

CARACTERIZACIÓN DEL DETERIORO DE CUBIERTAS DE INVERNADEROS CON UN AÑO DE EXPOSICIÓN EN LA PUNA¹

Tilca, F; Cadena², C.; INENCO, Instituto UNSa-CONICET
 Acosta, D.; Vicente, M.; INIQUI, Instituto UNSa-CONICET
 Av. Bolivia 5150, 4400, Salta. Argentina. Fax: ++54-387-4255448, email: tilcaf@unsa.edu.ar

RESUMEN: Se han ensayado films de polietileno del tipo utilizado en cubierta de invernaderos, que estuvieron expuestos a la intemperie en La Puna, noroeste argentino, por períodos de hasta 365 días. Los ensayos fueron: Transmitancia espectral, resistencia a la rotura por tracción, difracción de Rayos-X (DRX) e Infrarrojos (FTIR). En el lugar de exposición, además de los altos niveles de radiación solar, el material sufre los cambios de temperatura que llega en algunos casos a los 36 C diarios. El polietileno sufre la degradación del aditivo anti UV, cambia su transmitancia espectral aunque no la global, y su resistencia a rotura por tracción sufre cierta disminución.

PALABRAS CLAVE: Ultravioleta, degradación, polietileno, transmitancia de polietileno.

1. INTRODUCCIÓN.

Los films de polietileno que son utilizados en cubiertas de invernaderos, expuestos a la radiación solar sufren degradación de sus propiedades y al cabo de unos tres a cinco años (Corvalán et al, 1992) se encuentran totalmente degradados. La velocidad de la degradación depende principalmente de la irradiación ultravioleta a la que están expuestos, y en otra medida de la temperatura que alcanza el material. Este material se ha puesto a la intemperie en el paraje denominado “Salar del hombre muerto”, en la Puna del Noroeste Argentino, a 4000 metros sobre el nivel del mar. En el lugar hay variaciones de temperatura diarias máximas de hasta 36 C (Figura 1), y la radiación solar es elevada (Tabla 1). Se ha estudiado ya este material cuando es degradado en forma acelerada exponiéndolo a radiación UV-C en una cámara de ensayos (C. Cadena et al, 2000), en la que las condiciones son distintas de la intemperie. En este trabajo se hace el análisis del material expuesto a las condiciones reales de uso en este caso en La Puna.

Ubicación	UV, MJ/m ²	UV-B, MJ/m ²	UV-A, MJ/m ²	Global MJ/m ²
Salar, La Puna, 26/12/2000	1,971	0,1090	1,862	31,95
Salar La Puna, promedio 45 días: 27/Dic_12/Feb	1,635	0,0875	1,547	25,33
Salta ciudad, día soleado, 26/12/2000,	1,347	0,0806	1,267	25,09
Relación un día LaPuna/Salta, 26/12/00	1,46	1,35	1,47	1,27

Tabla 1: valores y cocientes de radiación solar en La Puna y ciudad de Salta.

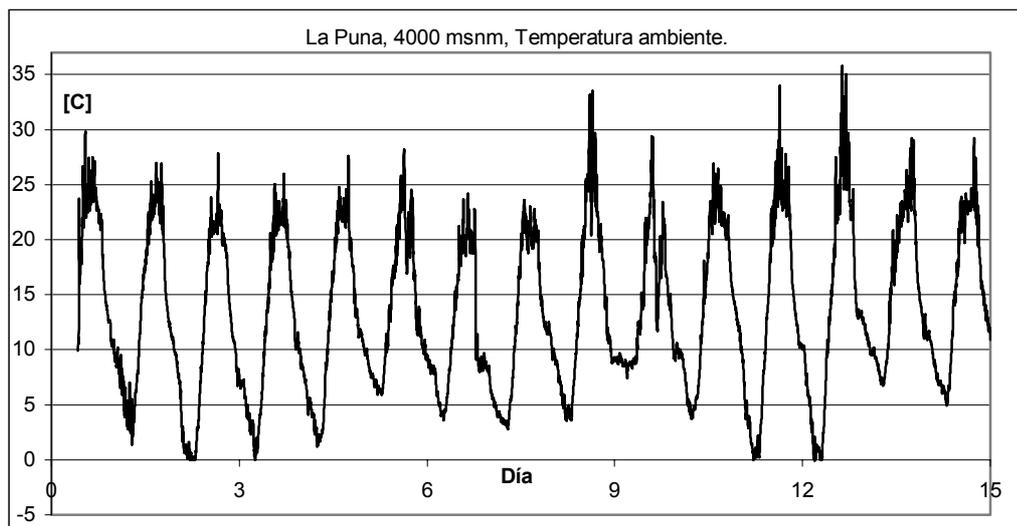


Figura 1: Temperatura en Salar del Hombre Muerto, La Puna, desde el 1 al 15/Enero/2001.

