su tiempo de almacenamiento previo a su recolección.

Las dosis absorbidas, 5 y 10 kGy, en la fuente de Co-60 provocaron un incremento entre 0,02 a 0,05 del índice de carbonilo en los tres tipos de bolsas. Las bolsas A1 y A2 irradiadas a 10 kGy tuvieron el mayor valor de índice de carbonilo a las 500 h, mientras las bolsas sometidas a la dosis de 5 kGy alcanzaron el máximo índice de carbonilo a las 1 000 h como se observa en la Figura 3.22

Aunque la bolsa que obtuvo el mayor índice de carbonilo fue la N1, seguida por la A1 con una dosis absorbida de radiación ionizante de 5 kGy, la similitud entre los valores obtenidos a las 1 000 h de degradación con las tres bolsas y dosis de radiación indica que es más importante para la degradación del PEAD el tiempo de exposición dentro de la cámara respecto a la presencia de aditivo, la radiación ionizante en dos tipos de fuentes y las dos dosis aplicadas. Además, esto indica que la radiación ionizante sí provoca fracturas en la estructura polimérica y la formación de grupos carbonilo, aunque en un nivel menor a la producida por la degradación por radiación ultravioleta y calor.

Por otro lado, la Figura 3.23 presenta una tendencia clara al incremento en el índice de carbonilo de las bolsas sometidas al pre-tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy respecto a las bolsas que absorbieron 5 kGy hasta las 750 h de exposición en la cámara de Xe. Los datos a las 1 000 h no se pudieron recolectar ya que las probetas se fragilizaron tanto en ese periodo que impidió su recolección y posteriormente, la realización del último ensayo.

El tratamiento combinado de fuente de Co-60 a 5 kGy y la degradación acelerada generó la mayor cantidad de grupos carbonilo, evidenciado por el valor de índice de carbonilo más alto. Por otro lado, la fragilización total de las probetas después

del tratamiento en acelerador de electrones y degradación acelerada indica que se alcanzó un mayor grado de degradación.

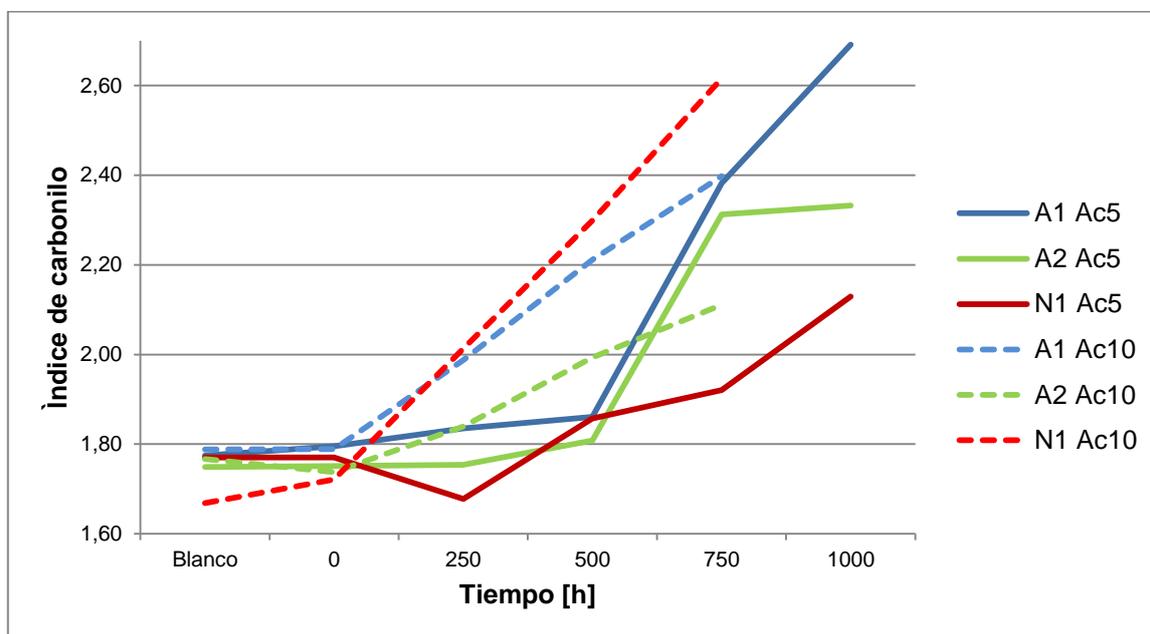


Figura 3.23 Variación del índice de carbonilo en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones y degradación acelerada en cámara de Xe

En la Tabla 3.9 se resumen los valores obtenidos para los índice de carbono iniciales de las probetas, los valores alcanzados después de la irradiación con distintos sistemas de radiación y a las 1 000 h de exposición en cámara de Xe.

La aleatoriedad de los resultados obtenidos para el incremento porcentual del índice de carbonilo después de irradiar las muestras indica que los dos sistemas de radiación provocan daño en las cadenas poliméricas pero sin una diferencia significativa entre los dos. Esto ocurre porque la fuente de Co-60 del Laboratorio de Tecnologías de la Radiación de la Escuela Politécnica Nacional emite radiación gamma a velocidades muy bajas (0,28 kGy/h); la cual, aunque tiene mayor penetración en la materia, permite que las moléculas se recuperen con mayor facilidad. Mientras que el acelerador de electrones tiene una capacidad de penetración superficial, pero su velocidad de irradiación es alta (936 kGy/h) lo que compensa la baja capacidad de afectación de las partículas beta en la matriz polimérica.

Tabla 3.9 Índices de carbonilo de los tres tipos de bolsas a los diferentes tiempos de degradación acelerada

Tipo de bolsa	Sistema de radiación	Periodo de exposición			%Incremento	
		Blanco	0 h	1 000 h	0 h respecto a blanco	1 000 h respecto a 0 h
A1	Co-60 5 kGy	1,7689	1,7959	2,6379	1,5%	46,9%
	Co-60 10 kGy	1,7478	1,7772	2,5101	1,7%	41,2%
	Acelerador 5 kGy	1,7749	1,7954	2,6909	1,2%	49,9%
	Acelerador 10 kGy	1,7882	1,7890	2,3978*	0,04%	34,0%*
A2	Co-60 5 kGy	1,7646	1,8111	2,4323	2,6%	34,3%
	Co-60 10 kGy	1,7520	1,7831	2,3377	1,8%	31,1%
	Acelerador 5 kGy	1,7488	1,7513	2,3323	0,1%	33,2%
	Acelerador 10 kGy	1,7669	1,7376	2,1105*	-1,7%	21,5%*
N1	Co-60 5 kGy	1,7067	1,7285	2,6924	1,3%	55,8%
	Co-60 10 kGy	1,6536	1,6934	2,6185	2,4%	54,6%
	Acelerador 5 kGy	1,7702	1,7700	2,1294	-0,01%	20,3%
	Acelerador 10 kGy	1,6685	1,7215	2,6161*	3,2%	52,0%*

*Valores a 750 h de exposición

Asimismo, es importante destacar el incremento equivalente del índice de carbonilo de las probetas sin aditivo con las que poseen aditivo pro-oxidante. En el tratamiento con acelerador de electrones a 10 kGy y cámara de Xe se alcanzó un aumento del 52% a las 750 h, mayor a los incrementos alcanzados en las probetas con aditivo en los otros tratamientos como se observa en la Tabla 3.9. La radiación ionizante causó la escisión de las cadenas y promovió la abstracción de hidrógenos para formar grupos carbonilo, lo que puede indicar otro método para promover la degradación del PEAD sin utilizar aditivos pro-oxidantes.

3.3.2.2 Análisis cualitativo a través de espectros HATR

Para el análisis cualitativo se contrastó los picos propios del PEAD indicados en la Tabla 1.3 y las bandas características de grupos funcionales que son producto de la degradación de las cadenas indicados en la Tabla 1.4 en el capítulo 1.2.2

respecto a los espectros obtenidos de las bolsas en los diferentes tratamientos aplicados.

En la Figura 3.24-(a) se presenta la evolución de los espectros infrarrojos de la bolsa A1 sometida al tratamiento de fuente de Co-60 y degradación acelerada en cámara de Xe. En la Figura 3.24-(b) se muestra una ampliación del rango de los carbonilos. El espectro a las 1 000 h de degradación presentó un ensanchamiento a los $3\,303\text{ cm}^{-1}$ por la formación de grupos hidroxilo, a $1\,742$ y $1\,714\text{ cm}^{-1}$ por la tensión de grupos cetonas alifáticos y grupos aldehídos aromáticos $\text{C}=\text{O}$, además de otros grupos que contienen oxígeno como grupos anhídros en el rango de $1\,300$ a $1\,100\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros de las bolsas sometidas a los tratamientos no se reportan ya que mostraron similitudes en el crecimiento de las áreas de grupos carbonilo e hidroxilo. Se puede observar un incremento notorio en la concentración de los grupos carbonilo a las 1 000 h del experimento todos los espectros sometidos a degradación en cámara de Xe. El ácido carboxílico y cetonas son los grupos carbonilo que más predominan en los espectros, entre $1\,714$ y $1\,710\text{ cm}^{-1}$. Además se observan leves protuberancias como prueba de la formación de otros grupos carbonilo. Estos grupos cromóforos son el inicio de la degradación del polímero ya que atraen más energía lumínica, por ende un aumento en la escisión de las cadenas. Como consecuencia, si las moléculas son más pequeñas, serán más vulnerables para la biodegradación.

El tratamiento con fuente de Co-60 a la segunda dosis (10 kGy) causó la degradación de la estructura del PEAD con similar intensidad respecto al tratamiento a menor dosis de radiación ionizante, por lo cual no se presentan los resultados en el presente proyecto.

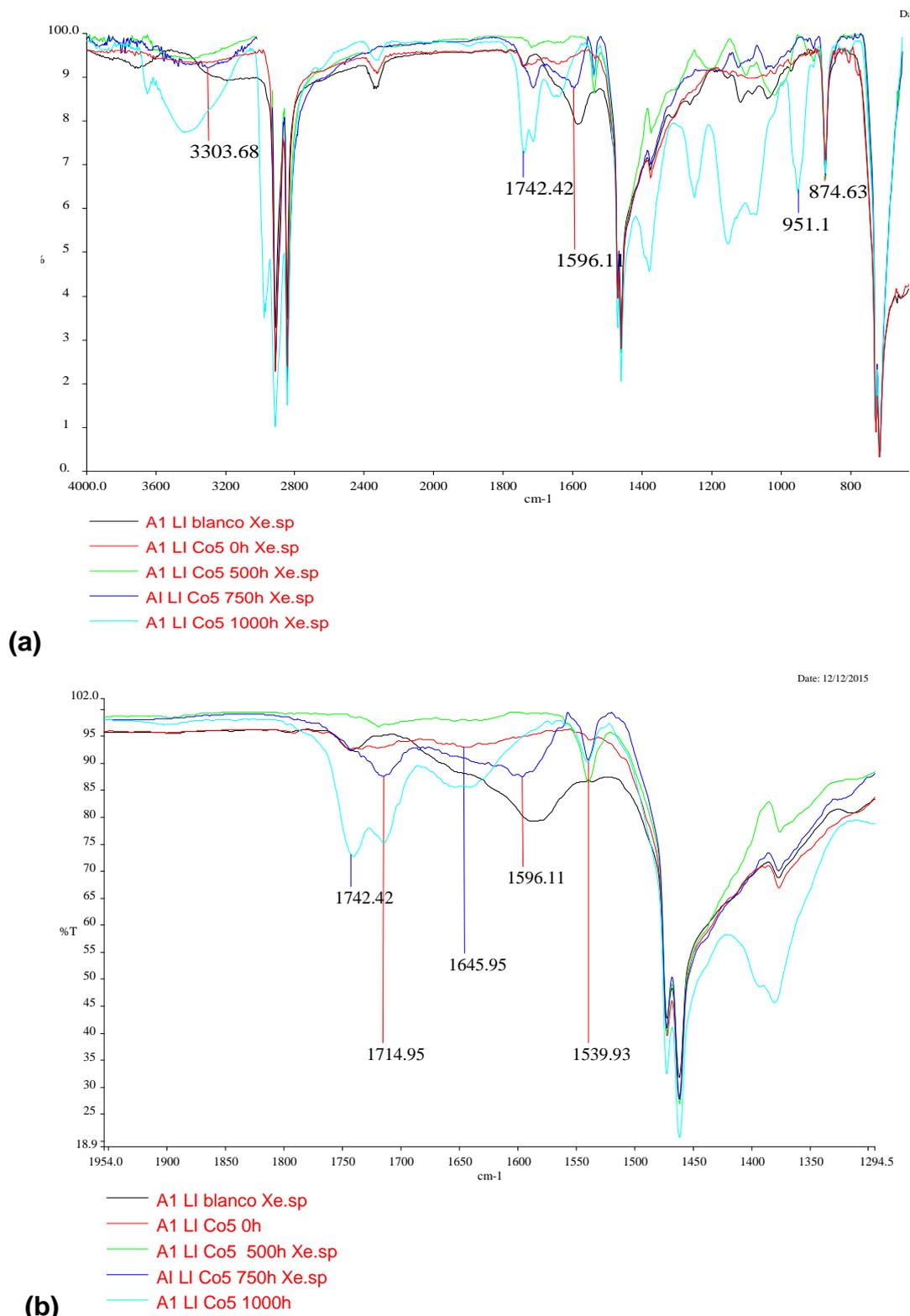


Figura 3.24 Espectros HATR de bolsa A1 expuestas al tratamiento de radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy y cámara Xe: (a) espectros en zona de 4 000 a 400 cm^{-1} (b) zona ampliada en región de carbonilos 1 800 a 1 600 cm^{-1}

El análisis cualitativo realizado por espectroscopía HATR permitió observar los cambios en el espectro de las bolsas sometidas a los diferentes tratamientos. El análisis cuantitativo por índice de carbonilo en el apartado 3.3.2.1 comprobó que todas las muestras degradadas en cámara de Xe mostraron picos en el área de carbonilos entre $1\ 600$ y $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$; no obstante, los espectros también presentan grupos hidroxilo como evidencia de la degradación de la estructura polimérica.

El análisis de los espectros de los tres tipos de bolsas (A1, A2 y N1) indicó que el área de hidroxilos entre $3\ 300$ y $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ sólo apareció en las probetas de las bolsas A1 y A2 irradiadas previamente en la fuente de Co-60 a 5 kGy, y únicamente en la bolsa A1 con la dosis de 10 kGy. Las probetas de los tres tipos de bolsas (A1, A2 y N1) irradiadas en el acelerador de electrones presentaron el incremento del área de hidroxilos con la dosis de 10 kGy, mientras que la dosis de 5 kGy sólo produjo un leve incremento en la bolsa A2.

Según bibliografía los grupos hidroxilo aparecen en la cadena del PEAD cuando las reacciones de degradación se producen por la abstracción del hidrógeno, lo que permite indicar que las otras bolsas se degradaron por medio de reacciones Norris tipo I y II. Además las reacciones de formación de grupos carbonilo suceden antes que las reacciones de formación de grupos hidroxilo, por lo que se puede concluir que las bolsas que presentan mayor concentración de grupos hidroxilo están en una etapa de degradación superior a aquellas muestras que sólo presentan aumento en la concentración de grupos carbonilo.

La Figura 3.25 presenta los espectros a 1 000 h de exposición en cámara de Xe de las bolsas en orden ascendente del tratamiento de radiación ionizante que provocó mayor cambio en la concentración de grupos hidroxilo. Los recuadros marcados como área de hidroxilos y área de carbonilos determinados en la Figura 3.25 son las áreas de interés en todos los espectros estudiados. La bolsa A1 presentó más variación en los grupos hidroxilo respecto a la bolsa A2, por esto se presentan los espectros de la bolsa A1. Además se presenta el espectro de la bolsa N1 sometida al pre-tratamiento en acelerador de electrones con la dosis de

10 kGy, la cual mostró un aumento en la concentración de grupos hidroxilo comparable con la bolsa A1 en fuente de Co-60 a 5 kGy.

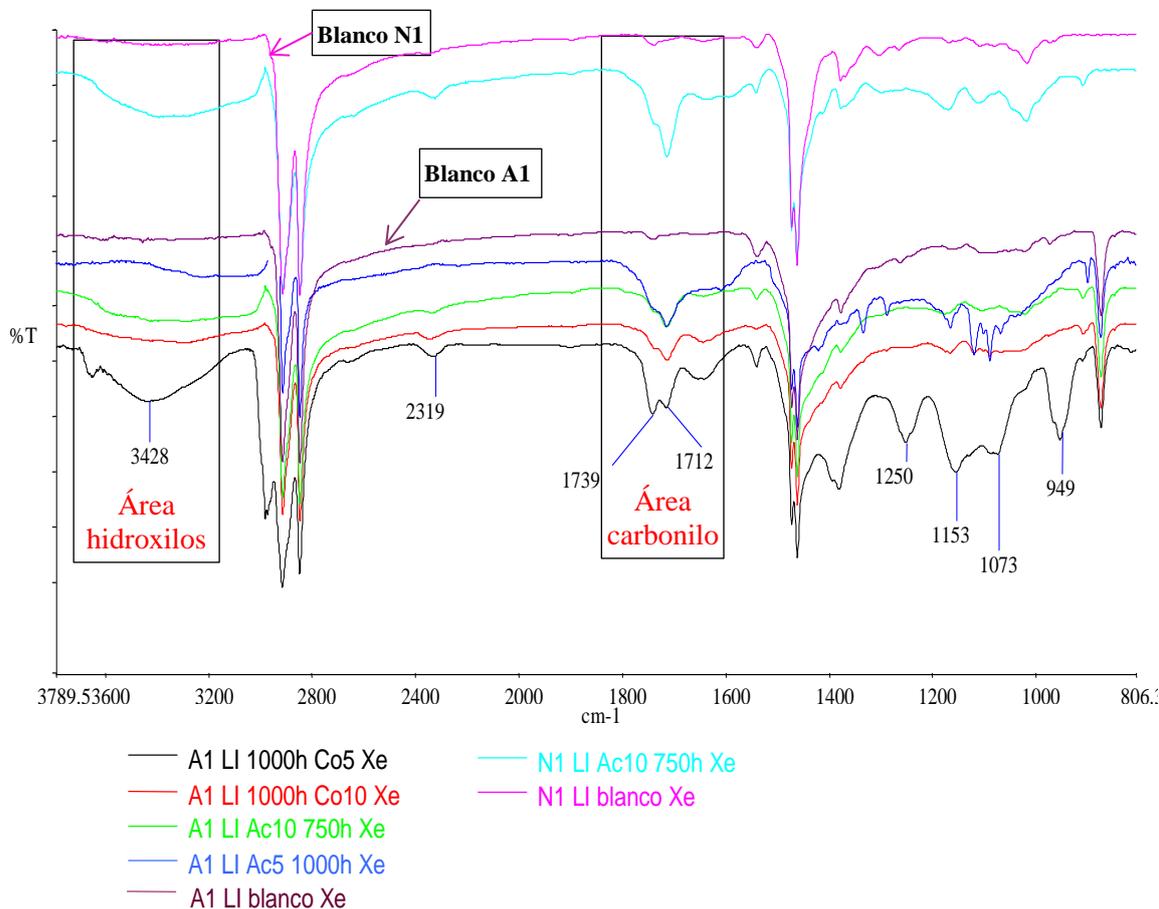


Figura 3.25 Espectros HATR de bolsas A1 y N1 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe

La bolsa N1 con el tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y cámara de Xe presentó un incremento de grupos carbonilo e hidroxilo similar a la bolsa A1 con el tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy, lo que se presenta en la Figura 3.25. La formación de estos grupos en la estructura polimérica de la bolsa plástica sin aditivo permite concluir que la radiación puede lograr un ataque igual al alcanzado por los aditivos pro-oxidantes, y que la radiación ionizante puede ser el factor más importante sobre el aditivo para provocar la degradación de las bolsas analizadas en esta investigación. Lo que se mencionó anteriormente se observa al comparar los resultados obtenidos en los dos sistemas de radiación y en las dos dosis aplicadas que se presentan en las Figuras 3.26 y 3.27.

