

DISEÑO DE UNA CÁMARA DE ENSAYOS DE RADIACIÓN ULTRAVIOLETA¹

Cadena, C²; Tilca, F. - INENCO³; Facultad de Ciencias Exactas, UNSa
Vicente, María S. - INIQUI⁴; Facultad de Ingeniería, UNSa.
Av. Bolivia 5150. Salta (4400). Argentina
cadena@ciunsa.edu.ar

RESUMEN: La influencia de la radiación ultravioleta en la degradación de materiales empleados en la construcción y en otras aplicaciones donde están expuestos en forma continua a la radiación solar, resulta en la actualidad un tópico de particular interés. Es bien sabido que el contenido de UV- B de la luz solar afecta negativamente las propiedades mecánicas de los materiales, limitando notoriamente en algunos casos, su vida útil. En La Puna argentina el efecto combinado de la mayor radiación ultravioleta, temperaturas extremas (con gran amplitud térmica) y bajo contenido de humedad relativa que caracterizan el lugar, provoca un daño aún mayor en los materiales. En este trabajo se presenta una propuesta de medición de estos efectos utilizando cámaras con radiación UV, en las que se pueda controlar y medir los parámetros mencionados. Los resultados que se obtendrán deberán permitir cuantificar el efecto combinado, y de alguna manera predecir el comportamiento de los materiales de interés.

Palabras claves: Ultravioleta, Fotodegradación de polímeros, Cámara de radiación UV, Capa de ozono.

INTRODUCCIÓN

Diversos tipos de materiales, que por su uso están expuestos a la incidencia continua de radiación solar, sufren una serie de alteraciones que limitan seriamente su vida útil. Una amplia variedad de polímeros sintéticos absorben radiación solar ultravioleta y como consecuencia de ello, sufren una serie de reacciones que pueden ser fotolíticas, fotooxidativas o termo-oxidativas, que resultan en la degradación del material (Rabek, 1995). Las modificaciones que sufren pueden ir desde simplemente una decoloración superficial, que incide únicamente en el aspecto estético, hasta una pérdida global de sus propiedades mecánicas, que limitan notoriamente su uso. Este fenómeno es particularmente importante en los plásticos que son generalmente usados como materiales de construcción, para la distribución y almacenamiento de agua, para preservar cultivos, etc. La degradación que pueden sufrir por la incidencia de la radiación, obliga a un recambio más frecuente del esperado o a que deban ser protegidos o fotoestabilizados adecuadamente, lo que implica mayor costo.

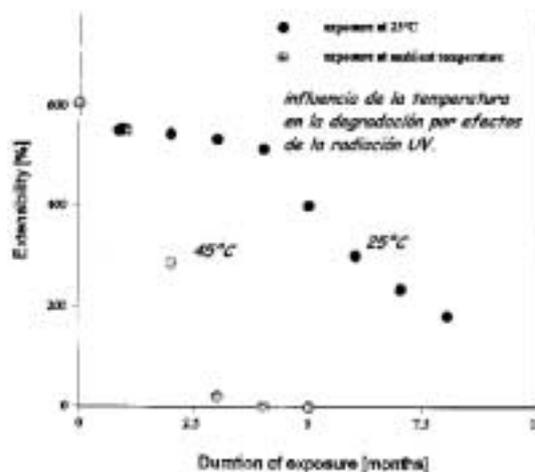


Figura 1: Influencia de la temperatura en la degradación por radiación UV de filmes de polietileno (Andrady y col., 1998)

La combinación de la incidencia de la radiación UV con la temperatura ha sido comprobada por Andrady y col., 1998, en cuyo trabajo se tomaron dos conjuntos de muestras de filmes de polietileno; a uno de ellos se lo colocó en un recinto en donde la temperatura se controló de manera que no supere los 25 C, mientras que el otro se lo dejaba a la temperatura ambiente, comprobándose que la temperatura alcanzada por el filme en este caso llegaba a los 45 C; en ambos conjuntos de muestras, se hizo incidir la misma dosis de radiación, y se fue midiendo el cambio de extensibilidad en función del tiempo de

¹ Parcialmente financiado CIUNSA

² P. Principal CONICET

³ Instituto UNSa CONICET

⁴ Instituto UNSa CONICET

exposición. Se encontró que las muestras mantenidas a menor temperatura se deterioraban mucho más lentamente que aquellas dejadas a la elevada temperatura ambiente. Este efecto se muestra en la Figura 1.