Puede observarse en la Tabla 1 que en La Puna hay un 27 % más de radiación global que en la ciudad de Salta (1200 msnm), y un 35 % más de radiación UV-B, para el mismo día con buen sol en ambos lugares.

¹ Parcialmente financiado por CIUNSa

² P. Principal CONICET

2. MATERIALES

El material analizado es un film de polietileno, del tipo Agrotileno, producido comercialmente por la firma IPESA. Es un plástico comercial utilizado habitualmente para la construcción de invernaderos en la zona. Llega a tener hasta un 5% de EVA (copolímero de etileno- acetato de vinilo) como aditivo, además de cargas de minerales y otros aditivos anti UV del tipo comercial. Se obtiene por coextrusión, y está conformado por tres capas, aunque las caras del film no difieren mayormente una de otra. El espesor del mismo es de 150 μm .

Ensayos de Transmitancia Global: se hicieron siempre alrededor del mediodía solar (a efectos de que el ángulo de incidencia de la radiación solar así como demás condiciones sean similares), la fuente es el sol, el instrumento medidor un solarímetro EPPLEY que mide entre los 300 y 3000 nm, termoelectrónico. El ensayo consistió en colocar un tubo de plástico negro en su interior (para disminuir la radiación reflejada en las paredes y que podría incidir en las mediciones), de 10 cm de diámetro y también 10 cm de alto en la parte superior del sensor del solarímetro, y arriba del tubo se coloca el polietileno. Finalmente se mide la irradiación con el polietileno colocado y sin él, y el cociente es la transmitancia.

Transmitancia espectral T_λ : se midió con espectrorradiómetro LI-1800, LI-COR, portátil, mide desde 300 a 1100 nm en pasos de 5 nm.

DRX: Las muestras se analizaron empleando un Difractómetro de Polvos marca Rigaku D-MaxIIIC con radiación K_α de Cu y filtro de Níquel. Los films de igual espesor se montaron en placas de idénticas áreas de irradiación con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$ y una potencia de 40kA y 20mA.

FTIR: Los espectros de IR fueron realizados en un equipo FT IR BRÜCKER, siguiendo la técnica MIR (Múltiple Internal Reflection)

Daño en las propiedades mecánicas del film, basados en ensayos carga – deformación, norma IRAM 13316, hasta la rotura.

RESULTADOS Y DISCUSION

Análisis por difracción de rayos x

La técnica de difracción de rayos X, tal como se expuso en trabajos anteriores (C. Cadena et al,2001; F. Tilca et al, 2002), es una herramienta muy útil cuando se quiere evaluar cambios en materiales cristalinos o semicristalinos (polímeros con proporción amorfo-cristalino mayor al 5% en volumen). El material de estudio, LLDPE, que se emplea como cubierta de invernaderos presenta estas últimas características de modo que es factible entonces evaluar qué cambios se producen cuando el material se expone al ambiente.

En las figuras y tablas siguientes se observan los resultados obtenidos para la muestras nueva (P_0) y la que estuvo expuesta a intemperie por un año en la puna (P_1). Se observa en la Figura 2 los dos picos cristalinos, centrados a 21.32° y 23.560° de 2θ , que corresponden respectivamente a los planos de reflexión (110) y (200) de las formas ortorrómbicas del polietileno. Se observa que el máximo de 2θ aumenta a valores mayores para la muestra expuesta un año. Este corrimiento a ángulos mayores es indicativo de un proceso que permite el perfeccionamiento del cristal, o más precisamente de los parámetros que determinan las dimensiones de la celdilla unidad.

P_1

P_0

Figura 2: difractogramas de muestra original (P_0) y del invernadero 1 año en la Puna (P_1).

Las distancias interplanares para la reflexión (200) que denotan las dimensiones del eje a se calculan directamente a partir de la ecuación de Bragg:

$$d = \lambda / 2 \text{ sen } \theta$$

Un valor menor de d significa que las dimensiones de a de la celda unidad son menores. Un análisis similar surge de estudiar el parámetro b para el plano 200, con lo que se puede concluir que las dimensiones de la celdilla, al ser de menor tamaño,

implican un perfeccionamiento del cristal. Existen argumentos similares en la bibliografía (Guadagno et al, 2000) que indican que el perfeccionamiento cristalino puede deberse a la expulsión de partes de la cadena que constituirían las ramificaciones de la cadena principal del polímero.