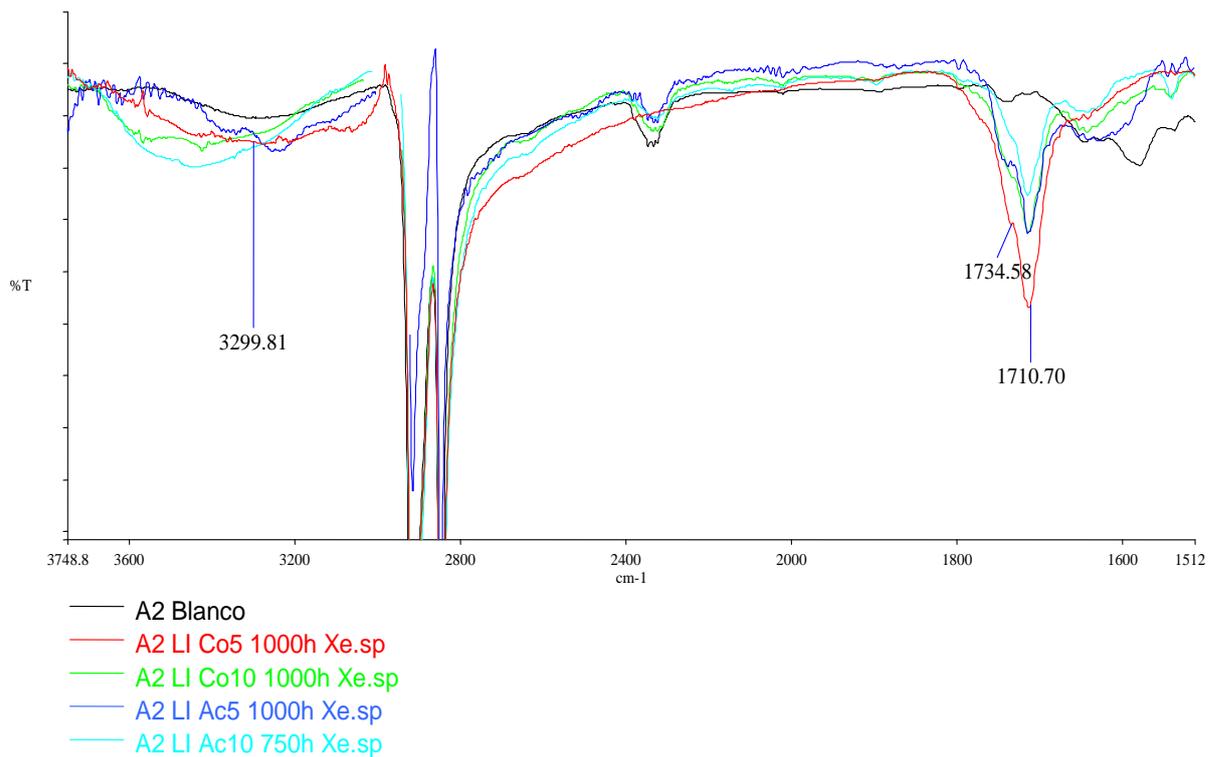


Figura 3.26 Espectros HATR de la bolsa A2 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe

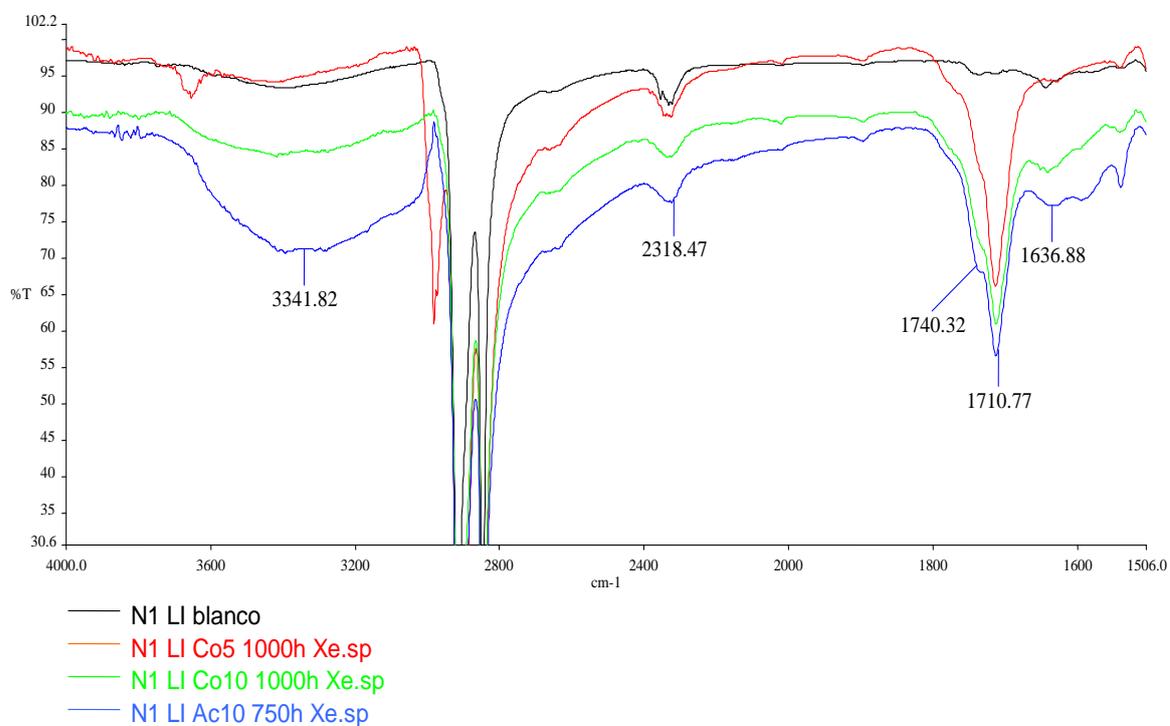


Figura 3.27 Espectros HATR de la bolsa N1 expuestas a diferentes tratamientos de radiación ionizante y cámara de Xe

Estas figuras presentan los espectros de las muestras al final de cada tratamiento. El espectro de la bolsa A2 en acelerador de electrones a 10 kGy se logró obtener hasta las 750 h de exposición en la cámara de Xe porque presentó una fragilización total después de este periodo. El espectro de la bolsa N1 sometido al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy no se pudo registrar ya que se tuvo inconvenientes con el equipo.

Finalmente, los espectros FTIR obtenidos por HATR permitieron observar cambios superficiales en las probetas de bolsas A1, A2 y N1. La Figura 3.28-a indica la diferencia que existió entre el lado expuesto directamente a la radiación ionizante y ultravioleta del PEAD y el lado reverso de la probeta analizada de la bolsa A1.

Todas las bolsas mostraron el mismo comportamiento en este análisis, el lado irradiado presentó un incremento mayor al lado que no se encontraba expuesto como se presenta en la Figura 3.28-a, sin embargo se contrapone al resultado presentado en la investigación de Quiroz et al. (2009) en el cual presentó una diferencia más significativa como se observa en la comparación de los espectros en la Figura 3.28, en donde la Figura 3.28-b presenta el incremento del índice de carbonilo al ser expuesto sólo a luz ultravioleta en cámara de Xe.

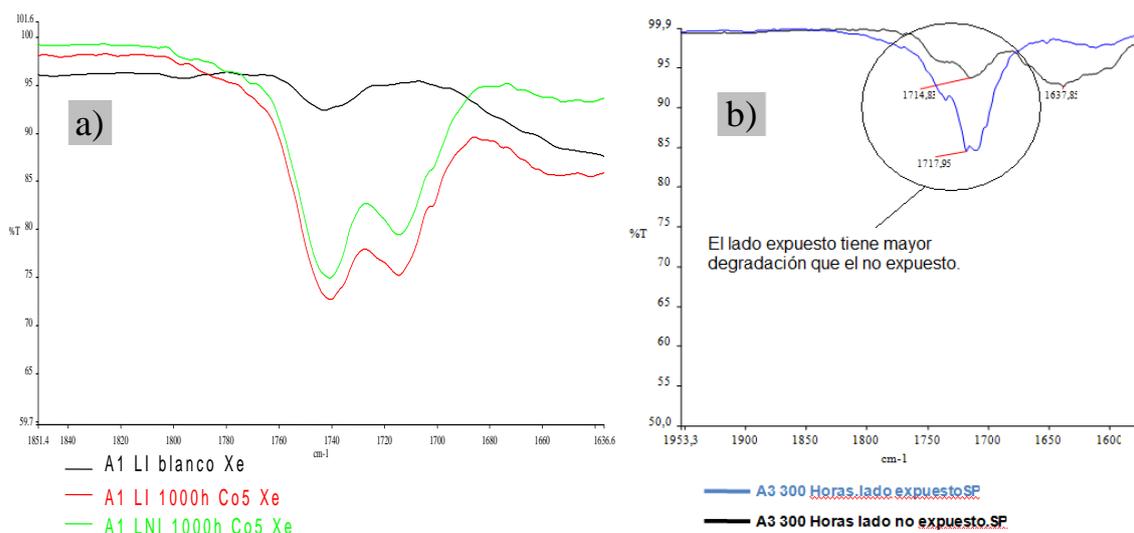


Figura 3.28 a) Espectros HATR de bolsa A1 de lado expuesto (LI) y lado no expuesto (LNI) a radiación ionizante y cámara de Xe; b) Espectros HATR de bolsa A1 de lado expuesto (LI) y lado no expuesto (LNI) en cámara de Xe en la investigación de Quiroz et al. (2009)

Esta diferencia puede ser resultado de la aplicación previa de radiación ionizante, que permitió la ionización de los átomos de la macromolécula en todo su estructura y no sólo a nivel superficial como lo hace la radiación ultravioleta.

3.3.3 ANÁLISIS TÉRMICO

La degradación acelerada causó mayor incremento en el porcentaje de cristalización respecto a la degradación térmica. Las Figuras 3.29 a 3.32 exponen la evolución en la cristalización del PEAD de las bolsas analizadas después de cada tratamiento.

El análisis térmico de las bolsas se realizó con base en la variación de la entalpía de fusión de las muestras, con la cual se calculó el porcentaje de cristalización para determinar cambios en la estructura del polietileno. El aumento de escisiones en la cadena pudo causar una reorganización de las nuevas cadenas y el aumento de zonas cristalinas. Por otro lado, en algunas figuras se observa una evolución aleatoria de los resultados, a causa de las cadenas ionizadas o los grupos reactivos que pueden provocar la reticulación del material o formación de radicales que impiden la reorganización de las cadenas, favoreciendo a las zonas amorfas (Ojeda et al., 2011, p. 706).

- **Fuente de Co-60**

Las bolsas A1 y A2 presentaron un comportamiento similar de tendencia al incremento de zonas cristalinas como se indica en la Figura 3.29 hasta las 250 h de exposición a lámpara de Xe, mientras la bolsa N1 mostró una evolución más aleatoria entre el aumento y descenso del porcentaje de cristalización en el tratamiento de 5 kGy y degradación acelerada. La bolsa A1 alcanzó el máximo valor de cristalización de 63,5% respecto a las bolsas A2 y N1.

El tratamiento previo en fuente de Co-60 con 5 kGy es el único que provocó que la bolsa N1 muestre un descenso en la concentración de zonas cristalinas. El máximo aumento de los grupos carbonilo que se presentó en la Figura 3.22 (sección 3.3.2.1) pudo ocasionar radicales que reaccionaron entre sí y promovieron la reticulación, lo que provocó el descenso del porcentaje de cristalización.

La muestra expuesta a 750 h de la bolsa A2 se fragilizó totalmente dentro de la cámara de Xe, razón por la cual no se pudo obtener suficiente material para realizar el ensayo por calorimetría diferencial de barrido. Por esto la Figura 3.29 no presenta la barra correspondiente a la bolsa A2.

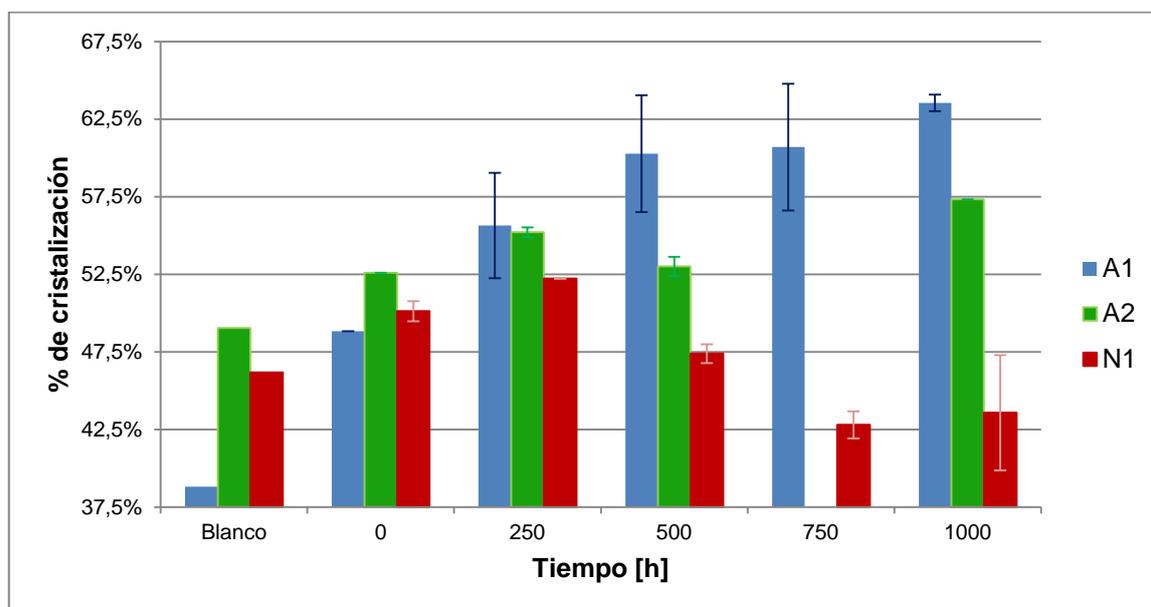


Figura 3.29 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación acelerada

La Figura 3.30 grafica las concentraciones de cristales formados con el tratamiento de fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada. El porcentaje de cristalización más alto fue alcanzado por la bolsa A1 con un 67,3% a las 750 h de este tratamiento.

La aleatoriedad de los porcentajes de cristalización que se observan pueden ser resultado del aumento en el tamaño de las zonas cristalinas, cambio en los

tamaños moleculares producidos por la escisión de las cadenas y la cristalización secundaria que ocurren por la incidencia de la radiación ionizante y la degradación en cámara de Xe.

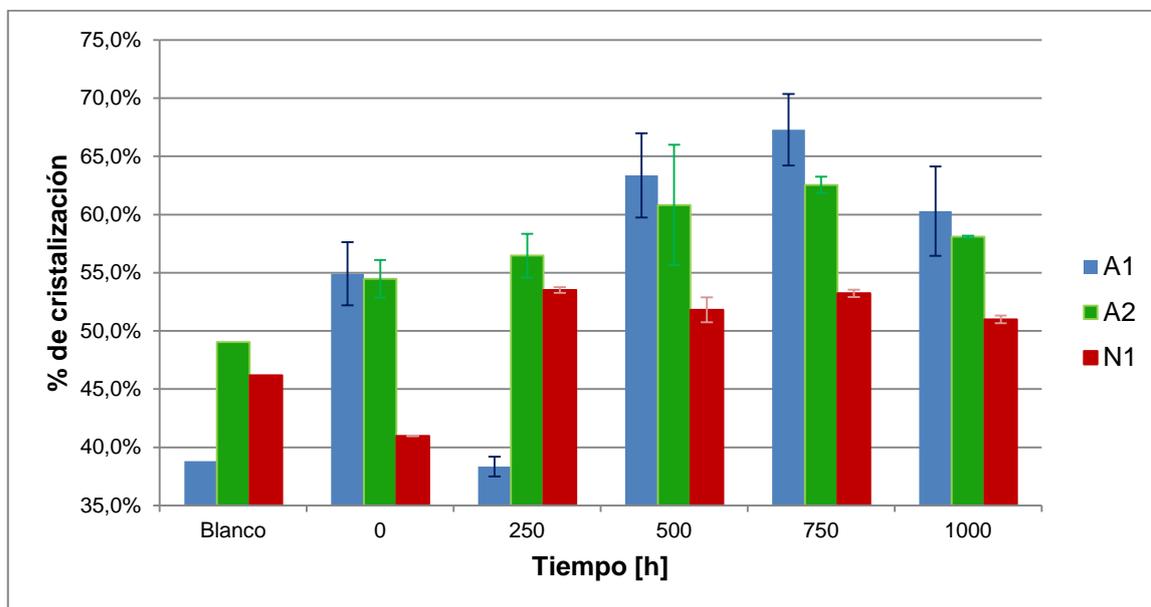


Figura 3.30 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación acelerada

- **Acelerador de electrones**

En cuanto al tratamiento con radiación beta y degradación acelerada, las bolsas A1 y A2 tuvieron una evolución diferente respecto al tratamiento con radiación gamma. Los tres tipos de bolsas tuvieron un comportamiento aleatorio a lo largo de las 1 000 h de degradación acelerada como se observa en las Figura 3.31 y 3.32.

En la Figura 3.31 se muestra la variación en el porcentaje de cristalización que se produjo con el pre-tratamiento de radiación ionizante a la dosis de 5 kGy en el acelerador de electrones de las bolsas A1, A2 y N1. Las barras que corresponden al periodo de 0 h manifiestan un incremento porcentual súbito del 49% cuando se somete la bolsa A1 con la dosis de 5 kGy respecto a su valor inicial; mientras que, al final del experimento, la bolsa A1 presentó un 57,8% de cristalización, la bolsa

A2 un 59,2% y la bolsa N1 un 55,7%, presentando un incremento en sus respectivos porcentajes de cristalización inicial.