El daño que se produce en el material depende de la longitud de onda incidente. Usualmente, los datos de sensibilidad espectral de polímeros son generados usando una fuente de radiación monocromática, en los que la efectividad, en unidades de daño producido por unidad de fotón incidente, se mide en función de la longitud de onda incidente. En muchos casos se establece una relación lineal entre el logaritmo de la sensibilidad y la longitud de onda incidente, con un mayor daño por fotón incidente a menores longitudes de onda. El "gradiente B", esto es la pendiente de esta recta, representa la sensibilidad monocromática para un determinado daño. Estos valores se pueden obtener de la bibliografía para muchos de los polímeros comunes (Andrady, 1989,1997; Torikai y col.,1993).

En la Tabla 1 que se muestra a continuación, se indican los rangos de longitud de onda en los que se observan los mayores daños.

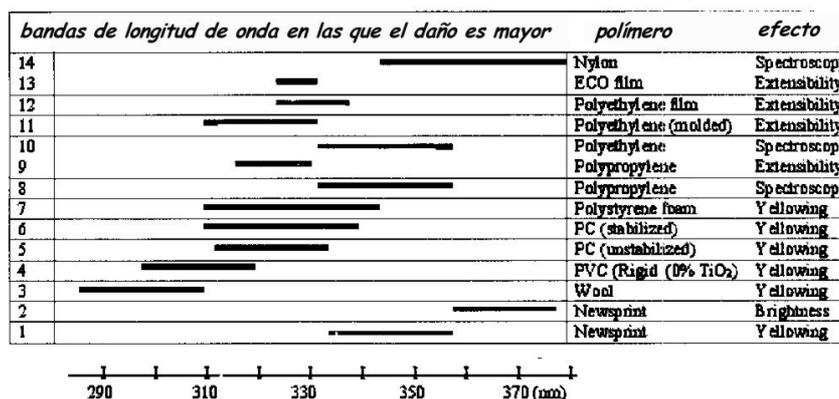


Tabla 1: Bandas de longitud de onda en las que el daño es máximo. -ECO: polietileno-co-monóxido de Carbono; PC: policarbonato; PVC: policloruro de vinilo; (Andrady y col., 1998)

Si bien el proceso químico por el cual los polímeros sintéticos se fotodegradan es conocido, este puede modificarse por la presencia de aditivos o impurezas que comúnmente están presentes en los plásticos una vez procesados por extrusión o inyección. Estos aditivos pueden ser pigmentos, fotoestabilizadores, termoestabilizadores, aditivos antiplama, etc. Debido a estas complicaciones, las extrapolaciones de resultados sobre degradación inducida por radiación UV en polímeros puros, difícilmente puedan ser extrapolados a los materiales ya procesados. Por esto es importante basar el estudio del daño por radiación UV en los polímeros ya procesados, con las formulaciones convencionales. Los modos de fotodegradación por radiación UV más importantes en la mayoría de los materiales plásticos son la decoloración por amarillamiento y la pérdida de integridad mecánica y de propiedades ópticas:

- ✓ *Decoloración por amarillamiento:* De los polímeros sintéticos, el PVC es el más conocido por su tendencia a sufrir amarillamiento. Este tiene lugar debido a la formación de polienos conjugados, una reacción localizada principalmente en la superficie. La energía de activación para la deshidroclorinación, tiene un coeficiente de temperatura de hasta 18 KJ mol⁻¹, lo que indicaría que este proceso realmente se potencia a altas temperaturas (Owen, 1984). Si bien en el rango de longitudes de onda correspondientes al UV-A se produce el amarillamiento, las longitudes de onda superiores a 400 nm, tienden a causar un fotoblanqueo. Otro polímero que sufre cambio de color es el PC, el que cuando es irradiado a longitudes de ondas correspondientes al UV-B o UV-C, se produce una reacción de reordenamiento. El poliestireno, ampliamente usado en la fabricación de muebles de exteriores o como envases en su forma expandida, también sufre decoloración, aunque la presencia de aire puede retardar el proceso. Este efecto se atribuye a la formación de polienos conjugados, de especies oxigenadas o por apertura del anillo aromático. (Rabek y col., 1995).
- ✓ *Pérdida de integridad mecánica y de propiedades ópticas:* Los cambios en las propiedades mecánicas son debidos generalmente a escisión de las cadenas poliméricas y/o entrecruzamiento. El polietileno (PE) y el polipropileno (PP) son dos materiales en los que este efecto tiene particular importancia, debido al extenso uso que se le da en la preparación de almárgos, en los invernaderos, como cañerías plásticas y muebles de exteriores (el PE es el polímero de mayor uso a nivel mundial). El polietileno expuesto a la radiación UV pierde extensibilidad y fortaleza y puede notarse una marcada disminución del peso molecular promedio (Hamid y col., 1995; Andrady, 1993). En estos materiales, la degradación, que ocurre debido a reacciones de fotooxidación o termooxidación, se cataliza por la presencia de compuestos metálicos habitualmente presentes en ellos. Otro polímero ampliamente usado en la construcción y que sufre importantes daños debido a la irradiación UV, es el PVC. Su uso es notablemente mayor en los países en vías de desarrollo. Estimaciones sobre la demanda del mismo durante el período de 1995 al 2001, predicen que el consumo de este material en Asia sería mayor al combinado de EE.UU, Canadá y la Comunidad Europea. Debido a la adición de óxido de titanio en algunas formulaciones, se produce la degradación de este aditivo, lo que provoca que la superficie expuesta, se pulverice,

disminuyendo de esta manera el espesor, lo que obviamente conduce a la rotura. También se ven afectados la resistencia a la tensión y la extensibilidad.

DESCRIPCION DEL PROCESO Y METODOLOGIA

Conviene remarcar que tanto el daño biológico como los procesos químicos o físicos intervinientes en la degradación de los materiales tienen una estrecha vinculación con la longitud de onda incidente, y obviamente también con la dosis. Se define como dosis a:

$$\text{Dosis} = \int_0^t \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} B(\lambda) F(\lambda) dt d\lambda$$

$F(\lambda)$ es la irradiancia espectral

$B(\lambda)$ es la "acción espectral" o "sensibilidad monocromática" para un efecto particular.

Las principales metas que se pretenden alcanzar en la ejecución de este proyecto son:

- Determinar cuales son los tipos de alteraciones, físicas y/o químicas, que tienen lugar en los distintos materiales debido a los efectos de la radiación UV, en muestras sometidas además a stress térmico.
- Establecer una correlación o dependencia de estas modificaciones con la intensidad de radiación UV a la que se expone el material, con el tiempo de exposición, con los cambios de temperatura, con el grado de humedad del ambiente, etc., tratando de discriminar cada uno de estos efectos.
- Predecir el comportamiento futuro de materiales, desde el punto de vista de su degradación, en zonas donde las condiciones sean menos adversas.

Dado que esta propuesta se encuentra en el marco de un proyecto de tres años existen otras metas a largo plazo que escapan del ámbito del presente trabajo. Para poder cumplir con estos objetivos se estimó conveniente la construcción de equipos en los que se puedan controlar los parámetros intervinientes. La finalidad de estos equipos es la de poder irradiar las muestras en forma controlada, y en donde se reproduzcan aproximadamente las condiciones ambientales de la zona en la que las mismas estén expuestas. Para esto, además se deberán cuidar las condiciones de humedad y temperatura. Se simularán las condiciones de la Puna, en donde es muy importante tener en cuenta la gran amplitud térmica que tiene lugar allí, además del nivel alto de irradiación solar que se alcanza. Se construirán cámaras de ensayo en donde conjuntos de muestras serán sometidos a mayores intensidades de radiación, de manera de conseguir equivalentes dosis, en un período relativamente corto, para obtener resultados comparables a los que ocurren naturalmente y facilitar así el seguimiento del proceso.

Como es sabido, la radiación ultravioleta proveniente del sol y que llega a la superficie de la Tierra atravesando la atmósfera comprende:

- la casi totalidad del ultravioleta A, (315 - 380 nm), que corresponde a un 5% de la radiación global total;
- una parte del UV-B (280 - 315 nm), depende ésta de la capa de ozono, siendo la cantidad que llega a la superficie de la Tierra aproximadamente un 0.15% de la total global. El UV-B tiene una gran influencia en la degradación de materiales y en la vida humana.
- la UV-C (longitud de onda menor que 280 nm) es absorbida por la capa de ozono, y prácticamente está ausente en la superficie terrestre.