Muestra	2 θ	d	Plano
P ₀	21.320	4.164	110
P ₁	21.760	4.101	110
P ₀	23.560	3.773	200
P ₁	24.120	3.707	200

Tabla 2: valores de “d” obtenidos para estas dos muestras.

Un aumento del área del pico cristalino (para los planos 110 y 200) comparado con el “background” (que indica la porción amorfa del polímero) representa el grado de cristalinidad de la muestra, a partir del cual se calcula el % de cristalinidad.

Muestra	% Cristalinidad
P ₀	11%
P ₁	15%

Tabla 3: variación del área del pico de mayor intensidad con el tiempo de exposición.

A partir de los datos de altura media de los picos cristalinos, se obtiene información de la dimensión principal del cristal que es perpendicular al plano de reflexión D, y se relaciona con el ancho del ensanchamiento en la ecuación de Scherrer:

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación RX empleada, θ es el ángulo de difracción y β corresponde a las dimensiones del ancho a la altura media del pico con una constante k considerada como 0.9.

Los valores de D₁₁₀ y D₂₀₀ se resumen en la tabla siguiente, en la que se observa que el proceso de irradiación solar favorece la cristalización secundaria de las muestras:

MUESTRA	2 θ	D	PLANO
P ₀	21.320	2.772	110
P ₁	21.760	2.370	200
P ₀	23.560	2.702	110
P ₁	24.120	2.154	200

Tabla 4: dimensión principal del cristal, D.

Análisis con FTIR (infrarojo con transformada de fourier)

Es usual usar las técnicas de FTIR para seguir los efectos de degradación por la exposición a la radiación UV producidos en diversos materiales (Guadagno et al, 2000). Pero, a diferencia de la metodología que se sigue normalmente, esto es obtener los espectros de absorción (o transmisión) de las muestras, en este trabajo se optó por usar la técnica MIR (Multiple Internal Reflection), por el considerable espesor del film conduce a espectros muy concentrados, y por que los daños causados por la irradiación UV, tienen principalmente un efecto superficial, como fue expuesto en trabajos anteriores (C. Cadena et al, 2001).

En la Figura 3 se muestran los espectros en el intervalo de frecuencias de 1800 a 600 cm⁻¹, registrados en absorción, de la muestra sin exponer (P₀) y las expuestas a los tiempos indicados (P_{3m}, 3 meses y P₁, 1 año). Analizaremos en primer lugar el espectro del polímero sin irradiar para la asignación de las bandas más importantes:

En 1740 cm⁻¹ se ubica el pico característico del grupo C=O (carbonilos) del éster que se incorpora en el aditivo EVA. La presencia de acetato se confirma con las bandas de 1240 y 1020 cm⁻¹, correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo éster (CH₃ – CO – O – R). La banda de 1464 cm⁻¹ corresponde a la deformación de los grupos metilos terminales y como veremos luego, es una banda importante de seguir pues da información sobre la rotura de cadenas. El doblete en 720 y 730 cm⁻¹ aparece siempre que existan más de cuatro grupos metilenos seguidos. En líquidos aparece un único pico en 720 cm⁻¹ y en sólidos en 730 cm⁻¹. El doblete es un pico muy interesante de analizar: cuando aparece, como en este caso en un polímero semicristalino, se puede asociar uno de los picos (el de 720 cm⁻¹) a la zona amorfa y el otro a la zona cristalina. Entonces, la variación en la altura relativa de los picos, brinda información sobre la variación de la relación amorfo – cristalino del polímero. En 1660 cm⁻¹ aparece una banda pequeña y ancha tanto en el espectro de la muestra sin tratar como en las expuestas, por lo tanto es atribuible a los aditivos anti UV que se le agregan puesto que los de uso comercial en su mayoría contienen dobles enlaces.

Los mismos grupos de picos aparecen en general en las muestras degradadas y en la virgen, pero se hacen evidentes algunos cambios que denotan la presencia de los productos de degradación:

El pico correspondiente a la absorción de los grupos carbonilos se ensancha, la banda pierde definición en la muestra de 3 meses y más aún en la de 1 año. Esto está indicando que aparecen otros productos típicos de una degradación, como ser la de los grupos ácidos, que se muestran como pequeños picos que aparecen a frecuencias más bajas (1718 cm⁻¹). La aparición de los grupos ácidos se confirma con la banda ancha, característica de los grupos –OH, que se sitúa en la zona de

3300 cm^{-1} , y el cambio en la banda característica del éster que se mencionara en la zona de los 1020 cm^{-1} . También la banda de 1460 cm^{-1} va cambiando su tamaño indicando la variación de la concentración de los metilos terminales, debido a la rotura de las cadenas, situación que se discutió en más detalle en trabajos anteriores (Cadena et al, 2001).