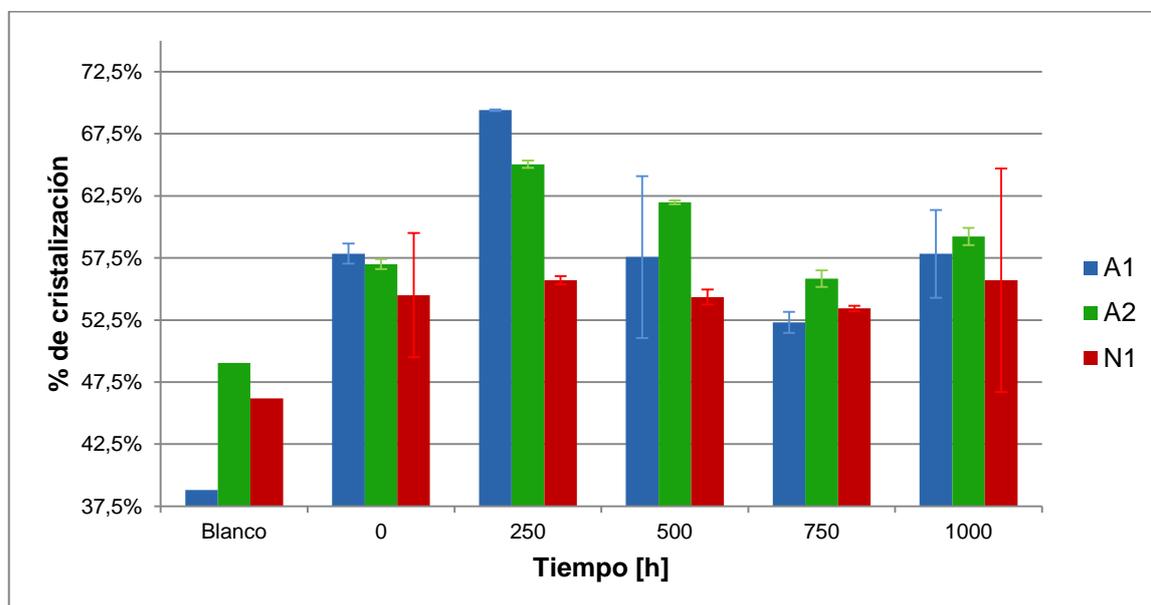


Figura 3.31 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación acelerada

Los efectos de la dosis de 10 kGy se presentan en la Figura 3.32, en la cual las bolsas presentaron un incremento en el porcentaje de cristalización. La bolsa A1 alcanzó un 59,1%, la bolsa A2 un 57,6% y la bolsa N1 un 49,8% de porcentaje de cristalización final. La variación aleatoria en la cantidad de cristales que se forman o destruyen en la muestra es producida por la cantidad de radicales que se pueden formar. El descenso en esta propiedad se produce cuando las escisiones en la cadena son muy cercanas, permitiendo que los radicales se unan y promuevan la reticulación, interfiriendo en la formación de las zonas cristalinas. Mientras si se lograron producir escisiones alejadas, permitirán su ordenamiento y provocan un incremento de zonas cristalinas en el polímero (Dhillon et al., 2013, p. 15).

La variación en el porcentaje de cristalización de las bolsas A1, A2 y N1 no muestra una variación muy alta, lo que puede indicar que se necesita más tiempo de exposición para observar cambios más significativos como se ha determinado en investigaciones realizadas por Muniyasamy, Corti y Chiellini (2012).

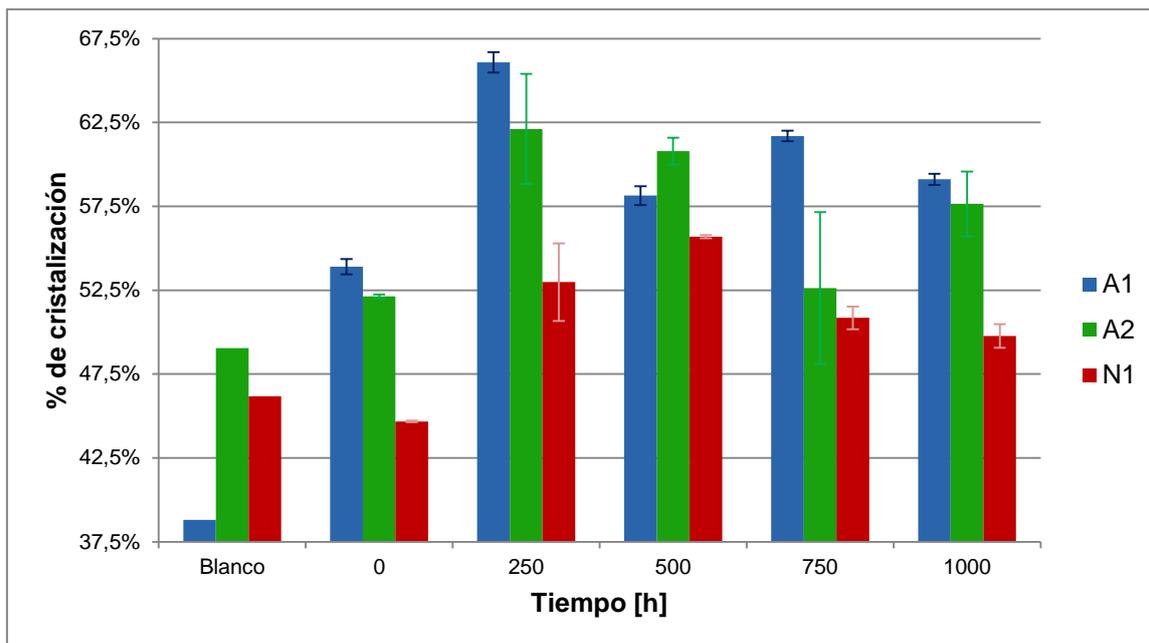


Figura 3.32 Variación del porcentaje de cristalización en las probetas sometidas al tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación acelerada

Como segundo punto en el análisis térmico del material se presenta el cambio en la temperatura de fusión de las bolsas A1, A2 y N1 durante el experimento en los cuatro tratamientos. En la Tabla 3.10 se presentan dichos valores, en donde se aprecia el cambio en la temperatura de fusión del PEAD.

Tabla 3.10 Temperaturas de fusión de bolsa A1 sometida al tratamiento de radiación ionizante y degradación en cámara de Xe

Tipo de bolsa	Periodo de exposición	Tipo de fuente			
		Fuente de Co-60		Acelerador de electrones	
		5 kGy	10 kGy	5 kGy	10 kGy
A1	Blanco	137,8 ± 0,1	137,8 ± 0,1	137,8 ± 0,1	137,8 ± 0,1
	0 h	134,3 ± 0,3	131,4 ± 1	134,8 ± 0,3	135,1 ± 0,3
	1 000 h	127,7 ± 0,6	123,3 ± 7	130,9 ± 3	129,0 ± 0,3
A2	Blanco	133 ± 0,2	133 ± 0,2	133 ± 0,2	133 ± 0,2
	0 h	134,6 ± 0,1	132,2 ± 1,5	134,7 ± 0,3	134,5 ± 0,3
	1 000 h	127,1 ± 0,1	128,4 ± 0,3	127,7 ± 0,3	129,3 ± 0,1
N1	Blanco	131,7 ± 0,2	131,7 ± 0,2	131,7 ± 0,2	131,7 ± 0,2
	0 h	130,6 ± 0	130,6 ± 0,5	133,6 ± 0,3	133,4 ± 0,3
	1 000 h	128,1 ± 0,1	127,6 ± 0,1	126,2 ± 0,2	128,4 ± 0,1

$$\bar{x} \pm \sigma, n = 2$$

La temperatura de fusión del material de la bolsa A1 analizado mostró un descenso, como se observa en la Tabla 3.10. La bolsa A1 tuvo el mayor descenso con un 11% a las 1 000 h respecto al valor del blanco en el tratamiento con fuente de Co-60 a 10 kGy. El descenso en la temperatura coincide con el incremento del porcentaje de cristalización en la Figura 3.30, la cual se puede atribuir a la cristalización secundaria producida por el empaquetamiento de moléculas de menor tamaño. El descenso de la temperatura de fusión indica el incremento de escisiones en la cadena y ramificaciones como la formación de grupos carbonilo (Corti et al., 2010, p. 1113).

Cabe mencionar que las probetas de las bolsas a partir de las 750 h de exposición en la cámara de Xe fueron más frágiles, coincidiendo con los datos presentados en las tablas y figuras anteriores. La manipulación de las probetas desde este periodo se realizó con mayor dificultad, ya que a mayor cristalinidad del material, su flexibilidad disminuye. Lo cual se puede observar en la Figura 3.33, en la cual se presenta la fragilidad del material al colocarlo dentro de los panes para realizar el ensayo de calorimetría diferencial de barrido.

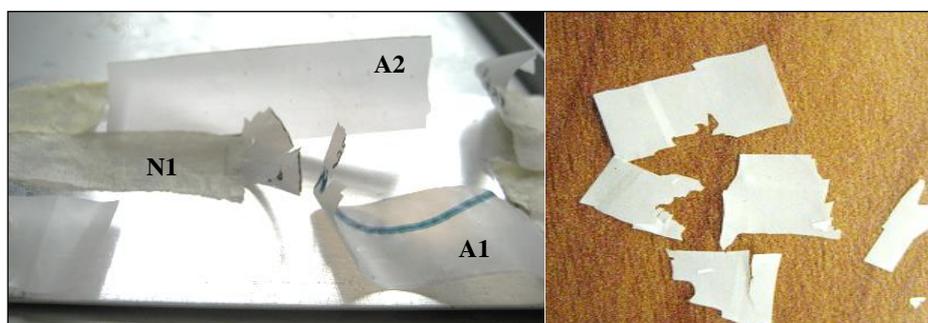


Figura 3.33 Probetas de bolsas A1, A2 y N1 sometida al tratamiento de radiación ionizante y degradación en cámara de Xe durante 1 000 h

3.4 ANÁLISIS DE LA RELACIÓN ENTRE LAS DOSIS ABSORBIDAS Y LOS SISTEMAS DE RADIACIÓN APLICADOS RESPECTO AL NIVEL DE DEGRADACIÓN DE LAS BOLSAS CON ADITIVO PRO-OXIDANTE

Los resultados analizados en el capítulo 3.2 y 3.3 al final de cada tratamiento se utilizaron para el análisis de la relación entre los tratamientos aplicados respecto al nivel de degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante. Para determinar el mejor tratamiento se utilizó el programa STATGRAPHICS Centurion XV.I, en el cual se introdujeron como variables de respuesta el punto de fragilidad, el índice de carbonilo y el porcentaje de cristalización. El análisis se realizó introduciendo los datos obtenidos al final de cada tratamiento.

El análisis se realizó en función del diseño experimental 2^4 , como se explicó en el Capítulo 2. Las cuatro variables de entrada tuvieron dos niveles cada una, que se definieron de la siguiente manera:

- Proveedor: Bolsas Flexiplast S.A. (A1) y Paraíso del Ecuador (A2)
- Sistema de radiación: Fuente de Co-60 (0,28 kGy/h) y acelerador de electrones (936 kGy/h)
- Dosis de radiación: 5 y 10 kGy (Ferreto et al., 2012, pp. 958–961)
- Tipo de degradación: térmica y acelerada

El análisis estadístico del diseño multifactorial realizado permitió obtener los gráficos de Pareto para cada variable de respuesta como se observa en las Figuras 3.34, 3.35 y 3.36. El gráfico de Pareto es una representación gráfica de los efectos en orden decreciente según su efecto en el experimento, sin tomar en cuenta distribuciones probabilísticas. Los gráficos estandarizados se obtienen al transformar a un estadístico t cada efecto, dividiéndolo para su error estándar. Este gráfico se utilizó para descartar los factores y las combinaciones con menor influencia en las variables de respuesta, y poder centrar el análisis en menos factores. El factor que se descartó con los gráficos de Pareto se analizará en

función de factores técnicos, económicos y funcionalidad para el proyecto (Gutiérrez y Salazar, 2008, pp. 195–199).

La Figura 3.34 indica que el factor: tipo de degradación tiene el mayor efecto sobre el punto de fragilidad, además se puede concluir que el sistema de radiación está en segundo lugar de importancia. En este diagrama se puede concluir que los efectos del tipo de bolsa y la dosis absorbida son los de menor importancia. En el gráfico de Pareto se observa una línea azul que indica a su derecha los factores importantes y a su lado izquierdo se muestran aquellos menos relevantes. Este diagrama indica que el 20% de los factores es responsable del 80% de los resultados; es decir que en la Figura 3.34 el tipo de degradación es el factor responsable de la caída en el punto de fragilidad de las probetas. Las barras se presentan en dos valores, con lo cual se indica que la variable es afectada positivamente o incrementa cuando la barra es ploma, mientras disminuyen cuando la barra es azul.

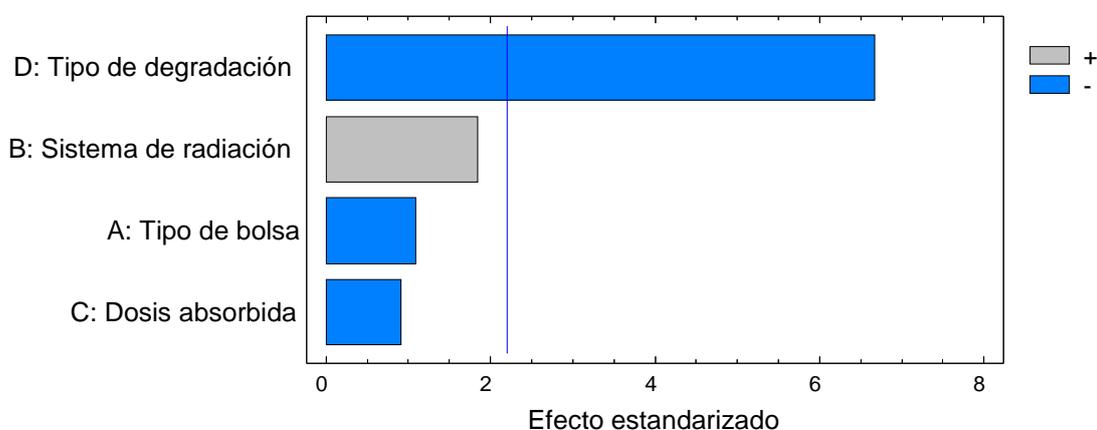


Figura 3.34 Diagrama de Pareto para el punto de fragilidad en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones

La Figura 3.35 indicó, por otro lado, que el aumento del índice de carbonilo está afectado mayormente por el tipo de degradación y el tipo de bolsa. La dosis absorbida y el tipo de radiación quedan dentro los factores menos importantes al estar al lado izquierdo de la línea azul, que separa los factores estadísticamente relevantes con un 5% de incertidumbre.

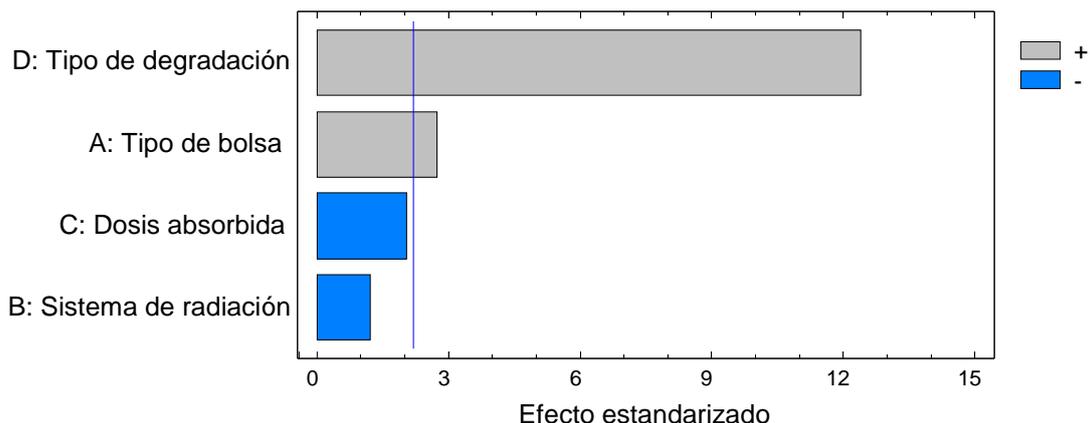


Figura 3.35 Diagrama de Pareto para el índice de carbonilo en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones

El incremento en el porcentaje de cristalización es causado en su mayoría por el tipo de degradación y el tipo de bolsa, ya que los efectos estandarizados de estos factores se ubican a la derecha de la línea azul como se presenta en la Figura 3.36. La dosis absorbida y el tipo de radiación son factores menos relevantes al estar al lado izquierdo.

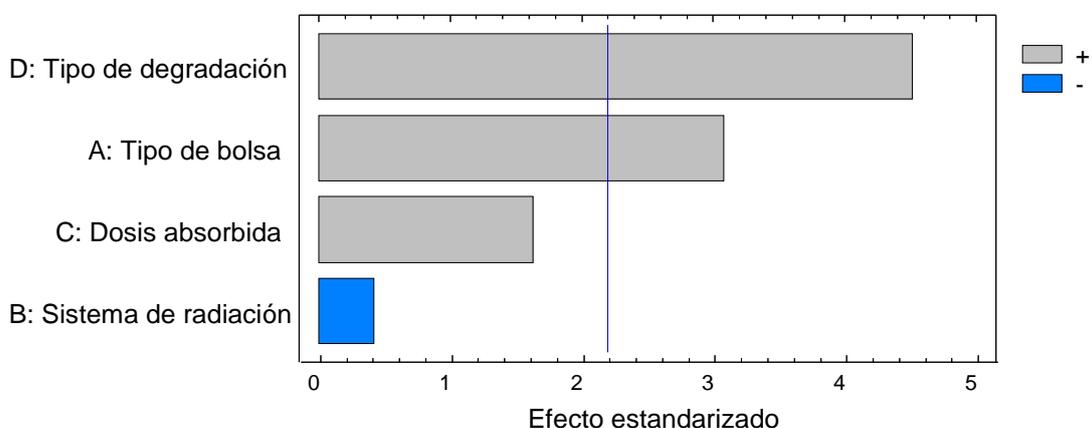


Figura 3.36 Diagrama de Pareto para el porcentaje de cristalización en función de los cuatro factores analizados y sus respectivas interacciones

Para complementar el análisis, el software permitió obtener tablas de optimización para cada variable de respuesta, las cuales se resumieron en la Tabla 3.11. Para obtener la mayor degradación del PEAD se optimizó los datos con el objetivo de minimizar el punto de fragilidad, maximizar el índice de carbonilo y el porcentaje de cristalización. Este análisis determinó que la bolsa A1 tuvo la mayor degradación en cámara de Xe con el pretratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy.