En principio, se prevé la construcción de tres cámaras:

Cámara 1

Esta cámara de ensayos tiene como fuente de emisión de UV las llamadas "lámparas germicidas" TUV 15W, son tubos de una longitud de 46 cm y un diámetro de 2.6 cm. Estas lámparas emiten la mayor parte de su energía en la longitud de onda de 253.7 nm obteniéndose una intensidad a un metro de distancia de $37 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ en esa longitud de onda, según datos del fabricante. La emisión de energía irradiada a los 253.7 nm es de 3.5 W por cada lámpara colocada.

Se buscó obtener un plano de radiación aproximadamente uniforme donde se colocan las muestras a ensayar. Con esta premisa, se obtiene la función aproximada de la radiación de UV directa (I_d) en un plano situado a una distancia vertical h de las lámparas y x es la distancia en el plano, con sentido transversal a la longitud de los tubos. La función obtenida -cuya deducción se explica más abajo- es:

$$I_d = 118 \left\{ \frac{1}{(h^2 + x^2)^{0.5}} + \frac{1}{(h^2 + (x - d_1)^2)^{0.5}} + \frac{1}{(h^2 + (x - d_1 - d_2)^2)^{0.5}} + \frac{1}{(h^2 + (x - d_1 - d_2 - d_3)^2)^{0.5}} + \frac{1}{(h^2 + (x - d_1 - 2d_2 - d_3)^2)^{0.5}} + \frac{1}{(h^2 + (x - d_1)^2)^{0.5}} \right\} \quad (1)$$

En la figura 2 se observa esquemáticamente la disposición de las lámparas de emisión de radiación ultravioleta:

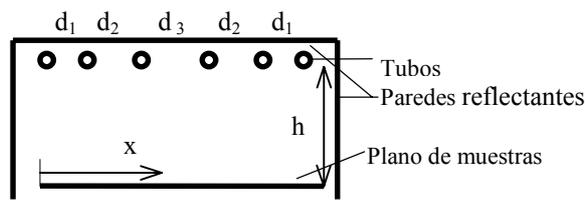


Figura 2: Esquema de la cámara de ensayos

Si las distancias d , x y h se toman en cm, I_d se obtiene en W/m^2 . La constante de 118 se obtiene de considerar la emisión de radiación perpendicular a una superficie cilíndrica con eje en el tubo y de longitud L igual a la de éste, es decir:
 $I_d = (\text{Pot. emitida} / \text{área sup. cilíndrica}) = P / (2\pi rL + 2\pi r^2)$; siendo r el radio del cilindro y L su altura de 56 cm.
 A un metro de distancia, según el fabricante $I_d = 37 \mu W/cm^2 = 0.37 W/m^2$; obtenemos $P = 3.4 W$, lo que se corresponde muy bien con el dato de 3.5 W de potencia emitida que da el fabricante. Cuando la distancia es bastante menor que 1 m, y dada la forma tubular de la lámpara, la radiación directa es: $I_d = 3.4 / (2\pi rL) = 118 \cdot (1/r) [W/m^2]$ sustituyendo r en cm. Esta es la expresión para calcular la radiación directa de un tubo, a una distancia r ; Si se colocan más tubos se debe sumar la contribución de cada uno, con lo cual se obtuvo la expresión (1).

La representación gráfica tridimensional de la radiación ultravioleta directa en función de h y de x se muestra en la figura 3. Se ha elegido la siguiente distribución de los tubos: $d_1 = 10$ cm, $d_2 = 13$ cm, $d_3 = 16$ cm. De esta manera, si el plano de trabajo se elige a $h = 30$ cm, la radiación directa varía desde $20 W/m^2$ en la parte central ($x = 31$ cm) a $17.7 W/m^2$ en los extremos del plano ($x = 0$ y $x = 62$ cm), o sea disminuye un 11%. En la figura 3 se muestra esta variación de $I_d = f(x)$ para $h = 30$ cm.