Figura 3: espectros de absorción en el intervalo de frecuencias de 1800 a 600 cm^{-1} , correspondientes al material (de abajo hacia arriba): nuevo, e irradiado a intemperie tres meses y un año en La Puna.

Daño en las propiedades mecánicas del film.

Los ensayos carga – deformación del material proporcionan las cargas de rotura mostradas en la tabla siguiente, en la que se observa que la carga de rotura es prácticamente la misma a los tres y doce meses de exposición a intemperie del film, siendo mayor cuando es nuevo (cada punto es el promedio de unos seis ensayos):

POLIETILENO	CARGA DE ROTURA [N]
Nuevo, sin irradiar	27.5
Expuesta 3 meses en La Puna	23.0
Expuesta 12 meses en La Puna	23.1

Tabla 5: carga de rotura del film.

Transmitancia global y transmitancia espectral.

La transmitancia global prácticamente no varía entre el polietileno nuevo y los expuestos hasta un año al sol (al material que estuvo expuesto se le limpió el polvo que tenía adherido en ambas caras con un paño húmedo).

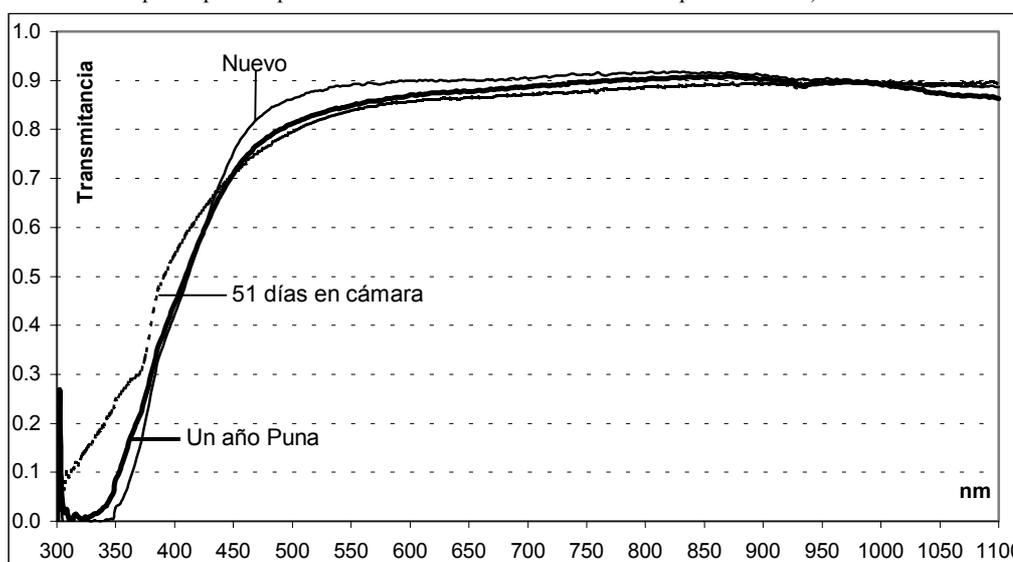


Figura 4: Transmitancia espectral global, polietileno nuevo (línea delgada), expuesto un año al sol en la ciudad de Salta (gruesa) e irradiado 51 días en cámara TUV (delgada).

En la Figura 4 se muestran las curvas de transmitancia espectral (global) del polietileno nuevo, del expuesto en La Puna al sol por un año y de otro polietileno irradiado durante 51 días en la cámara de ensayos (TUV) mencionada en otro trabajo [Tilca, 2002]. Es conveniente aclarar que este último ya se encuentra totalmente degradado, con rajaduras observables a simple vista, y que se eligieron zonas representativas para el ensayo.

En esta figura se observa que la transmitancia:

- a partir de los 440 nm, es prácticamente la misma para el material expuesto 1 año en La Puna que la irradiada en la cámara; y en la región del infrarrojo cercano es prácticamente la misma para todos.
- en la región del UV es mayor en los polietilenos expuestos que en el nuevo;
- en la región del visible es mayor en el nuevo que en los expuestos;

CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados, se puede afirmar que los polímeros de estructura similar al Agrotileno® (tipo LLDPE) experimentan efectos degradativos y cambios estructurales cuando son expuestos a radiación solar, en este caso en La Puna.