Tabla 3.11 Optimización de respuestas obtenidas a través del software STATGRAPHICS Centurion XV.I para la determinación del mejor tratamiento para cada variable de respuesta analizada

Objetivo	Minimizar el punto de fragilidad	Maximizar el índice de carbonilo	Maximizar el porcentaje de cristalización
Valor óptimo de variable	0	2,6623	61,33%
Tipo de bolsa	A1	A1	A1
Sistema de radiación (kGy/h)	0,28 (Fuente de Co-60)	0,28 (Fuente de Co-60)	0,28 (Fuente de Co-60)
Dosis absorbida (kGy)	10,0	5,0	5,0
Tipo de degradación	Acelerada	Acelerada	Acelerada

Se vinculó los datos obtenidos en las optimizaciones y los resultados de los diagramas de Pareto para determinar el mejor nivel de cada factor analizado.

Tabla 3.12 Cuadro comparativo de características de dos tipos de sistemas de radiación: fuente de Co-60 y acelerador de electrones

Características	Fuente de Co-60	Acelerador de electrones
Penetración	Fuerte, atenuación exponencial	Rango limitado
Potencia (rendimiento)	Baja	Alto
Costos de operación	Alto	Bajo
Tasa de radiación	Baja	Alto
Fuente de energía	Isótopo radioactivo	Electricidad
Facilidad de operación	Fácil de operar y mantener	Operación y mantenimiento complicado
Escudo o protección	Requiere aislamientos más grandes al producir radiación continuamente	Requiere menor protección externa ya que el equipo se puede apagar y encender con un sistema electrónico
Fuente de atenuación	La constante atenuación de la fuente de poder requiere de una adición regular de la misma	No tiene atenuación

(Makuuchi y Cheng, 2012, p. 14)

En función de la Tabla 3.11 se espera que la fuente de Co-60 sea el sistema de

radiación escogido; sin embargo, al analizar los diagramas de Pareto se determinó que el sistema de radiación puede ser cualquiera de los dos presentados en el presente proyecto. Por este motivo, se escogió el sistema de radiación en función de las características de los equipos con base en la información presentada en la Tabla 3.12.

El acelerador de electrones fue el equipo seleccionado para el diseño del proceso con proyección a una posible aplicación a escala industria. Esta decisión se basó, en primer lugar, en las limitaciones operativas de la fuente de Co-60, ya que para irradiar con una dosis de 5 kGy se necesitó 24 h; mientras que el acelerador de electrones irradia 10 kGy en 20 s.

Entre otros aspectos, el acelerador de electrones tiene varias ventajas sobre una fuente de radiación gamma, algunas de las cuales se describieron en la Tabla 3.12. El acelerador de electrones no produce desechos radioactivos, ya que su fuente de poder es la electricidad. Además, la tasa de irradiación es alta en la mayoría de instalaciones de este tipo, permitiendo el procesamiento continuo de cualquier material al utilizar bandas transportadoras; al final de estas bandas, el material es apto para su manipulación sin ningún cuidado extra. Por otro lado, en la fuente de Co-60 se debe esperar un tiempo para acceder a los materiales irradiados hasta que se remueva el ozono formado en la cámara de radiación.

Los aceleradores de electrones son instalaciones que se han utilizado enormemente alrededor del mundo, existiendo inclusive instalaciones móviles para el tratamiento de aguas y lodos. De igual manera, la industria polimérica utiliza esta técnica para lograr polimerizaciones a bajas temperaturas, reticulaciones, modificaciones y esterilizaciones sin pérdidas de material. Es un equipo cuya fuente de poder es la electricidad y sus costos de operación son bajos. Además, en el Ecuador el departamento de Ciencias Nucleares de la Escuela Politécnica Nacional presta los servicios al medio externo del acelerador de electrones para muchas industrias.

La dosis absorbida se escogió en función de las optimizaciones presentadas en la Tabla 3.11. La dosis de 5 kGy permitió obtener el máximo índice de carbonilo y el porcentaje de cristalización, mientras el porcentaje de elongación se incrementará. Basado en el apartado 1.2.2 Efectos de la degradación en polímeros, el índice de carbonilo es la variable de respuesta que se desea incrementar por encima de las demás variables para fomentar la degradación abiótica del polímero y su subsecuente degradación biótica, ya que los grupos carbonilo formados en la cadena son más accesibles para los microorganismos, por lo tanto si la dosis absorbida de 5 kGy permite alcanzar la degradación deseada no será necesario gastar más recursos en llegar a la dosis de 10 kGy (Ojeda et al., 2009, pp. 967–968).

El tipo de degradación que influye más en la degradación en función de los diagramas de Pareto y la tabla de optimización es la degradación acelerada, es decir que la degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante no se logra sólo con la temperatura. Mientras que la degradación en cámara de Xe combina la aplicación de calor y luz ultravioleta, con la cual se provocó daños en las macromoléculas.

En definitiva, la mejor relación escogida para la degradación de las bolsas con aditivo pro-oxidante es el acelerador de electrones con la dosis de radiación de 5 kGy y la degradación acelerada en cámara de Xe.

Evaluación del efecto de la radiación ionizante en la degradación de bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante respecto a trabajos previos

La evaluación del efecto de la radiación ionizante en la degradación de bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante respecto al trabajo previo a esta investigación permitió definir si la radiación ionizante activa el aditivo o mejora las propiedades del PEAD.

Los mejores resultados obtenidos para maximizar el índice de carbonilo en el

presente proyecto se obtuvo al aplicar radiación ionizante con la fuente de Co-60 con dosis de 5 kGy en la bolsa A1 como se presentó antes en la Tabla 3.12. Los resultados obtenidos con este tratamiento se resumen en la Tabla 3.13.

Tabla 3.13 Resultados obtenidos en el análisis de las propiedades de la bolsa A1 con radiación en fuente de Co-60 a 5 kGy con degradación en cámara de Xe

Sistema de radiación	Dosis absorbida (kGy)	Tipo de degradación	Porcentaje de elongación	Índice de carbonilo	Porcentaje de cristalización
Fuente de Co-60	5	Cámara de Xe	13,53	2,6379	63,5

La Tabla 3.14 permite reconocer directamente la influencia de la radiación ionizante en las moléculas de PEAD de las bolsas con aditivo pro-oxidante al comparar la columna de los resultados obtenidos en este proyecto contra el trabajo de Quiroz et al. (2009). En los dos trabajos se concluyó que la degradación en cámara de Xe causa el daño más significativo en la estructura polimérica, por lo que se compararon los valores obtenidos bajo las condiciones de luz ultravioleta y temperatura a 63 °C (pp. 186–189).

Tabla 3.14 Comparación de parámetros evaluados en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante con y sin la aplicación previa de radiación ionizante

Propiedad evaluada	Degradación en cámara de Xe	
	Fuente de Co-60 5 kGy	Quiroz et al. (2009)*
Cambio porcentual del valor inicial del porcentaje de deformación a la ruptura (%)	4,19	4,48
Cambio porcentual del valor inicial de resistencia a la tracción (%)	130,16	52,3
Variación en el índice de carbonilo	0,869	0,692
Variación de temperatura (°C)	10,1	5

(Quiroz et al., 2009, pp. 186–189)

Los resultados obtenidos con el previo tratamiento de radiación ionizante demuestran su efecto positivo en la degradación de la matriz polimérica al evidenciar el aumento del índice de carbonilo y de la temperatura de fusión de las

bolsas con aditivo pro-oxidante al final de las 1 000 h de exposición en cámara de Xe. La Tabla 3.14 muestra un incremento porcentual del 25,58% en el índice de carbonilo en el presente trabajo respecto a los resultados que Quiroz et al. (2009) obtuvieron con una degradación acelerada directa, además el aumento de la temperatura de fusión se duplicó. Estos incrementos demuestran una afectación clara a la estructura del polímero, ya que un aumento en el índice de carbonilo indica mayor presencia de radicales y por ende mayor puntos de rotura en la cadena. Adicionalmente, el descenso de la temperatura de fusión implica un aumento en de las fases cristalinas del PEAD, promoviendo su fragilización (pp. 186–189).

Por otro lado, se debe considerar que las propiedades mecánicas fueron evaluadas durante 120 h, al final de las cuales con el pre-tratamiento de radiación en fuente de Co-60 se obtuvo una mayor caída en el cambio porcentual del porcentaje de deformación a la rotura. Pero en la resistencia a la tracción se registró un incremento respecto al valor inicial de las probetas, mientras Quiroz et al. (2009) presentaron un descenso de esta propiedad. Los resultados de las propiedades mecánicas antes analizadas en el apartado 3.3.1 en las Figuras 3.14 y 3.15 indican que el cambio es aleatorio pero a las 120 h muestra una tendencia al descenso.

El registro del cambio en las propiedades mecánicas no se realizó en los mismos periodos en que se midieron los cambios en los termogramas y los espectro FTIR puesto que se esperaba una fragilización total de la estructura hasta las 120 h por los resultados mostrados por Quiroz et al. (2009), sin embargo en el presente trabajo no se detectó la pérdida total de estas propiedades. Estos reportes indican que aunque se presente un descenso en las propiedades mecánicas, no se puede asegurar que la estructura del polímero está destruida ya que la formación de radicales carbonilo se hizo notoria a partir de las 250 h de exposición.

3.5 DISEÑO DEL PROCESO PARA LA DEGRADACIÓN DE BOLSAS PLÁSTICAS POR RADIACIÓN IONIZANTE

3.5.1 CAPACIDAD DE LA PLANTA

La capacidad de la planta de degradación de bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante se diseñó con base en los desechos que ingresan a la estación de transferencia norte de Quito. El promedio de los residuos sólidos urbanos que ingresaron a esta estación en el año 2014 fue 306 044,71 t (EMGIRS-EP, 2014, p. 5). La cantidad de bolsas plásticas que se encuentran en los desechos urbanos de Quito es el 1% del total, de las cuales el 80% son oxo-biodegradables según la investigación realizada por Jaramillo (2014). Para facilitar los cálculos se redondeó la cifra en 6 t/día, cantidad que debe permanecer dentro de las cámaras de arco de Xe por quince días puesto que esta etapa del proceso es por lotes. El cálculo respectivo para la determinación de la capacidad de la planta se presenta en el Anexo V.

3.5.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

El proceso para la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante a través de radiación ionizante y lámparas de Xe se realizará con las siguientes consideraciones.

- Primero, la empresa Reciclar se encargará de la separación y entrega del material ya clasificado en la estación de transferencia norte de Quito.
- Segundo, este proyecto es una propuesta para el municipio como parte de la gestión de residuos sólidos urbanos de Quito, por lo tanto los equipos para el lavado y las cámaras de arco de Xe se ubicarán en la estación de transferencia de Zámbriza.
- Tercero, el plástico ingresará a una línea de lavado para eliminar las impurezas que puedan contener debido a su contacto con otro tipo de residuos. Se aclara que este punto se puede eliminar para evitar el

consumo de agua en este proceso, ya que las bolsas tratadas se destinarán al relleno sanitario y no necesitarían una limpieza profunda.

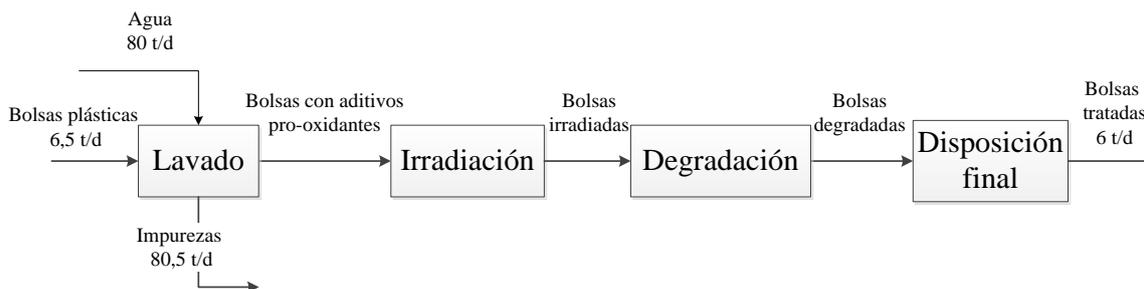
- Cuarto, las bolsas con aditivo pro-oxidante lavadas serán agrupadas en fardos de 5 kg, los cuales tendrán dimensiones menores a las cajas que ingresarán al acelerador de electrones.
- Finalmente, los fardos se transportarán hacia el Laboratorio del Acelerador de Electrones en la Escuela Politécnica Nacional, en donde ofrecen el servicio al medio externo de irradiación de productos. Se irradiará las bolsas y se regresarán a la estación de transferencia de Zámiza para ingresar a las cámaras de arco de Xe. Posteriormente se dispondrán en el relleno sanitario junto con el resto de RSU.

La irradiación de las bolsas se realizará en el acelerador de electrones ELU, el tiempo de operación se determinó en función del tamaño de las cajas, y la velocidad de la banda transportadora con la que atraviesa el haz de electrones, como se indica en el Anexo V. Este cálculo estableció que las 6 t se tratarán en 1 200 cajas al día, para luego ser sometidas a degradación en cuatro cámaras de arco de Xe, donde tendrán un tiempo de residencia de 15 días.

El proceso de degradación se realizará por lotes en cámaras adecuadas con lámparas de Xe, para que las bolsas estén expuestas a radiación ultravioleta con irradiancia de $0,35 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{nm})$ y a $63 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Los fardos serán distribuidos en cuatro estantes con cinco niveles cada uno y luego se ingresarán a las cámaras, donde se rotarán los estantes cada día durante su tiempo de residencia. Los cálculos realizados para la determinación del número de cámaras requeridos y su distribución se presentan en el Anexo V.

3.5.3 DIAGRAMAS DEL PROCESO

El diagrama de bloques que describen el proceso se presenta en la Figura 3.37.



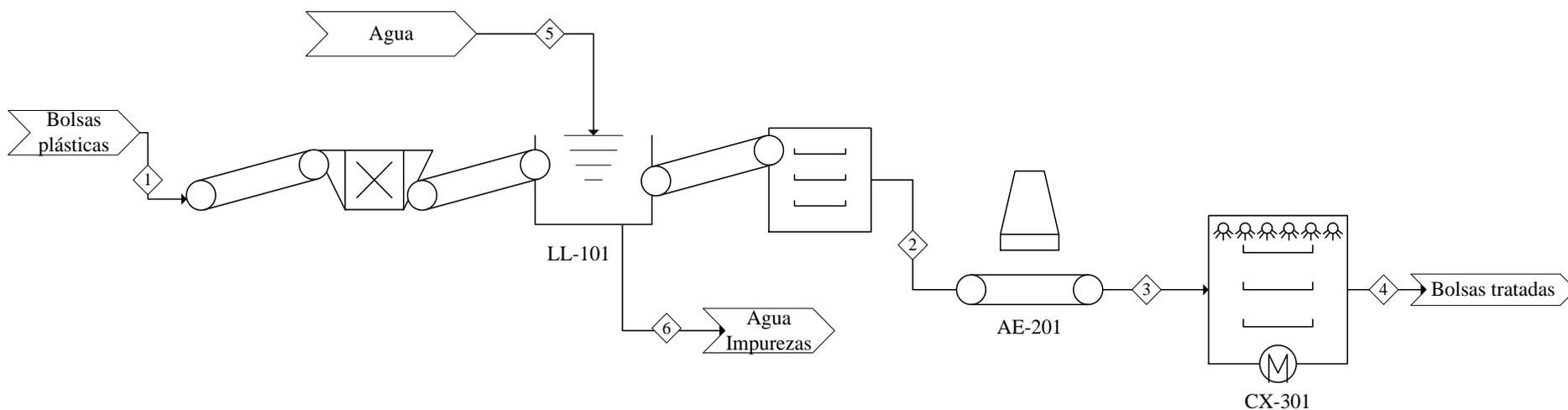
ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: "Estudio del efecto de dos tratamientos de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante"	
ELABORADO POR: Jenny Fernanda Aguilar Batallas	PÁGINAS: 1 de 1 BFD
FECHA: 27 de marzo del 2016	

Figura 3.37 Diagrama de bloques propuesto para el tratamiento de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante

La Tabla 3.15 presenta los diagramas de los equipos y su nomenclatura. A continuación la Figura 3.38 presenta el PFD y el balance de masa donde se indican los componentes y número de las corrientes del proceso.

Tabla 3.15 Descripción de la nomenclatura utilizada en el PFD

Descripción de equipos	Diagramas de equipos
Línea de lavado Equipo 1 en área 1	 LL-101
Acelerador de electrones Equipo 1 en área 2	 AE-201
Cámara de xenón Equipo 1 en área 3	 CX-301



Número de corriente	1	2	3	4	5	6
Temperatura (°C)	23	23	23	23	23	23
Flujo másico (kg/día)	6 567,5	6 000	6 000	6 000	80 000	80 567,5
Flujo másico de los componentes (kg/día)						
Orgánicos	-	-	-	-	-	-
Bolsas con aditivo pro-oxidante	6 000	6 000	6 000	6 000	-	-
Impurezas impregnadas	567,5	-	-	-	-	567,5
Agua	-	-	-	-	80 000	80 000

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA	
NOMBRE DEL PROYECTO: “Estudio del efecto de dos tratamientos de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante”	
ELABORADO POR: Jenny Fernanda Aguilar Batallas	PÁGINAS: 1 de 1 PFD
FECHA: 27 de marzo del 2016	

Figura 3.38 Diagrama de flujo del proceso (PFD) de tratamiento de radiación ionizante en la degradación de bolsas con aditivo pro-oxidante

3.6 ANÁLISIS DEL PERFIL ECONÓMICO DEL PROCESO

El análisis del perfil económico permitió obtener el costo de procesamiento e inversión inicial para el tratamiento de las bolsas plásticas con aditivo prooxidante. Para esto se consultó los precios en el mercado de los equipos y requerimientos necesarios para la ejecución del proceso que se indican en el PFD que se observa en el numeral 3.5.3. Los costos de los equipos se presentan en la Tabla 3.16. Las proformas comerciales se muestran en el Anexo VI, junto a las hojas de especificaciones de cada equipo.

Tabla 3.16 Precios comerciales de equipos

Descripción	Cantidad	Costo unitario	Inversión total
Línea de lavado y secado	1	53 840,00	53 840,00
Embaladora FYD250	1	4 445,00	4 445,00
Hornos de secado	4	9 700,00	38 800,00
Total			97 085,00

El análisis del costo del proyecto propuesto consideró como base de cálculo la producción de 1 año en que se tratarán 144 000 kg/día de bolsas con aditivo. Los costos del material plástico a tratar, la cantidad de cajas que se irradiarán y la cantidad de lámparas que se consumirán en este periodo se presentan en la Tabla 3.17. Además se incluye el costo de transporte de los fardos de bolsas hacia la Escuela Politécnica Nacional y el regreso a la estación de transferencia.