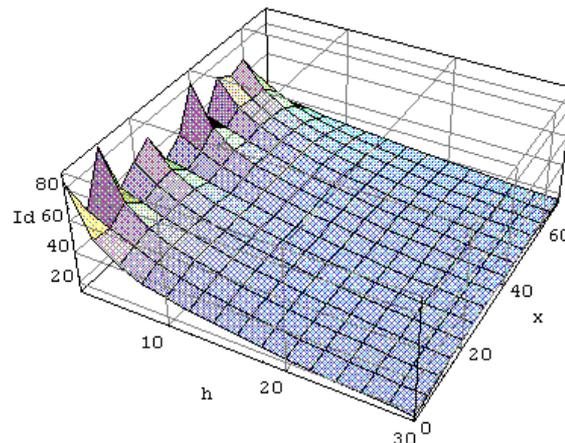


Figura 3: Variación de la radiación directa con h y con x .

Cámara 2

Se usarán lámparas UV fluorescentes actínicas de onda larga, tipo TL 40W. Con estas lámparas se irradiará en el rango de longitudes UV- A y en menor intensidad en UV – B. El esquema es similar al de la cámara 1.

Cámara 3

Es una cámara auxiliar que servirá para relacionar los efectos de los materiales a prueba en los de las cámaras 1 y 2 con los expuestos directamente al sol. En este caso la fuente emisora de radiación UV es una lámpara denominada por el fabricante como “Lámpara solar Ultrasol, MLU” de 300 W, que se utilizaban en las camas solares para bronceado de la piel (no sin riesgo para la salud). Esta lámpara tiene la virtud de emitir, a 50 cm de distancia: en el UV-B $8.8 W/m^2$, siendo esta la parte que más interesa a los efectos de los ensayos de degradación; en el UV-A $17 W/m^2$, y en el UV-C $0.1 W/m^2$, según datos del fabricante. El resto, que es la mayor parte, es visible e infrarrojo. En esta cámara, se propone colocar un material polimérico, la melamina, para que retenga las longitudes de onda correspondientes al infrarrojo, y evitar de esta forma un calentamiento excesivo de las muestras.

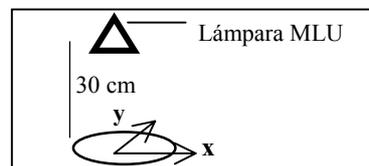


Figura 4: medición de radiación UV.

En caso de que fuera necesario, se prevé colocar una lámina de agua entre dos de estas placas y lograr de esta forma un doble cometido: que actúe como filtro ventana para la radiación UV y además eliminar el calor excesivo que pudiera generarse. Para poder discernir entre el efecto de la radiación y el de los cambios bruscos de temperatura, en todas las cámaras se colocarán muestras protegidas de la radiación y sometidas sólo al efecto de la temperatura.

En nuestro laboratorio se montó un dispositivo para medir la radiación ultravioleta en un plano a 30 cm de la lámpara, figura 4. Se midió con un radiómetro MS210W (UV-B) y con MS140 (UV-A).

La radiación UV-B en la periferia de un círculo de 10cm es un 81% de la que se mide en el centro. La visualización tridimensional de la intensidad relativa de radiación en el plano de muestras se observa en la figura 5.

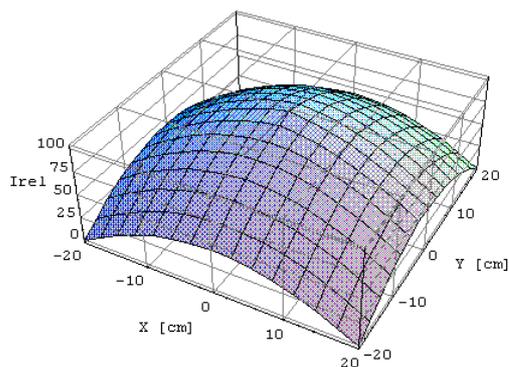


Figura 5: Variación de UV-B relativa, en el plano de muestras.