Del ensayo DRX se deduce que el proceso degradativo conduce principalmente a un aumento en la proporción cristalina del material, que se asocia a un mecanismo de ruptura fotooxidativo que degrada las cadenas del polímero para posteriormente recombinarse, como se confirma por FTIR. Además del mecanismo mencionado, pueden contribuir a la rotura de cadenas el estrés térmico de las muestras, el efecto mecánico producido por el viento, además del hecho de que en un ambiente natural el proceso degradativo es lento, razón por la cual pueden tener lugar reacciones oxidativas que no ocurren cuando se exponen en por ejemplo una cámara a degradación acelerada. El ensayo FTIR indica la formación de grupos ácidos como uno de los productos de la degradación, que se observan como pequeños picos que aparecen al número de onda de aproximadamente 1718 cm^{-1} , y confirmado en otras bandas del espectro.

En cuanto a las transmitancias, la global permanece prácticamente constante; en cambio la espectral sufre alteraciones: a medida que el material se degrada, aumenta la transmitancia en el UV y disminuye en el visible y no cambia en el infrarrojo cercano. Que en la región del UV la transmitancia sea mayor en el polietileno irradiado en la cámara que en el que estuvo expuesto al sol, y a su vez mayor que en el nuevo, puede tener explicación en que el material ya degradado tiene menor capacidad de absorber radiación UV, precisamente en virtud de su degradación. El comportamiento de la muestra expuesta en la Puna exhibe el mismo perfil la misma tendencia que la del que estuvo expuesto en la cámara y está ya degradado. Estos efectos en las distintas regiones del espectro, se compensan y producen que la transmitancia global del material se mantenga prácticamente constante.

Respecto a la resistencia a tracción a la rotura, disminuye respecto al polietileno nuevo; luego los ensayos dan valores que se pueden considerar constantes a los 3 meses y al año de exposición, pero se necesitan ensayos a los dos y tres años del film expuesto a intemperie para extraer conclusiones definitivas sobre la variación de esta propiedad.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Corvalan, M. Horn, R. Roman, L. Saravia. 1995. Ingeniería del secado solar. CYTED-D, Sub-programa VI.
2. C. Cadena, F. Tilca, M. Vicente. "Diseño de una cámara de ensayos de radiación ultravioleta". Revista de la ASADES (Asociación Argentina de Energía Solar), Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol.4, N°2, 2000, (pag. 08.59-08.64). ISSN 0329-5184.
3. C. Cadena; F. Tilca, D. Acosta; M. Vicente. "Caracterización de efectos degradativos en films de polietileno de baja densidad para invernaderos, expuestos a altas dosis de radiación ultravioleta". Revista de ASADES, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol 5, 2001, pp 08.133-138, ISSN 0329 5184.
4. F. Tilca, 2002, Tesis de Maestría en Energías Renovables, INENCO, Facultad de Ciencias Exactas, UNSa.
5. Guadagno y otros, 2000, "Modificaciones químicas y morfológicas de polietileno lineal de baja densidad". Polymer degradation and stability, 72, pp 175-186.
6. F. Tilca; D. Acosta; M. Vicente, C. Cadena. "Deterioro de cubiertas plásticas de invernaderos en el noroeste argentino". Memorias del 9° Congreso Latinoamericano de Transferencia de Calor y Materia (LATCYM). Costa Rica, 2002. ISBN 698-5401-00-4
7. F. Tilca, C. Cadena, M. Vicente. "Ensayos de films de polietileno de baja densidad para invernaderos expuestos a altas dosis de radiación uv". Revista de la ASADES, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol 5, año 2001, pp 08.127-131, ISSN 0329 5184.

AGRADECIMIENTOS: Al grupo de polímeros del INTEMA, Universidad Nacional de Mar Del Plata, por los ensayos realizados de resistencia a rotura.

ABSTRACT: The deterioration of 150 mm-thick polyethylene films LDT were exposed to solar radiation was studied; it is used in greenhouses. Samples were taken in La Puna (Argentine north-west), 4000 m.a.s.l. even 365 days, with very cold climate in the night, freezing temperatures year round especially at night, high radiation indexes during the day, $\Delta T_{\max}=36\text{ C/day}$. Degradation studies performed were: 1) spectral transmittance (among 300 - 1100 nm), 2) mechanical properties (based on load - deformation tests according to standard IRAM 13316, 3) X rays diffraction (to evaluate changes in the crystalline material) and 4) FTIR (using MIR technique to avoid a very concentrated spectral). Additive Protector UV suffers degradation, it changes its spectral transmittance but did not the global transmittance, and its resistance to break for traction suffers certain decrease.

Key words: polyethylene degradation.