Tabla 3.17 Costos variables para el proceso para 1 año

Descripción	Cantidad para 1 año	Costo unitario (USD)	Costo total
Plástico tipo I (kg)	144 000	0,40	57 600,00
Lámparas de Xe (u)	2 719	394,45	1 072 406,72
Cajas para irradiación (u)	28 800	1,58	50 964,48
Transporte (u)	48	80	3 840,00
Total			1 184 811,20

Se realizó la consideración que la empresa Reciclar comercializa bolsas plásticas de supermercado clasificadas bajo el código de plástico tipo I, su proforma se indica en la Figura AV.1, por lo cual se asume que esta proveerá de las bolsas con aditivo y las entregará en la estación de transferencia Norte de Zámbez.

El cálculo de los costos del proyecto consideró los gastos por servicios básicos, es decir la cantidad de electricidad requerida para el funcionamiento de los equipos y la cantidad de agua necesaria para el lavado del plástico, los cuales se presentan en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18 Gasto por consumo de servicios

Servicio	Cantidad por 1 año	Costo (USD/Unidad)	Costo anual (USD)
Electricidad (kW-h)	89 136	0,08	7 130,88
Agua (m3)	1 920 000	0,50	960 000,00
Total			967 130,88

El personal considerado para el proceso será un ingeniero y un obrero que estarán a cargo de operar los equipos y controlar los procesos. Los salarios y los respectivos beneficios sociales se detallan en la Tabla 3.19.

Tabla 3.19 Costos de personal y mano de obra

	Salario mensual	Aporte patronal 9,45% al IESS	Total mensual sin bonificaciones	Total anual sin bonificaciones	13avo	14avo	Total anual
Ingeniero	1 200	113,40	1 086,60	13 039,20	1 086,60	366	14 491,8
Obrero	366	34,587	331,41	3 976,92	331,41	366	4 674,33
Total							19 166,13

Dentro de los costos totales se incluyó el mantenimiento de los equipos, para lo cual se calculó el 10% del costo fijo de los equipos. En la Tabla 3.20 se presenta el cálculo del costo del proceso por kg de material de bolsas plásticas, en la cual se incluye los costos de los equipos, los costos de su mantenimiento, los costos

de servicios básicos necesarios para el proceso, y los costos de personal. Además se tomó en cuenta la cantidad de material que se procesará en 1 año.

Tabla 3.20 Costos totales del proceso y por kg de material procesado en 1 año

Descripción	Valor (USD)
Costos variables	1 184 811,20
Costo servicios	967 130,88
Costo mantenimiento	9 708,50
Costo personal	19 166,13
Costo total	2 180 816,71
Bolsas tratadas en 1 año (kg)	144 000,00
Costo por kg de material	15,14

Finalmente, el análisis preliminar de costos determinó que tratar 1 kg de bolsas plásticas con aditivo pro-oxidante requeriría un gasto de 15,14 USD y la inversión fija será 97 085 USD.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La caracterización inicial de las bolsas con y sin aditivo pro-oxidante determinó que las bolsas son elaboradas con PEAD. Los espectros infrarrojos y sus temperaturas de fusión permitieron alcanzar esta conclusión. La temperatura de fusión de la bolsa A1 con aditivo fue 137,8 °C y de la A2 fue 133 °C, mientras la bolsa sin aditivo N1 tuvo una temperatura de fusión igual a 131,7 °C.
- La radiación proveniente de la fuente de Co-60 y el acelerador de electrones provocó el incremento en el porcentaje de elongación a la rotura. Además, la fuente de Co-60 a 5 y 10 kGy provocó un incremento en los valores de índices de carbonilo de las tres bolsas, aunque muy leves. Esto indica que sólo aplicar las dosis de radiación estudiadas no causan una degradación de la estructura polimérica.
- La estructura molecular del PEAD de las bolsas analizadas fue afectada en mayor grado por la radiación ionizante respecto a la degradación térmica, ya que el índice de carbonilo con el tratamiento de radiación fue más alto respecto a los valores obtenidos al final de la exposición térmica.
- La evaluación de la degradación térmica con el pre-tratamiento de radiación ionizante de las tres bolsas A1, A2 y N1 concluye que el aditivo pro-oxidante no acelera la degradación de las bolsas A1 y A2 respecto a la bolsa N1.
- La aplicación de temperatura por sí sola no causó daño en la estructura polimérica de las bolsas plásticas respecto al logrado por la combinación de luz ultravioleta y calor.

- La radiación ionizante causó un comportamiento similar de la bolsa N1 respecto a las bolsas A1 y A2, ya que en los diferentes tratamientos aplicados se observó una degradación de las bolsas sin aditivo igual o mayor a la degradación de las bolsas con aditivo.
- El mejor tratamiento para lograr la degradación abiótica de las bolsas es la combinación de radiación ionizante en fuente de Co-60 a una dosis de 5 kGy y degradación con cámara de Xe.
- La concentración de grupos carbonilo de la bolsa con aditivo pro-oxidante sometida a degradación acelerada en cámara de Xe aumentó con la aplicación del pre-tratamiento en fuente de Co-60 con dosis de 5 kGy respecto a la degradación sin pre-tratamiento.
- El acelerador de electrones es la mejor alternativa tecnológica respecto a la fuente de Co-60 para la implementación del presente proyecto a escala industrial debido a que ofrece el menor tiempo de residencia necesario para un proceso productivo comercial. El acelerador de electrones necesita 20 s para obtener una dosis de 10 kGy, mientras en la fuente de Co-60 se necesita 48 h para obtener la misma dosis.
- La implementación del presente proyecto para el tratamiento de 6 000 kg/día de bolsas plásticas provenientes de los RSU tendría un costo de procesamiento de 15,14 USD/kg. Este proyecto repercutiría en forma beneficiosa al incrementar el espacio disponible dentro del relleno sanitario de Quito.

4.2 RECOMENDACIONES

- Utilizar la radiación ionizante en acelerador de electrones para incrementar las propiedades mecánicas de plásticos con aditivo pro-oxidante desechadas en dosis mayores a 10 kGy para su reutilización.

- Investigar métodos para determinar la presencia y/o concentración del aditivo pro-oxidante en plásticos como caracterización inicial para estudios posteriores a esta investigación.
- Realizar pruebas de biodegradación sobre probetas de bolsas de PEAD con aditivo pro-oxidante irradiadas para determinar su biodegradabilidad después del tratamiento aplicado.
- Probar cuatro niveles de radiación (3, 6, 12 y 15 kGy) en el acelerador de electrones para determinar la dosis que provocaría mayor degradación, o el refuerzo de las propiedades mecánicas de las bolsas con aditivo pro-oxidante.
- Realizar un análisis termogravimétrico de las muestras para determinar el cambio en el peso molecular de la estructura polimérica.
- Utilizar cromatografía de exclusión por tamaño para conocer la evolución y el tamaño final de las moléculas del PEAD que se alcanza con la degradación abiótica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abou, H. M. Z., Ali, Z. I., Maksoud, T. M. A., y Khafagy, R. M. (2000). Structure – Property Behavior of Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(2), 179–200. [http://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(20000110\)75:2<179::AID-APP1>3.0.CO;2-B](http://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000110)75:2<179::AID-APP1>3.0.CO;2-B)
2. Alcérreca, M. (2011). América Latina, Situación actual y plantas de irradiación en México. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. México, Toluca.
3. Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., y Leong, K. H. (2011). An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science* (Vol. 36). Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>
4. Anwar, S. (2015). Non-degradable products: Plastic bags posing environmental hazards. *The Express Tribune*. Recuperado de <http://tribune.com.pk/story/828090/non-degradable-products-plastic-bags-posing-environmental-hazards/>
5. Arias, P., y Seilles, M. (2014). *Información Ambiental en Hogares*. Instituto Nacional De Estadísticas Y Censos, Inec. Ecuador.
6. ASEPLAS. (2016). Importaciones de las principales materias primas desde enero a noviembre 2014 vs 2015. *Integra*, 28-29.
7. ASTM D3418. (2012). Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning. *Annual Book of ASTM Standards*, 7. <http://doi.org/10.1520/D3418-12E01.2>

8. ASTM D3826. (2009). Standard Practice for Determining Degradation End Point in Degradable Polyethylene and Polypropylene Using a Tensile Test 1. *Annual Book of ASTM Standards*, 98(Reapproved 2008), 1–4. <http://doi.org/10.1520/D3826-98R13.2>
9. ASTM D5071. (2013). Standard Practice for Exposure of Photodegradable Plastics in a Xenon Arc. *Annual Book of ASTM Standards*, 06(Reaprobado 2013), 1–5. <http://doi.org/10.1520/D5071-06.2>
10. ASTM D6954-04. (2013). Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and. *Annual Book of ASTM Standards*, 04(Reaprobado 2013), 1–6. <http://doi.org/10.1520/D6954-04.least>
11. ASTM D882. (2012). ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. *Annual Book of ASTM Standards*, 12. <http://doi.org/10.1520/D0882-12.2>
12. Bardi, M. A. G., Kodama, Y., Giovedi, C., Rosa, D. S., y Machado, L. D. B. (2009). Effect of ionizing radiation on mechanical and thermal properties of low-density polyethylene containing pro-degradant agents. *International Nuclear Atlantic Conference*, 12.
13. BPF. (2011). *Assessing the environment impacts of oxo-biodegradable plastics across their life cycle: Industry response to the report*.
14. Cadena, Daniela. (2014) *Estudio de la biodegradación de cuatro tipos de bolsas oxo-biodegradables empleadas en la venta de productos, utilizando tierra compostable fresca, fresca más aireación y madura, simulando condiciones ambientales de humedad y temperatura del relleno sanitario ubicado en Quito*. (Tesis de pregrado). Universidad Politécnica Salesiana. Quito.

15. Carranza, N. (2010) *Diseño del proceso de lavado de residuos plásticos provenientes de invernadero*. (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional. Quito. Ecuador
16. Castillo, M. (2012). Consultoría para la realización de un estudio de caracterización de residuos sólidos urbanos domésticos y asimilables a domésticos para el Distrito Metropolitano de Quito. *EMASEO, Secretaría del Medio Ambiente*, 20-22. Quito, Ecuador. Recuperado de http://www.emaseo.gob.ec/documentos/pdf/Caracterizacion_residuos.pdf, (Diciembre, 2015)
17. Corti, A., Muniyasamy, S., Vitali, M., Imam, S. H., y Chiellini, E. (2010). Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 95(6), 1106–1114. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.018>
18. Craig, I. H., White, J. R., y Kin, P. C. (2005). Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene. *Polymer*, 46(2), 505–512. <http://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.11.019>
19. Dhillon, R. K., Singh, P., Gupta, S. K., Singh, S., y Kumar, R. (2013). Study of high energy (MeV) N⁶⁺ ion and gamma radiation induced modifications in low density polyethylene (LDPE) polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 301, 12–16. <http://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.02.014>
20. Drobny, J. G. (2013). *Ionizing radiation and polymers: principles, technology, and applications*. Oxford: Elsevier Inc.
21. Ehrenstein, G. W., Riedel, G., y Trawiel, P. (2012). *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

22. EMGIRS-EP. (2014). *Informe de rendición de cuentas 2014*. Quito. Recuperado de <http://www.emgirs.gob.ec/index.php/lotaip/informacion-de-rendicion-de-cuentas-2014>
23. Department of Environment. (2015). *BIODEGRADABLE CARRIER BAGS REPORT: EXEMPTIONS FROM THE NORTHERN*. Reino Unido.
24. Environmental Products Inc. (2016). TDPA Overview. Recuperado de <http://www.epi-global.com/en/products.php> (Enero, 2016)
25. Ferhoum, R., Aberkane, M., Ould, M., y Hachour, K. (2013). Analysis of thermal ageing effect (hold time - crystallinity rate - mechanical property) on high density polyethylene (HDPE). *International Journal of Materials Science and Applications*, 2(3), 109–114. <http://doi.org/10.11648/j.ijmsa.20130203.17>
26. Ferreto, H. F. R., Oliveira, A. C. F., Lima, L. F. C. P., Parra, D. F., y Lugão, A. B. (2012). Thermal, tensile and rheological properties of linear low density polyethylene (LLDPE) irradiated by gamma-ray in different atmospheres. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(8), 958–961. <http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2012.02.003>
27. Flexiplast S.A. (2009). FLEXIPLAST produce en Ecuador primera funda oxo-biodegradable. Recuperado de http://www.flexiplast.com/index.php?option=com_content&task=view&id=3&Itemid=3
28. Gallo, A. G., Avila, M. N., Arnal, M. L., Sánchez, J. J., y Müller, A. J. (2011). Efecto de la adición de un aditivo "oxo" en un polietileno de baja densidad grado película. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, S3, 48–49.
29. Garraín, D., Vidal, R., Franco, V. y Martínez, P. (2008). Análisis del ciclo de vida del reciclado del polietileno de alta densidad. *Residuos: Revista*

técnica, (104), 58-63. Recuperado de http://datateca.unad.edu.co/contenidos/358049/AVA/Entorno_de_conocimiento/Contenido_del_Curso/UNIDAD_3._Innovacion_para_el_Desarrollo_Sostenible/UNIDAD_III/8._Diseno_Ecologico_del_Producto/Leccion_38_-_Analisis_del_Ciclo_de_vida_del_reciclado_del_PDA.pdf (Octubre, 2015)

30. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., y Akcelrud, L. (2003). Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 79(3), 385–397. [http://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00338-5](http://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00338-5)
31. Gutiérrez, H., y Salazar, R. de la V. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México D.F.: McGraw Hill Interamericana.
32. Hakkarainen, M., Albertsson, A.-C., y Hristine. (2004). Environmental Degradation of Polyethylene. *Advanced Polymer Science*, 169, 177–199. <http://doi.org/10.1007/b13523>
33. Huang, T. H. y Almeida, D. (2015) Estudio comparativo de la compostabilidad de fundas plásticas de PEBD, oxo-biodegradables y de papel distribuidas en el Distrito Metropolitano de Quito. *Avances en Ciencias e Ingenierías*, 7(1), C20-C30 Recuperado de https://www.usfq.edu.ec/publicaciones/avances/archivo_de_contenidos/Documents/volumen_7_numero_1/C20-7-1-2015.pdf (Febrero, 2016)
34. IAEA. (2009). Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers. Viena.
35. INEC. (2010). Hogares que llevan la basura en funda nivel provincial. Recuperado de http://www.inec.gob.ec/sitio_carto/HOGARES_LLEVAN_BASURA_EN_FUNDA.pdf (Febrero, 2016)

36. Jaramillo, F. (2014). *Determinación del volumen de fundas plásticas comerciales en las estaciones de transferencia del Distrito Metropolitano de Quito en el año 2013-2014*. (Tesis de pregrado). Universidad Internacional SEK, Quito, Ecuador.
37. Kurihara, T., Takahashi, T., Homma, H., y Okamoto, T. (2011). Oxidation of cross-linked polyethylene due to radiation-thermal deterioration. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 18(3), 878–887. <http://doi.org/10.1109/TDEI.2011.5931077>
38. Lee, S. M. A. N., Choi, S. U. N. W., Nho, Y. C., y Song, H. H. (2005). Modification of Microstructures and Physical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene by Electron Beam Irradiation. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 3019–3029. <http://doi.org/10.1002/polb.20578>
39. Lima, M. (2013). La bolsa plástica en Latinoamérica y en el mundo. *Mania Sustentavel*. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
40. Makuuchi, K., y Cheng, S. (2012). *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: Jhon Wiley y Sons.
41. Moez, A., Aly, S. S., y Elshaer, Y. H. (2012). Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: optical, dielectric and FTIR studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 93, 203–207. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.031>
42. Morales, J. E. (2010). *Introducción a la ciencia y tecnología de los plásticos*. Trillas. México
43. Muniyasamy, S., Corti, A., y Chiellini, E. (2012). *Oxo-biodegradation of Full Carbon Backbone Polymers*. Alemania: LAP LAMBERT.

44. Murray, K. a., Kennedy, J. E., McEvoy, B., Vrain, O., Ryan, D., y Higginbotham, C. L. (2012). The effects of high energy electron beam irradiation on the thermal and structural properties of low density polyethylene. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(8), 962–966. <http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.09.011>
45. Ojeda, T., Dalmolin, E., Forte, M. M. C., Jacques, R. J. S., Bento, F. M., y Camargo, F. A. O. (2009). Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 94(6), 965–970. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.011>
46. Ojeda, T., Freitas, A., Birck, K., Dalmolin, E., Jacques, R., Bento, F., y Camargo, F. (2011). Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer Degradation and Stability*, 96(4), 703–707. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.004>
47. Peacock, A. (2000). *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties, and Applications*. New York: CRC Press.
48. Quiroz, F., Cadena, F., Sinche, L., Chango, I., y Aldás, M. (2009). Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables. *Revista Politécnica*, 30(1), 180–192.
49. Reddy, M., Deighton, M., Gupta, R. K., Bhattacharya, S. N., y Parthasarathy, R. (2009). Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 111(3), 1426–1432. <http://doi.org/10.1002/app.29073>
50. Reddy, M., Gupta, R., Gupta, R., Bhattacharya, S., y Parthasarathy, R. (2008). Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene. *Journal of Polymers and the Environment*, 16(27), 27–34. <http://doi.org/10.1007/s10924-008-0081-z>

51. Roy, P., Hakkarainen, M., Varma, I., y Albertsson, a. (2011). Degradable polyethylene: Fantasy or reality. *Environmental Science and Technology*, 45, 4217–4227. <http://doi.org/10.1021/es104042f>
52. Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C., Chatterjee, S., y Choudhary, V. (2007). Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1151–1160. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.010>
53. Sabet, M., Hassan, A., y Ratnam, C. T. (2013). Electron-beam irradiation of low density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends. *Journal of Polymer Engineering*, 33(2), 149–161. <http://doi.org/10.1515/polyeng-2012-0132>
54. Sadighzadeh, A., Azimzadeh, P. A., Ramazani, A., Ghoranneviss, M., y Salar, A. E. (2015). Characterization of Gamma Irradiated Low and High Density Polyethylene Using the FTIR and DSC Technique. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25(6), 1448–1455. <http://doi.org/10.1007/s10904-015-0258-6>
55. San Andres, M., Chercoles, R., De la Roja, J. M. ., y Gómez, M. (2010). Factores responsables de la degradación química de los polímeros . Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación : primeros resultados. *Factores Responsables de la Restauración. España*, 263–304.
56. Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., y Bryce, D. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (8va ed.). Estados Unidos: Jhon Wiley y Sons.
57. Sinche, L. (2012). *Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables*. (Tesis de pregrado). Escuela Politécnica Nacional. Quito. Ecuador

58. Singh, B., y Sharma, N. (2008). Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93(3), 561–584. <http://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008>
59. SPI Bioplastics Council. (2013). *Position Paper on Degradable Additives*. Recuperado de [http://www.plasticsindustry.org/files/about/bpc/position paper on degradable additives - 012113 - final.pdf](http://www.plasticsindustry.org/files/about/bpc/position%20paper%20on%20degradable%20additives%20-%20012113%20-%20final.pdf) (Diciembre, 2015)
60. Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley e hijos.
61. Symphony Environmental. (2015). What is d2w? Recuperado de: <http://www.symphonyenvironmental.com/frequently-asked-questions/> (Enero, 2016)
62. Tolinski, M. (2015). *Additives for Polyolefins Getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO* (2nd ed.). Waltham: Elsevier Inc.
63. Yashchuk, O., Portillo, F., y Hermida, E. (2012). Degradation of Polyethylene Film Samples Containing Oxo-Degradable Additives. *Procedia Materials Science*, 1, 439–445. <http://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.059>
64. Young, R., y Lovell, P. (2011). *Introduction to Polymers*. CRC Press.