La función obtenida y utilizada en esta representación gráfica es:

$$I = -0.0942*(x^2+y^2) - 0.9867*(x^2+y^2)^{1/2} + 100.62 \quad (2)$$

en la que I es la intensidad relativa de radiación, considerando el 100% en $x=y=0$; x e y en [cm]. Esta función se obtuvo así: siguiendo el esquema de la figura 4, midió con el MS210W la I sobre un plano, a distintas distancias x del centro, en el cual se consideró el 100% de radiación (se utilizan valores relativos con el fin de evitar errores por probable descalibración del instrumento); obtenidos los pares ordenados (I, x) se grafican los mismos y mediante regresión se obtiene la función $I=f(x)$: $I=-0.0942x^2- 0.9867x + 100.62$, en la dirección x, es decir para $y=0$. Puesto que los valores son simétricos alrededor del eje vertical que pasa por el centro, es sencillo determinar $I=f(x,y)$ siendo ésta la expresión (2) dada más arriba.

Puesto que esta lámpara emite en el UV-B, como la parte de radiación que llega desde el sol a la superficie de la Tierra, se busca correlacionar los efectos de la radiación UV en las muestras colocadas en esta cámara 3 con las de la cámara 1, expuestas a radiación mucho más energéticas. Luego se espera poder comparar los efectos de la radiación UV en las muestras colocadas en la cámara 3 con las que están expuestas al sol, degradándose aquéllas mucho más rápidamente que éstas. y luego correlacionar con la anterior cámara 1. También se prevé colocar un conjunto de las mismas muestras en La Puna, a 4000m sobre el nivel del mar, expuestas a la radiación solar, con monitoreo, pero sin control de temperatura, radiación y humedad, a los fines de comparar con los resultados obtenidos en las cámaras. La finalidad de construir las distintas cámaras, es tratar de correlacionar el daño producido bajo las distintas longitudes de onda y esto a su vez, compararlos con lo que ocurre en los materiales expuestos en condiciones ambientales.

Materiales a analizar

- polietileno de alta densidad de color negro. Este material es usado por industrias de la zona, como impermeabilizante de piletas de evaporación o cristalización, o como protector de material almacenado a la intemperie y su inclusión en el panel es a pedido de industrias de explotación minera, con quien se firmó un convenio.
- placas de policarbonatos. Estos materiales son muy usados en la construcción como cubiertas de protección o bien como materiales decorativos. En algunos casos tienen incluida protección antiultravioleta.
- antiparras protectoras. Son construidas normalmente en material plástico y son usados como dispositivos de protección de la vista por las empresas de la zona en general, y en particular por las mineras.
- polietileno de baja densidad. Su uso es frecuente en general en todo el noroeste, debido a que es muy empleado en la construcción de invernaderos, como protección de almácigos, etc.
- cañerías para agua de PVC y de Polipropileno. Estos materiales son de uso muy difundido en las zonas rurales y si bien en algunos casos son empleados con protección especial por el rigor del clima, con frecuencia se usan descubiertos, siendo muy notorio en estos casos la degradación que sufren.
- otros materiales de uso potencial: Si bien en principio se estudiarán los polímeros antes mencionados, se tiene el propósito de estudiar otros tipos de materiales plásticos que aunque no sean de uso difundido en la actualidad, se presenten como una alternativa de uso en aplicaciones que impliquen una alta exposición a la radiación solar.

Esquematización del proceso

En la figura 6 se observan en forma esquemática las partes principales del procedimiento. El panel de muestras está compuesto por un conjunto de materiales elegidos de acuerdo a lo descripto precedentemente y montados sobre una placa de fibrofácil® barnizada y tratada para soportar las condiciones especiales a las que será sometida., o bien sobre una parrilla metálica. Sobre la placa se coloca el “muestrario” que fue concebido con la idea de exponer los materiales frente a diversas condiciones de radiación y temperatura, simulando las condiciones de máxima adversidad a la que están expuestas, para su posterior evaluación y comparación. Las temperaturas altas se lograrán con la misma radiación de las lámparas, y se regularán mediante ventilación forzada; las temperaturas bajas se obtendrán apagando las lámparas; se prevee que estarán 12 horas encendidas y otras tantas apagadas. La condición de baja humedad se obtendrá con sílica gel. Se juzgó importante preparar varias muestras del mismo tipo para realizar ensayos periódicos y sistemáticos a fin de estudiar la degradación en función del tiempo.