ANEXOS

ANEXO I

DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE BOLSAS PLÁSTICAS

En el presente anexo se presenta los valores obtenidos en el ensayo para determinar las propiedades mecánicas realizados a las probetas de las bolsas A1, A2 y N1. En la Tabla AI.1 se presentan los datos obtenidos para las cinco repeticiones realizadas en la bolsa A1 (n=5). En adelante, las tablas presentan los valores promedio y las desviaciones estándar de cada conjunto de datos obtenidos en todas las combinaciones de tratamientos realizados en el presente proyecto.

Tabla AI.1 Propiedades mecánicas de probetas de bolsas A1

Número de espécimen	Desplazamiento a la rotura	%Elongación a la rotura	Carga a la rotura	Esfuerzo a la rotura
	mm	%	kN	MPa
1	166,60	333,20	0,0094	64,31
2	155,90	311,80	0,0146	77,72
3	158,60	317,20	0,0098	57,69
4	169,30	338,60	0,0143	76,98
5	157,70	315,40	0,0129	73,27
Media	161,62	323,24	0,0122	69,99
Desviación Estándar	5,94	11,87	0,0025	8,70

Ejemplo de cálculo para determinar las variaciones en los valores de las propiedades analizadas

$$\frac{\%elongación\ final - \%elongacion\ inicial(blanco)}{\%elongacion\ inicial(blanco)} = \text{variación del \%elongación}$$

$$\frac{\%elongación\ final}{\%elongacion\ inicial(blanco)} - 1 = \text{variación del \%elongación}$$

$$\frac{322,56\%}{286,62\%} - 1 = 12,5$$

Tabla AI.2 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica a 63 °C

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,50	69,99	8,70
	0	178,53	16,68	357,07	33,37	11,00	0,30	66,91	2,79
	250	147,06	15,75	294,12	31,50	10,50	2,20	56,83	7,55
	500	129,56	17,85	259,16	35,66	9,20	1,70	51,54	9,48
	750	170,96	2,76	341,92	5,51	11,60	1,20	68,08	6,85
	1000	155,98	37,22	311,96	74,46	10,10	0,90	59,45	8,47
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,50	0,90	66,14	3,50
	0	184,90	7,45	369,80	14,90	10,00	1,50	58,48	6,26
	250	175,44	18,90	350,88	37,80	10,60	1,50	59,40	7,20
	500	183,84	18,20	367,68	36,41	10,30	1,10	59,37	2,79
	750	192,72	15,47	385,44	30,94	11,30	0,90	64,80	3,98
	1000	181,28	39,93	362,54	79,85	9,20	1,70	52,19	10,97
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,10	0,70	53,65	8,03
	0	158,56	18,14	317,12	36,28	7,30	0,00	52,30	6,11
	250	172,56	15,41	345,10	30,81	7,30	0,80	48,96	5,85
	500	154,28	9,63	308,60	19,30	7,20	0,80	48,73	4,07
	750	104,23	40,73	208,48	81,49	5,50	1,30	40,35	9,19
	1000	128,15	32,86	256,33	65,77	5,60	1,10	41,24	7,47

$\bar{x} \pm \sigma; n = 5$

Tabla AI.3 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica a 63 °C

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,50	69,99	8,70
	0	188,16	13,59	376,32	27,22	25,00	3,40	138,22	16,00
	250	180,94	8,45	361,88	16,89	10,64	1,80	60,96	10,65
	500	191,80	19,43	383,60	38,86	10,64	0,50	56,81	3,18
	750	191,88	17,52	383,78	35,03	11,36	1,80	61,56	7,31
	1000	140,84	29,79	281,70	59,59	8,02	2,30	50,82	11,55
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,90	66,14	3,50
	0	210,88	4,92	421,72	9,88	21,78	5,60	106,44	15,27
	250	212,68	16,33	425,34	32,71	9,38	0,90	57,79	3,46
	500	194,76	8,87	389,52	17,74	7,92	0,60	48,13	2,45
	750	204,68	20,59	409,38	41,18	9,44	1,40	58,75	4,23
	1000	157,06	31,29	314,18	62,59	6,10	0,90	41,28	5,57
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,14	0,70	53,65	8,03
	0	170,58	11,98	341,14	24,03	14,00	2,00	92,77	9,39
	250	175,82	19,42	351,64	38,79	5,94	0,70	46,17	5,19
	500	172,90	18,57	345,78	37,21	5,98	0,60	41,93	6,46
	750	172,72	9,14	345,44	18,29	7,08	2,00	59,40	23,82
	1000	161,28	20,84	322,56	41,64	5,70	0,80	43,10	3,04

$\bar{x} \pm \sigma; n = 5$

Tabla AI.4 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica a 63 °C

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,50	69,99	8,70
	0	154,14	7,74	308,28	15,47	10,60	1,90	62,68	10,87
	250	153,80	19,12	307,60	38,23	11,60	2,00	67,52	9,20
	500	163,40	16,60	326,72	33,18	11,80	1,60	70,88	5,69
	750	151,48	20,35	302,96	40,70	12,20	1,10	72,45	6,83
	1000	136,02	31,94	272,03	63,87	10,00	2,10	55,38	11,56
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,50	0,90	66,14	3,50
	0	178,78	15,31	357,56	30,62	9,80	1,70	56,87	5,20
	250	171,96	9,73	343,92	19,46	10,30	1,70	58,77	6,19
	500	187,00	3,404	374,00	6,81	10,70	0,40	64,09	4,18
	750	170,58	4,78	341,16	9,55	9,60	1,30	58,58	7,49
	1000	155,38	25,22	310,78	50,47	8,20	1,50	48,81	9,44
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,10	0,70	53,65	8,03
	0	159,18	12,90	318,38	25,77	6,70	0,00	49,94	2,38
	250	183,00	31,22	366,04	62,48	8,10	1,60	66,36	10,64
	500	154,12	31,85	308,24	63,69	6,40	1,20	57,45	9,60
	750	139,72	25,68	279,42	51,37	6,40	0,90	51,29	6,63
	1000	149,16	17,80	298,38	35,60	5,60	0,80	44,98	4,01

$\bar{x} \pm \sigma; n = 5$

Tabla AI.5 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica a 63 °C

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	157,68	5,94	315,36	11,87	12,04	2,46	69,28	8,70
	0	178,56	10,64	357,10	21,31	10,98	1,81	69,43	11,97
	250	175,66	10,27	350,92	19,80	11,26	0,89	69,32	4,54
	500	168,10	11,62	336,20	23,25	13,06	0,83	73,47	6,28
	750	174,90	7,67	349,80	15,33	13,10	0,89	73,40	5,78
	1000	167,00	16,49	334,04	32,95	12,14	0,52	70,28	2,75
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,93	66,14	3,50
	0	191,94	5,76	383,90	11,54	10,26	0,88	62,00	2,49
	250	184,00	18,22	367,96	36,45	9,56	0,74	63,84	5,18
	500	174,78	11,61	349,58	23,21	9,92	1,35	55,35	6,02
	750	179,14	9,06	358,30	18,22	9,28	1,98	52,51	7,09
	1000	159,24	14,30	318,46	28,63	7,94	1,08	50,45	8,10
N1	Blanco	135,88	12,41	271,76	24,79	7,00	0,70	50,35	8,03
	0	167,26	11,66	334,56	23,29	7,12	1,01	56,45	5,99
	250	177,86	13,04	355,68	26,12	8,08	0,97	61,15	7,73
	500	157,90	16,54	315,76	33,10	7,10	1,00	49,38	4,96
	750	169,06	22,38	338,20	44,73	7,72	1,43	57,56	8,67
	1000	116,66	31,90	233,32	63,78	5,90	1,07	45,32	6,69

$\bar{x} \pm \sigma; n = 5$

Tabla AI.6 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación en cámara de Xe

		Desplazamiento a la rotura	Σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,46	69,99	8,70
	0	178,53	16,68	357,07	33,37	10,97	0,25	66,91	2,79
	24	192,22	4,45	384,44	8,89	11,32	1,51	72,10	4,38
	48	168,82	13,30	337,68	26,61	9,30	1,83	58,37	6,02
	72	114,55	30,48	229,14	60,98	7,64	0,23	45,22	2,43
	96	21,75	21,74	43,51	43,47	17,16	1,94	101,45	3,81
	120	6,77	5,96	13,53	11,927	15,46	2,53	91,10	16,62
	144	127,12	22,12	254,26	44,25	7,26	1,19	42,29	3,73
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,93	66,14	3,50
	0	184,90	7,45	369,80	14,90	10,00	1,49	58,48	6,26
	24	187,72	10,02	375,44	20,02	8,80	0,73	57,53	4,01
	48	183,54	5,274	367,06	10,53	8,04	0,76	49,34	4,66
	72	178,02	13,07	356,04	26,11	8,40	0,40	49,85	3,55
	96	26,57	26,65	53,15	53,32	14,70	1,20	84,01	4,57
	120	22,118	21,93	44,232	43,857	12,76	1,11	77,51	8,75
	144	5,22	2,48	10,44	4,96	4,00	1,43	24,22	8,66
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,14	0,70	53,65	8,03
	0	179,18	25,50	358,38	50,98	7,52	1,46	61,32	4,17
	24	204,68	15,13	409,36	30,30	8,24	1,00	63,62	5,98
	48	177,60	19,23	355,20	38,47	6,92	1,14	57,69	4,51
	72	162,28	11,34	324,56	22,75	6,06	0,59	49,43	4,33
	96	89,68	48,02	179,39	96,07	4,58	0,50	38,81	1,41
	120	17,59	16,33	35,19	32,660	4,54	0,34	54,63	4,23
	144	5,99	0,40	11,98	0,79	4,88	0,32	35,94	2,56

$\bar{x} \pm \sigma$; $n = 5$

Tabla AI.7 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación en cámara de Xe

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga en la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	Σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,46	69,99	8,70
	0	188,16	13,59	376,32	27,22	25,00	3,39	138,22	16,00
	24	175,08	17,25	350,12	34,42	24,76	3,18	143,16	7,97
	48	131,42	26,72	262,78	53,41	24,02	1,61	140,18	11,26
	72	117,24	13,17	234,46	26,31	22,78	3,33	125,96	12,06
	96	26,52	7,62	53,05	15,24	10,52	1,07	68,85	7,83
	120	5,33	1,36	10,66	2,73	13,96	1,86	76,55	8,90
	144	113,59	58,79	227,21	117,59	17,16	2,29	88,80	11,71
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,93	66,14	3,50
	0	210,88	4,92	421,72	9,88	21,78	5,65	106,44	15,27
	24	186,80	23,46	373,58	46,99	17,92	0,66	102,69	8,35
	48	182,78	6,56	365,54	13,16	21,10	2,65	121,74	11,90
	72	148,64	18,35	297,30	36,67	17,40	2,19	109,48	10,83
	96	167,06	32,05	334,10	64,08	15,22	3,51	84,73	16,12
	120	30,986	8,70	61,97	17,39	10,54	1,40	57,70	8,59
	144	172,60	18,22	345,20	36,39	14,94	1,00	82,76	2,64
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,14	0,70	53,65	8,03
	0	165,58	4,43	331,17	8,87	13,22	1,00	88,81	3,15
	24	184,72	28,58	369,44	57,14	15,96	1,75	113,53	15,18
	48	137,62	22,31	275,24	44,61	13,48	2,63	107,32	18,88
	72	135,66	18,77	271,32	37,51	15,44	2,57	107,68	8,83
	96	86,87	7,38	173,73	14,75	9,50	1,15	74,12	6,98
	120	6,91	0,90	13,82	1,81	13,20	1,15	87,84	5,66
	144	46,46	31,52	94,34	65,08	9,20	1,20	63,69	5,51

$\bar{x} \pm \sigma; n = 5$

Tabla AI.8 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación en cámara de Xe

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	161,62	5,94	323,24	11,87	12,20	2,46	69,99	8,70
	0	154,14	7,74	308,28	15,47	10,64	1,87	62,68	10,87
	24	162,44	6,02	324,92	12,03	10,50	0,51	67,26	5,50
	48	125,58	6,99	251,14	13,96	0,00	0,00	0,00	0,00
	75	116,80	55,00	233,70	109,90	9,50	2,70	55,75	12,78
	96	67,62	40,96	135,24	81,93	6,70	0,42	41,39	3,41
	120	126,22	9,76	252,46	19,473	7,84	1,61	57,10	7,180
	168	4,54	0,19	9,07	0,39	6,14	0,53	35,90	1,48
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,93	66,14	3,50
	0	178,78	15,31	357,56	30,62	9,76	1,66	56,87	5,20
	24	142,04	37,71	284,10	75,41	8,17	1,30	48,30	7,19
	48	178,76	30,234	357,51	60,49	9,84	1,91	57,46	8,79
	75	144,07	60,370	288,13	120,74	8,36	3,46	55,37	21,51
	96	177,91	7,410	355,79	14,80	9,56	1,45	65,07	4,88
	120	95,62	21,25	191,25	42,49	5,27	1,64	32,07	9,08
	144	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N1	Blanco	143,30	12,41	286,62	24,79	7,14	0,70	53,65	8,03
	0	151,58	11,15	303,18	22,36	6,52	0,91	49,48	2,32
	24	138,66	14,63	277,34	29,22	6,28	0,70	42,73	4,97
	48	122,42	30,97	244,86	61,94	5,60	0,68	43,35	4,85
	72	103,55	10,69	207,10	21,33	4,72	0,18	41,67	1,85
	96	97,08	23,29	194,16	46,57	4,92	0,82	42,04	5,49
	120	37,52	27,01	75,04	53,995	4,16	0,34	33,74	2,248
	144	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

$\bar{x} \pm \sigma$; $n = 5$

Tabla AI.9 Propiedades mecánicas de bolsas A1, A2 y N1 irradiadas en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación en cámara de Xe

		Desplazamiento a la rotura	σ	%Elongación a la rotura	σ	Carga a la rotura	σ	Esfuerzo a la rotura	σ
		mm		%		N		MPa	
A1	Blanco	157,68	5,94	315,36	11,87	12,04	2,46	69,28	8,70
	0	152,52	47,78	305,00	95,56	10,30	1,99	63,65	11,77
	24	139,08	22,19	278,24	44,37	12,04	1,01	67,39	6,20
	48	154,74	32,22	309,48	64,45	10,38	1,92	61,11	10,71
	75	20,48	8,43	40,96	16,87	6,53	0,91	38,16	2,91
	96	15,54	12,36	31,09	24,72	6,72	0,58	38,36	3,10
	120	11,10	7,94	22,21	15,870	6,54	1,06	38,63	1,809
	144	13,37	13,04	26,74	26,09	134,84	287,98	37,22	3,20
A2	Blanco	175,14	13,34	350,28	26,69	11,54	0,93	66,14	3,50
	0	185,94	10,92	371,84	21,90	10,74	0,63	63,89	1,94
	24	156,26	20,94	312,54	41,96	8,94	1,48	53,96	8,88
	48	168,84	16,86	337,64	33,73	9,00	0,68	54,61	4,49
	75	148,54	20,44	297,08	40,89	7,30	1,17	51,57	4,87
	96	112,95	35,45	225,89	70,91	8,33	1,14	44,99	3,40
	120	88,85	60,65	177,69	121,30	5,84	1,97	36,49	10,97
	144	122,93	61,37	245,84	0,00	7,00	1,76	39,75	9,03
N1	Blanco	135,88	12,41	271,76	24,79	7,00	0,70	50,35	8,03
	0	167,43	13,45	334,90	26,87	7,03	1,14	55,49	6,46
	24	144,58	20,81	289,18	41,60	6,66	0,48	49,39	5,55
	48	170,12	12,01	340,26	23,95	6,94	0,69	51,34	3,16
	72	160,54	14,15	321,10	28,27	6,88	0,29	49,43	5,08
	96	175,82	25,47	351,62	50,92	7,02	0,87	53,04	3,43
	120	85,58	24,24	171,14	48,51	4,46	0,80	36,63	3,14
	144	55,48	51,28	110,96	102,57	4,17	0,70	32,68	4,34

$\bar{x} \pm \sigma$; $n = 5$

ANEXO II

VALORES PARA ÍNDICE DE CARBONILO DE BOLSAS EXPUESTAS A DEGRADACIÓN TÉRMICA

La Figura AII.1 muestra los picos en el área de carbonilos de la bolsa A1 al final de cada experimento. Los espectros FTIR de las otras bolsas no se anexan ya que no presentan cambios relevantes.

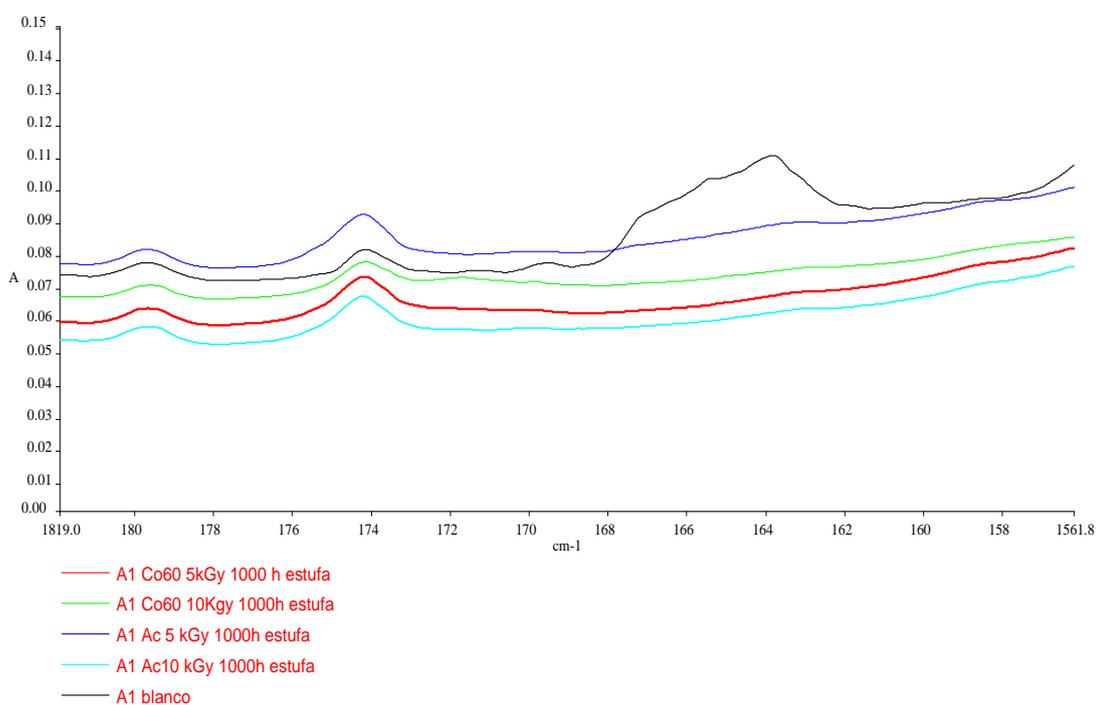


Figura AII.1 Área de carbonilos de bolsa A1 expuesta a los cuatro tratamientos con radiación ionizante y 1 000 h de degradación en estufa

Además, el Anexo II presenta los valores de índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 sometidas a tratamiento de radiación ionizante y degradación térmica en estufa en la Tabla AII.1 y AII.2.

Tabla AII.1 Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 con el tratamiento en fuente de Co-60 y degradación térmica en estufa

Periodo de exposición	Fuente de Co-60					
	5 kGy			10 kGy		
	A1	A2	N1	A1	A2	N1
Blanco	1,7958	1,7058	1,6717	1,7538	1,7324	1,6458
0	2,0346	1,7614	1,6816	1,7752	1,7695	1,6857
250	1,7849	1,7254	1,7215	1,7622	1,7688	1,6661
500	1,8816	1,8148	1,6920	1,8217	1,7747	1,6802
750	1,8388	1,8479	1,6696	1,8388	1,7789	1,6832
1000	1,8070	1,8679	1,9174	1,7980	1,7887	1,6925
% variación	0,6	9,5	14,7	2,5	3,2	2,8

Tabla AII.2 Índice de carbonilo de las bolsas A1, A2 y N1 con el tratamiento en acelerador de electrones y degradación térmica en estufa

Periodo de exposición	Acelerador de electrones					
	5 kGy			10 kGy		
	A1	A2	N1	A1	A2	N1
Blanco	1,7920	1,7389	1,7702	1,7882	1,7669	1,6685
0	1,8053	1,7261	1,6834	1,7823	1,7648	1,7057
250	1,7994	1,7301	1,7059	1,8132	1,7324	1,6677
500	1,8465	1,7457	1,6992	1,7945	1,7449	1,6709
750	1,8861	1,7894	1,7078	1,8193	1,7480	1,6949
1000	1,8342	1,7457	1,7003	1,8102	1,7611	1,6815
% variación	2,4%	0,4%	-3,9%	1,2%	-0,3%	0,8%

ANEXO III

PARÁMETROS PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS TERMOGRAMAS DE PEAD

Parámetros para determinación de termograma de muestras analizadas por calorimetría diferencial de barrido en NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix.

Instrument:	NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix	Sample name:	Funda supermaxi
Project:		Sample Mass:	14.81 mg
Filename:	DC-OTI0198-2014 funda supermaxi.ngb-s-	Reference name:	
Sample identity:	DC-OTI0198-2014	Reference Mass:	50.07 mg
Date/Time:	05/05/2014 13:15:05	Reference Crucible Mas:	39.99 mg
End Date/Time:	05/05/2014 14:12:30	Material:	
Laboratory:	CIAP	Temp.Calib.:	Cal marzo 2012.ngb-td7
Operator:	Iván Ch	Sensitivity:	Cal marzo 2012 entalpia.ngb-ed7
Mode:	DSC	Crucible:	Pan Al, open
Measurement Type:	Sample		

Remark:

Furnace:	Standard DSC 204F1	Furnace TC:	E
Sample carrier:	DSC 204F1 t-sensor	Sample TC:	E
Measurement End:	Normal end	Crucible Mass:	40.02 mg

Purge 2 MFC: NITROGEN **Flow range:** 250.0 ml/min **predefined**
Protective MFC: NITROGEN **Flow range:** 250.0 ml/min **predefined**

Start criteria

Reset after maximum standby time: No

List of temperature steps:

Num	Mode	Temp. °C	HR K/min	Acq.Rate pts/min	Duration hh:mm	STC	P2:N2	PG:N2	IC	BC
---	Stand-by heating	20.0	40.000			1	20.0	70.0	1	0
---	Stand-by isothermal	20.0			02:00	1	20.0	70.0	1	0
1	Dynamic	180.0	10.000	300.00	00:16	1	20.0	70.0	1	0
2	Isothermal	180.0		25.00	00:10	1	20.0	70.0	1	0
3	Dynamic	20.0	10.000	300.00	00:16	1	20.0	70.0	1	0
4	Dynamic	180.0	10.000	300.00	00:16	1	20.0	70.0	1	0
---	Emergency	190.0					20.0	70.0	1	0
---	Final stand-by heating	20.0	40.000		00:04	1	20.0	70.0	1	0
---	Final stand-by isothermal	20.0			02:00	1	20.0	70.0	1	0

Figura AIII.1 Parámetros para la obtención de termograma por DSC

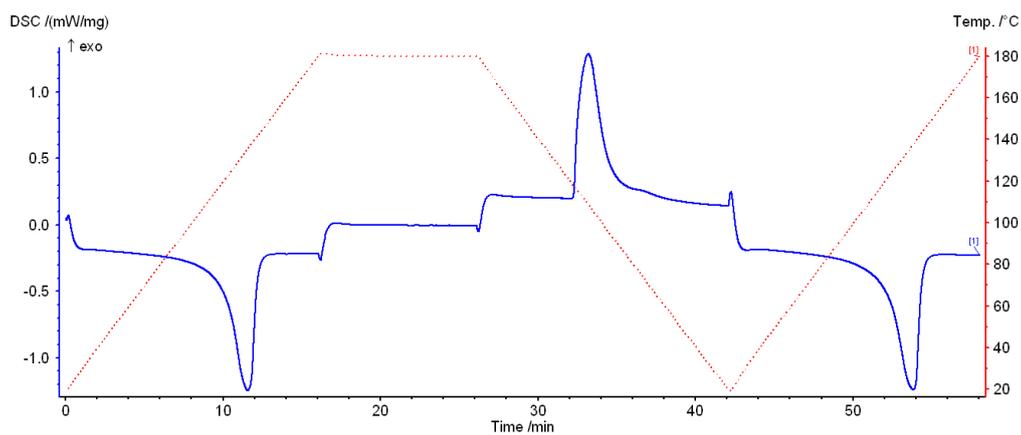


Figura AIII.2 Termograma completo de bolsa A1 sin tratamiento

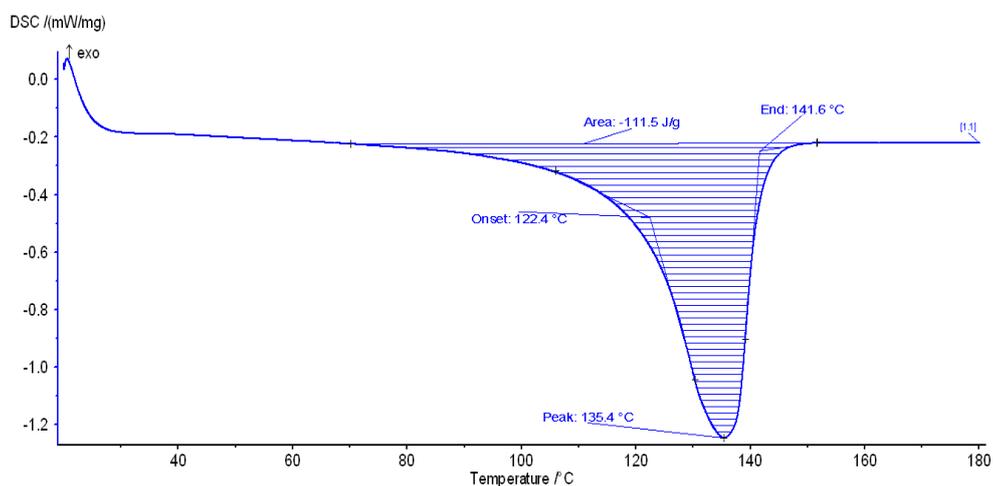


Figura AIII.3 Sección del termograma correspondiente al primer barrido de la bolsa A1

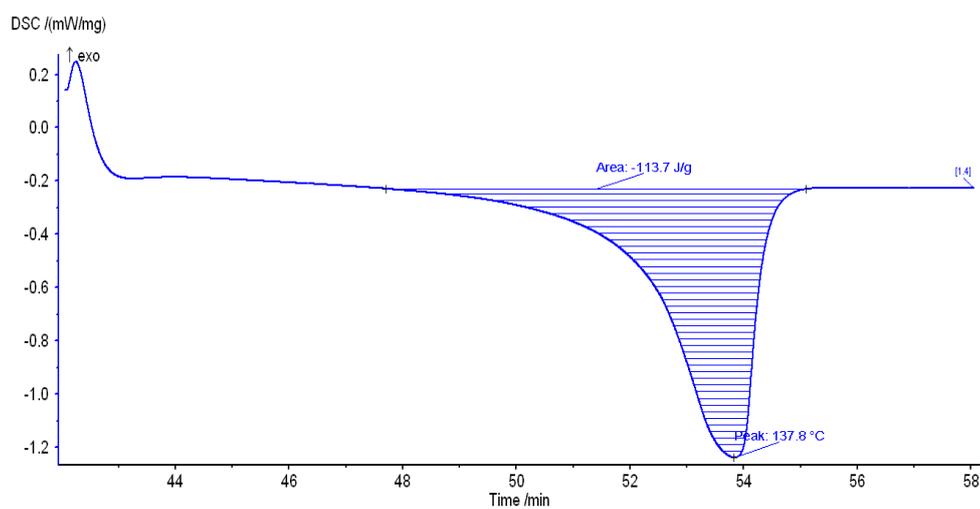


Figura AIII.4 Sección del termograma correspondiente al primer barrido de la bolsa A1

ANEXO IV

PORCENTAJES DE CRISTALIZACIÓN DE LAS BOLSAS A1, A2 Y N1 SOMETIDAS A LOS DIFERENTES TRATAMIENTOS

A continuación se presentan las tablas de datos de los porcentajes de cristalización obtenidos por calorimetría diferencial de barrido en los diferentes tratamientos.

Tabla AIV.1 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación térmica

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	49,2%	0,6%	52,6%	0,0%	42,0%	0,3%
250	51,8%	0,3%	46,4%	0,4%	42,6%	0,2%
500	53,1%	0,3%	47,4%	0,4%	42,6%	0,2%
750	51,4%	1,0%	45,3%	2,6%	48,6%	8,0%
%variación	24,5%		-8,2%		4,9%	

$$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$$

Tabla AIV.2 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación térmica

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	54,9%	2,7%	54,5%	1,6%	41,0%	0,0%
250	54,5%	0,4%	50,4%	1,2%	49,8%	1,0%
500	52,8%	0,4%	52,2%	0,2%	45,4%	0,2%
750	62,7%	4,1%	53,6%	1,0%	51,7%	0,7%
1000	59,6%	3,9%	53,1%	2,9%	52,4%	0,3%
%variación	53,6%		8,4%		13,4%	

$$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$$

Tabla AIV.3 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación térmica

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	Σ
Blanco	38,8%	0,000	49,0%	0,0%	46,2%	0,000
0	57,8%	0,0%	57,0%	0,0%	54,5%	0,0%
250	57,6%	0,2%	57,2%	0,3%	54,4%	0,4%
500	58,7%	6,6%	56,2%	0,1%	50,3%	0,0%
750	47,3%	0,0%	46,9%	0,3%	44,2%	0,1%
1000	55,8%	0,6%	46,1%	1,3%	49,8%	1,8%
%variación final	43,8%		-5,9%		7,8%	

$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$

Tabla AIV.4 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación térmica

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	Σ	Xc% promedio	Σ	Xc% promedio	σ
Blanco	38,8%	0,000	49,0%	0,0%	46,2%	0,0%
0	53,9%	0,5%	52,1%	0,1%	44,7%	0,0%
250	54,3%	0,5%	52,6%	0,2%	47,9%	0,2%
500	56,0%	0,0%	49,4%	0,4%	47,9%	0,3%
750	56,4%	0,2%	44,0%	0,2%	42,6%	0,4%
1000	56,9%	0,1%	51,1%	2,3%	46,4%	0,5%
%variación final	46,6%		4,3%		0,4%	

$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$

Tabla AIV.5 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 5 kGy y degradación en cámara de Xe

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	Σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	Σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	48,8%	0,0%	52,6%	0,0%	50,1%	0,7%
250	55,6%	3,4%	55,2%	0,3%	52,2%	0,0%
500	60,3%	3,8%	53,0%	0,6%	47,4%	0,6%
750	60,7%	4,1%	-	-	42,8%	0,9%
1000	63,5%	0,5%	57,3%	0,0%	43,6%	3,7%
%variación final	63,7%		16,9%		-5,6%	

$\bar{x} \pm \sigma$; $n = 2$

Tabla AIV.6 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en fuente de Co-60 a 10 kGy y degradación en cámara de Xe

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	Σ	Xc% promedio	Σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	54,9%	2,7%	54,5%	1,6%	41,0%	0,0%
250	38,4%	0,8%	56,5%	1,9%	53,5%	0,2%
500	63,4%	3,6%	60,8%	5,2%	51,8%	1,1%
750	67,3%	3,1%	62,5%	0,7%	53,2%	0,3%
1000	60,3%	3,8%	58,1%	0,1%	51,0%	0,3%
%variación final	55,4%		18,6%		10,4%	

$\bar{x} \pm \sigma$; $n = 2$

Tabla AIV.7 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 5 kGy y degradación en cámara de Xe

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	57,8%	0,8%	57,0%	0,4%	54,5%	5,0%
250	69,4%	0,1%	65,1%	0,3%	55,7%	0,3%
500	57,6%	6,5%	62,0%	0,2%	54,4%	0,6%
750	52,3%	0,8%	55,8%	0,7%	53,4%	0,2%
1000	57,8%	3,5%	59,2%	0,7%	55,7%	9,0%
%variación final	49,0%		20,8%		20,6%	

$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$

Tabla AIV.8 Porcentajes de cristalización promedio y desviación estándar de bolsas A1, A2 y N1 con tratamiento en acelerador de electrones a 10 kGy y degradación en cámara de Xe

Tiempo (h)	A1		A2		N1	
	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ	Xc% promedio	σ
Blanco	38,8%		49,0%		46,2%	
0	57,8%	0,5%	57,0%	0,8%	54,5%	0,9%
250	66,1%	0,6%	62,1%	3,3%	53,0%	2,3%
500	58,1%	0,6%	60,8%	0,8%	55,7%	0,1%
750	61,7%	0,3%	52,6%	4,5%	50,9%	0,7%
1000	59,1%	0,3%	57,6%	1,9%	49,8%	0,7%
%variación final	52,3%		17,6%		7,8%	

$\bar{x} \pm \sigma; n = 2$

ANEXO V

PARÁMETROS Y DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DEL PROCESO

El cálculo de la cantidad de basura que ingresa al día es:

$$306\,044,71 \frac{t}{año} \times \frac{1\,año}{365\,días} \times \frac{1\,000\,kg}{1\,t} = 838\,478,63 \frac{kg}{día}$$

Mientras el 1% de los desechos calculados son:

$$838\,478,63 \frac{kg}{día} \times 0,01 = 8\,384,79 \frac{kg}{día}$$

Según la investigación de Jaramillo (2012), el 80% de las bolsas que ingresan a la estación de transferencia norte son oxo-biodegradables. Para determinar el flujo por hora que se tratará se presenta el siguiente cálculo:

$$8\,384,79 \frac{kg}{día} \times 0,8 = 6\,707,83 \frac{kg}{día}$$

$$6\,707,83 \frac{kg}{día} \times \frac{1\,día}{24\,h} = 1\,117,97 \frac{kg}{h} \cong 1\,000 \frac{kg}{h}$$

Para facilitar los cálculos y la selección de equipos, se establecerá que se procesará 1 000 kg/h de bolsas oxo-biodegradables.

Proceso de irradiación

Las bolsas previamente seleccionadas y lavadas ingresarán al acelerador de electrones. Se procesarán 1 000 kg/h, para lo cual se realizó fardos de 5 kg de 400 x 300 x 200 mm.

- Máximo peso de material en cajas para máxima optimización: 5 kg
- Dimensiones de caja: 50 x 40 x 25 cm
- Dosis de radiación: 5 kGy
- Velocidad de banda transportadora: 1 caja/20 s
- Tasa de dosis de radiación: 936 kGy/h
- Tiempo de irradiación de una caja: 10 s

$$\frac{\text{Cajas}}{h} = \frac{1 \text{ caja}}{10 \text{ s}} \times \frac{3600 \text{ s}}{1h}$$

$$\frac{\text{Cajas}}{h} = 360 \frac{\text{cajas}}{h}$$

$$\text{Cajas a irradiar} = \frac{6000 \frac{\text{kg}}{\text{día}}}{5 \frac{\text{kg}}{\text{caja}}}$$

$$\text{Cajas a irradiar} = 1200 \frac{\text{caja}}{\text{día}}$$

$$\text{Tiempo de irradiación} = \frac{1200 \frac{\text{caja}}{\text{día}}}{360 \frac{\text{cajas}}{h}}$$

$$\text{Tiempo de irradiación} = 3,33 \frac{h}{\text{día}} \cong 4 \frac{h}{\text{día}}$$

El tiempo de irradiación se extendió un 20% para procesos de carga y operación dentro del Laboratorio del Acelerador de Electrones. Por lo que se fijó el tiempo de irradiación por 4 h/día.

Proceso de degradación acelerada

Se utilizará una cámara de curado, a la cual se le colocarán lámparas de Xe. El proceso se mantendrá la temperatura a 63 °C. Se colocará las bolsas irradiadas en diferentes planchas sobre las cuales se colocaran las lámparas de Xe, las

cuáles tiene un tiempo de duración de 1 500 h y luego deberán ser reemplazada. Esta etapa será un proceso batch que se realizará cada 15 días.