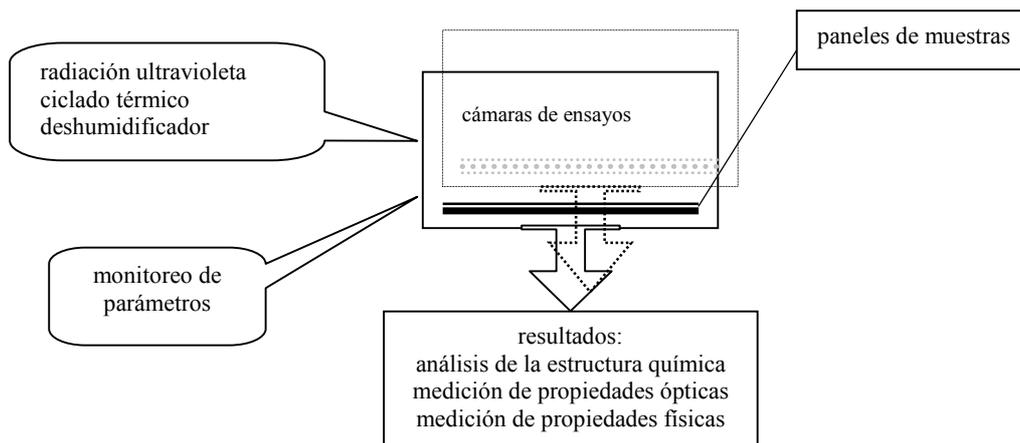


Figura 6: Esquema del proceso

Ensayos de muestras

Está prevista la realización periódica de un conjunto de ensayos, tal como se muestra a continuación:

1. **Análisis de la estructura química:** Se analizará la estructura del polímero con distintos equipos disponibles en esta Universidad (IRTF, RX, DTA)
2. **Medición de propiedades ópticas:** En los laboratorios del INENCO (Instituto de Investigaciones en Energía no Convencional), se estudiarán las propiedades ópticas de los diversos materiales que se mencionan.
3. **Medición de propiedades físicas:** Se analizarán los cambios en distintas propiedades físicas, como ser elongación, resistencia al impacto, dureza, etc. Se acordó realizar estos ensayos en el INTEMA, Instituto de Materiales de la Universidad de Mar del Plata.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rabek, J.F., 1995, Polymer Photodegradation, Chapman and Hall, London
2. Andrady, A.L., Hamid, S.H, Hu, X. and Torikai, A. , 1998, Chapter 7, Report of UNEP 98
3. Andrady, N.S., Fueki, K. and Torikai, A., 1989. Photodegradation of rigid PVC formulations. I. Wavelength sensitivity of light induced yellowing by monochromatic light, J. of Applied Pol. Sci. 37, 935
4. Andrady, A.L. ,1997. Wavelength sensitivity in polymer photodegradation. Advances in Pol. Sci. 128, 49.
5. Torikai, A., Mitsuoka, T. and Fueki, K., 1993, Wavelength sensitivity of photo-induced reactions in polycarbonate. J. of Polymer Sci. A: Chemistry Edition 31: 2785
6. Owen, E.D. ,1984, Degradation and stabilization of PVC, Elsevier Applied Science Publishers, New York
7. Hamid S.H., Amin M.B., Maadhah A.G.; 1995 "Weathering degradation of polyethylene" in Handbook of polymer degradation, Marcel Dekker Inc. New York.
8. Andrady A.L., Pegram J.E., Tropsha Y. 1993. Changes in carbonyl index and average molecular weight on embrittlement of enhanced photo - degradable polyethylene. Journal of environmental degradation of polymers 1,171-179.
9. UV radiation and ozone depletion. 1993. Edited by Manfred Trevini.

ABSTRACT

The UV radiation is well known to adversely affect the mechanical properties of those materials that are routinely exposed to sunlight. As a consequence, synthetic polymers that are extensively used in building construction and other outdoor applications would reduce their useful life. In La Puna, Argentine, the combined action of the enhanced radiation, extremes temperatures and low relative humidity that characterize this zone, accelerate the deterioration processes. In this paper, a proposal to determinate these damages in various materials that are extensively used in La Puna, is presented. The measures of the degradation of the materials are made in special enclosures, where the temperature, relative humidity and radiation doses are controlled.