Las dimensiones internas de la cámara son 3 000 x 3 000 x 4 500 mm, dentro de la cual ingresarán cuatro racks para colocar los fardos de las bolsas. Las medidas de los racks serán 2 500 x 1 400 x 2 000 mm, con cinco niveles cada uno. Se colocarán 15 fardos en cada nivel de los racks. Por lo tanto, para ingresar los 6 000 kg/día se necesitarán cuatro cámaras.

$$\text{Cámaras de arco de Xe} = 6\,000 \frac{\text{kg}}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ cámara}}{4 \text{ racks}} \times \frac{1 \text{ rack}}{5 \text{ niveles}} \times \frac{1 \text{ nivel}}{15 \text{ fardos}} \times \frac{1 \text{ fardo}}{5 \text{ kg}}$$

$$\text{Cámaras de arco de Xe} = 4 \frac{\text{cámaras}}{\text{día}}$$

Se ubicarán cuatro lámparas sobre cada nivel, por lo que se necesitará un total de 80 lámparas, las cuales se deberán cambiar cada 1 500 h. Además se ubicaran 38 lámparas distribuidas en las paredes de la cámara para mantener la misma irradiancia que se utilizó en las pruebas de laboratorio.

$$118 \frac{\text{lámparas}}{\text{cámaras}} \times 4 \frac{\text{cámaras}}{\text{batch}} \times \frac{1500 \text{ h}}{1 \text{ lámpara}} \times \frac{1 \text{ batch}}{15 \text{ días}} \times 360 \text{ días de operación} =$$

$$\frac{1500 \text{ h}}{1 \text{ lámpara}} \times \frac{1 \text{ día}}{24 \text{ h}}$$

Balance de masa

Se considera que las bolsas recuperadas están impregnadas de suciedad por su contacto con RSU, además se desconoce la cantidad de suciedad, por lo que se toma en cuenta la investigación de Garraín, Vidal, Franco, y Martínez, (2008) para fijar como porcentaje de suciedad el 0,075% de todos los residuos sólidos. Por lo

tanto, se asume que la cantidad de suciedad que poseen las bolsas es el 9,45% de los residuos que ingresan (p. 60).

$$\text{Barro presente en bolsas} = \frac{0,0945 \text{ kg barro}}{1 \text{ kg bolsas con aditivo}} \times 6\,000 \frac{\text{kg bolsas con aditivo}}{\text{día}}$$

$$\text{Barro presente en bolsas} = 567,45 \frac{\text{kg barro}}{\text{día}}$$

Por otro lado, la tesis de Carranza (2010) indica que se debe utilizar una relación de 0,07 de solución de lavado respecto al film plástico. Determinaron que para 6 kg de film plástico se necesita 80 kg de agua. Esta investigación también determinó que no es necesario utilizar sosa o texapón para el lavado, ya que se obtuvieron resultados similares.

$$\text{Agua para lavado} = 6\,000 \frac{\text{kg bolsas con aditivo}}{\text{día}} \times \frac{80 \text{ kg de agua}}{6 \text{ kg de plástico}}$$

$$\text{Agua para lavado} = 80\,000 \frac{\text{kg de agua}}{\text{día}}$$

ANEXO VI

HOJAS DE ESPECIFICACIONES Y PROFORMAS DE MATERIA PRIMA Y EQUIPOS

Las hojas de especificaciones de los equipos que se utilizaran para el proceso se detallan a continuación.

Tabla AVI.1 Hoja de especificaciones de la compactadora hidráulica

Nombre del equipo	Compactadora hidráulica
Identificación	Fabricante: Jiangyin Chuangda machinery industry co., ltd. Modelo: FYD250 Número de equipos: 1
Función	La FYD 250 realiza fardos de 5 kg de material plástico y los embala.
Tipo de operación	Continuo
Datos de diseño	Dimensiones: Tamaño de compresora: 400 × 300 × 1000 mm Tamaño de fardo: 400 × 300 × 200-300 mm
	Condiciones de operación: Motor: 7,5 (3 HP, 380 V/50 Hz) Presión de operación: 15 MPa
Material de fabricación	
Esquema del equipo	
	

Tabla AVI.2 Hoja de especificaciones de línea de lavado de plástico

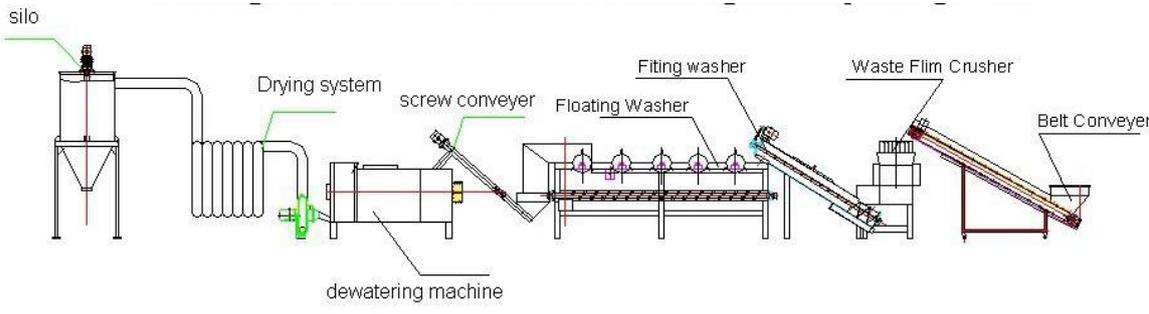
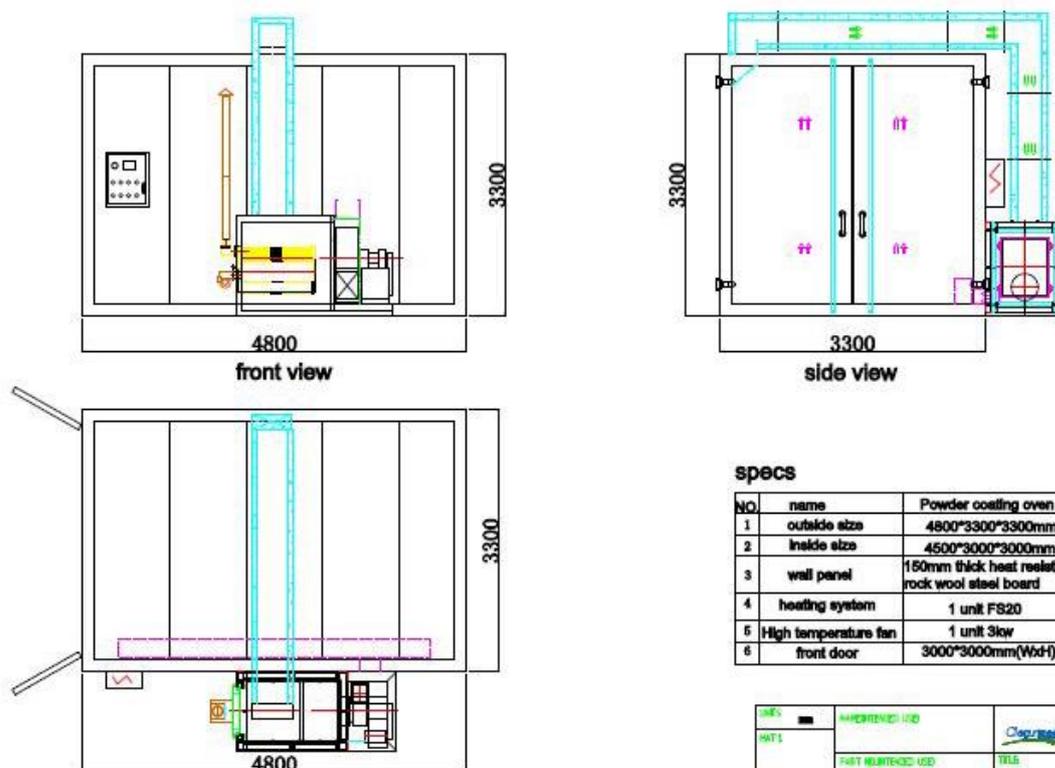
Nombre del equipo	Línea de lavado
Identificación	Fabricante: Zhangjiagang Yisu Machinery Co. Ltd. Modelo: N/A Número de equipos: 9
Función	La línea de lavado procesa el plástico contaminado. Primero ingresa a un molino de cuchillas que tritura el material, después se realiza un lavado por fricción. A continuación se pasa a un a tanques de lavado para retirar el resto de impurezas. El secado del material se realiza hasta la humedad de 3 a 5%.
Tipo de operación	Continuo
Datos de diseño	Dimensiones: 38 m x 2,5 m x 3,2 m
	Condiciones de operación: Gasto energético: 316 kW-h Capacidad: 1 000 kg/h Fuente de energía: 380 V/trifásico/50 Hz
Material de fabricación	Acero inoxidable
Esquema del equipo	
 <p>El diagrama muestra el flujo de la línea de lavado de plástico. El proceso comienza en un silo que alimenta a un molino de cuchillas. El material pasa por un sistema de secado (Drying system) y una máquina deshidratadora (dewatering machine). Luego, el material es transportado por una cinta transportadora de tornillo (screw conveyer) a un lavador flotante (Floating Washer). Después, pasa por un lavador de fricción (Fiting washer) y un triturador de película de residuos (Waste Film Crusher). Finalmente, el material es transportado por una cinta transportadora (Belt Conveyer).</p>	

Tabla AVI.3 Hoja de especificaciones de cámara de secado industrial

Nombre del equipo	Cámara de secado
Identificación	Fabricante: Yantai Clear Electromechanical Equipment Co. Ltd. Modelo: N/A Número de equipos:
Función	La cámara permite la degradación térmica de las bolsas. Posee un termostato y además un sistema de convección del aire dentro de la cámara.
Tipo de operación	Por lotes
Datos de diseño	Dimensiones: Dimensiones internas: (mm) 4 500 x 3 000 x 3 000mm (LXWXH) Dimensiones externas: (mm) 4 800 x 3 300 x 3 300mm (LXWXH) Condiciones de operación: 1 set 3 kW horno Capacidad de flujo de aire: 3 000 m ³ /h 220 V 1fase 50 Hz o 380 V 3fase 50 Hz
Material de fabricación	Acero galvanizado

Esquema del equipo



A continuación se presentan las proformas de los equipos y materiales del proceso.



LA ESPERANZA DE UN MUNDO SIN CONTAMINACION

Quito, Marzo 04 de 2.016

Señores
Escuela Politécnica Nacional
Ciudad.-

PROFORMA Nro. 20160304

<i>DETALLE</i>	<i>Unid./Med.</i>	<i>Cant.</i>	<i>V.UNITARIO</i>	<i>V. TOTAL</i>
PLASTICO I - paca <i>Pacas aprox. de entre 400 a 550 kilos no menos</i>	Kg.	400	0,42	168,00
PLASTICO I - suelto	Kg.	100	0,40	40,00

Precio No incluye IVA

Agradeciendo la confianza dispensada a Reciclar Cía. Ltda., quedo de usted.



Natalia Hermida B.
RECICLAR CIA. LTDA.

Matriz: Carcelén Alto, José Andrade Oe1-24 y Vicente Duque Telf: 2473233 / 2482797 / 2482798 info@reciclar.com.ec
 Sucursal: Jose Andrade Oe1-512 y Joaquín Mancheno Telf: 2473902 / 2801028 plast@reciclar.com.ec
 www.reciclar.com.ec Quito - Ecuador

Figura AVI.1 Proforma comercial de plástico tipo I (bolsas plásticas)

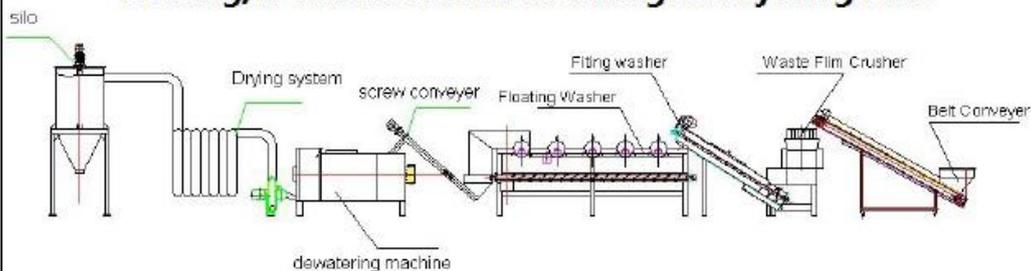


张家港亿塑机械有限公司
ZHANGJIAGANG YISU MACHINERY CO., LTD
 Contact: Marksim huang Mobile: 0086-15851604028
 Fax: 0086-512-58536323 E-mail: marksim@live.cn

◆ Machine list

Series No.	Machine name	Qty	Remark
1	Belt conveyor	1	With safe side guard
2	PC1200 Plastic crusher	1	
3	High speed Friction washer	1	Inside made by stainless steel
4	Floating Washing tank	2	all stainless steel
5	Screw conveyor	1	made by stainless steel
6	Dewatering machine	1	Made by stainless steel
7	Pipe drying system	1	Made by stainless steel
8	Storage Hopper	1	Made by stainless steel
9	Quotation: USD53840/set FOB SHANGHAI		

1000kg/h Waste Plastic Washing&Recycling Line



Zhangjiagang YISU machinery Co., Ltd.

Figura AVI.2 Proforma comercial de línea de lavado de plástico

	
Name: Grace Jiang Yantai Clear Electromechanical Equipment Co., Ltd Email: goodclear03@clear88.com Skype: goodclear03@hotmail.com	
2. Quotation:	
Product type	Powder coating oven (oven size could be customized according to your needs)
EXW	\$9700
Certificate	CE, ISO9001
Electric Power	220V 1Phase 50Hz or 380V 3Phase 50Hz (electric components could be customized according to your voltage)
Production Time	Within 20 workdays after receiving the deposit
Payment Term	30%T/T for deposit and the balance 70%T/T before loading into container
Warranty	1 year parts warranty (parts including fans, burners, electric components of control panel, metal structure, wall panel etc), lifetime after-sale service and technical support

Figura AVI.3 Proforma comercial de cámara de secado industrial

Tabla AVI.4 Proforma comercial de compactadora hidráulica

NO.	Type name	UNIT	Model or data
1	Main cylinder Nominal pressure	kN	250
2	Main cylinder Inner diameter	mm	φ125
3	Piston diameter	mm	φ70
4	Stroke	mm	800
5	Bale cylinder Inner diameter	mm	φ80
6	Piston diameter	mm	φ45
7	Stroke	mm	350
8	Press head size	mm	400*300
9	Press box size	mm	400 × 300 × 1000
10	Bale size	mm	400 × 300 × 200-300
11	Motor type	Y132-4	
12	Motor power	kW	7,5 (3 HP, 380 V/50 Hz)
13	Pump type	40YCY14-1B	
14	System pressure	MPa	15
15	Max. Distance from press head to worktable	mm	1 000
16	Operated by	Hand-operated valve	
17	Packed by	Manual packed	
18	Threading slot number	2	
19	Machine size	mm	Main body: 2 700×850×700 Oil tank: 750×750×1 200
20	FOB(Shanghai)	USD	4 445

Jiangyin Chuangda machinery industry co., ltd

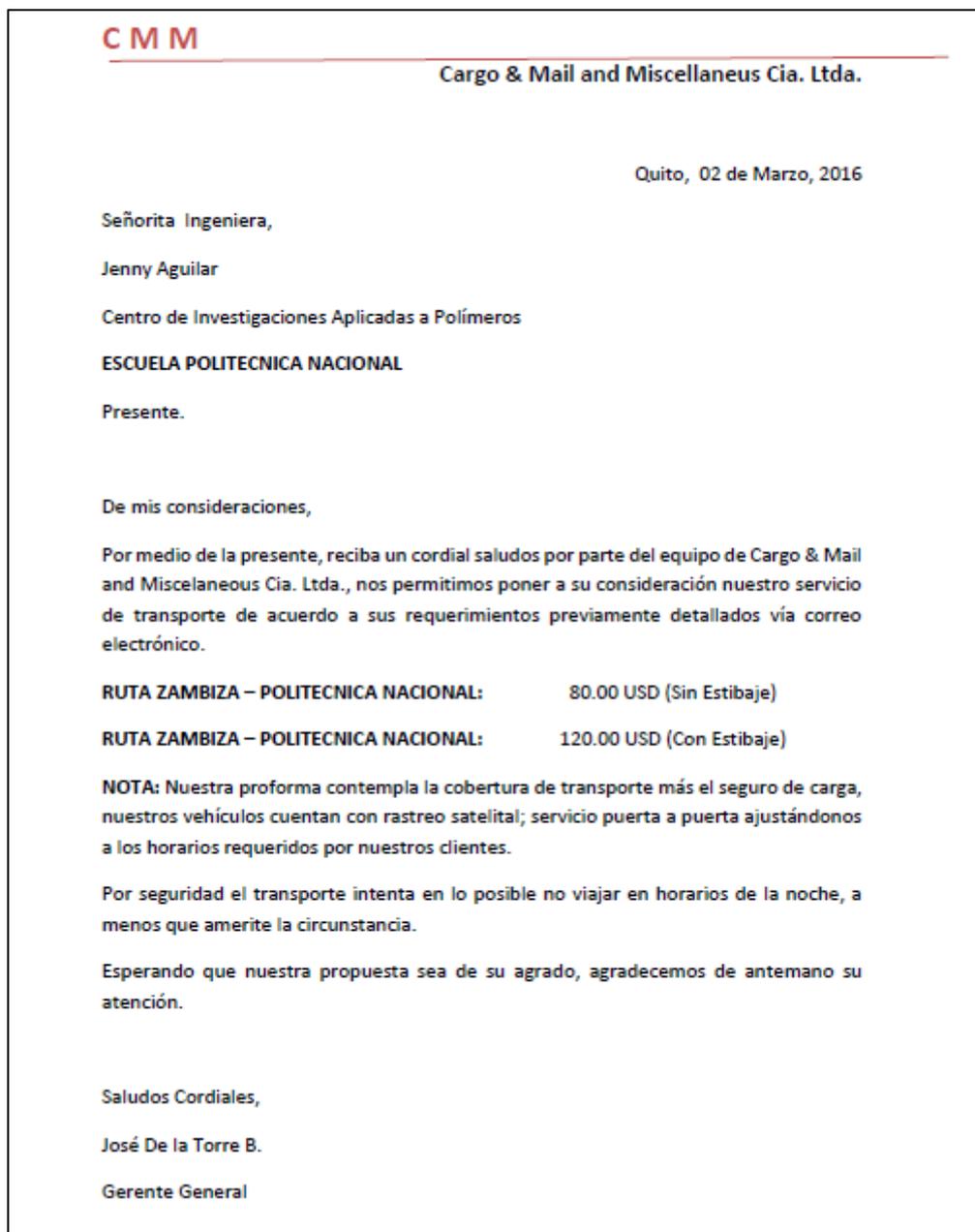


Figura AVI.4 Proforma comercial de la empresa de carga y transporte CMM