



ALTERACIONES DE COLOR Y BRILLO DE MUESTRAS DE PEAD RECICLADO, PROVENIENTE DE RESIDUOS PLÁSTICOS INYECTADOS, EXPUESTAS A ENVEJECIMIENTO NATURAL

Eveline Raquel Pereira – eveline@sapucaia.ifsul.edu.br
IFSul - Sapucaia do Sul - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense
Av. Copacabana, 100 – B. Piratini
CEP: 93216-120 – Sapucaia do Sul – RS

Lety Del Pilar Fajardo Cabrera De Lima – pilolima@gmail.com
UFGRS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Cristiano Linck – cslinck@hotmail.com
Instituto SENAI de Inovação - Soluções Integradas em Metalmeccânica

Alessandro Luiz Alves Soares – alessandro.asoares@gmail.com
UFGRS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Ruth Marlene Campomanes Santana – ruth.santana@ufrgs.br
UFGRS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Resumen: *Nuestros ojos pueden diferenciar 10 millones de colores, sin embargo, no los alcanzamos a recordar, de esta manera, la comparación se convierte en algo difícil, cabe resaltar que, para muchos sectores de la industria, factores estéticos como el color y el brillo son requerimientos importantes. Las propiedades de color y brillo de las muestras de polietileno de alta densidad (PEAD) reciclado proveniente de residuos plásticos inyectados, fueron evaluadas con la utilización de un espectrofotómetro y comparadas con los resultados obtenidos de las muestras de PEAD virgen. También se midió color y brillo después de 3, 6 y 9 meses de exposición a envejecimiento natural en la ciudad de Porto Alegre R.S. Las condiciones ambientales de temperatura, precipitación y radiación ultravioleta, a las que las muestras fueron expuestas fueron monitoreadas. Los resultados de este estudio mostraron que a pesar de las muestras no poseer ningún tipo de aditivo y siendo expuestas a condiciones climatológicas consideradas como agresivas, hubo poca alteración en relación a color y brillo, comparadas con muestras de PEAD virgen, esto demostró una posibilidad de reaprovechamiento del material obtenido a partir de la trituración de residuos provenientes de la purga del proceso de inyección de termoplásticos.*

Palavras-chave: *color, brillo, PEAD, reciclaje, residuos.*

EVALUATION OF CHANGES IN COLOR AND GLOSS HDPE SAMPLES OF RECYCLED PLASTIC INJECTED SLUDGES SUBMITTED TO NATURAL WEATHERING

Abstract: *Our eyes can distinguish up to 10 million colors, however, can not remember the colors, thus the comparison becomes difficult and, in many areas in the industry, aesthetic factors such as*



color and brightness are important requirements. Thus, brightness and color properties of high density polyethylene samples (HDPE) originating from recycled plastic injected sludge was evaluated with the aid of a spectrophotometer and compared to the results obtained for virgin HDPE samples. Also color and brightness measurements were performed after 3, 6 and 9 months of exposure to natural weathering in Porto Alegre, RS. The environmental conditions of temperature, sunshine, rain and UV radiation to which the samples were subjected in this period are also monitored. Results of this study showed that even samples not being doped and being exposed to weather conditions considered aggressive, there was little change in the color and brightness of the samples compared to samples of virgin HDPE, demonstrating the possibility of recycling the material obtained from the grinding of plastic sludge purges of thermoplastic injection process, an industrial waste.

Keywords: Color, gloss, HDPE, recycling, sludge

1. INTRODUCCIÓN

El PEAD es una poliolefina con buena estabilidad química, puede decirse que es insoluble a baja temperatura, resiste la mayoría de productos químicos, a excepción de los ácidos fuertes, halógenos libres y algunas acetonas. Son insolubles en agua e hidrofóbicos. Su permeabilidad es siete veces menor que el PEBD, sin embargo, absorben lentamente hidrocarbonetos e hidrocarbonetos halogenados, presentando hinchamiento. (TORRES, 2007) (SILVA, 2012). El polietileno tiene coeficiente de dilatación térmica lineal elevado ($1,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), cuando se exponen al fuego se incendian y continúan quemándose, aunque se retire la fuente de calor. Sin embargo, cuando son expuestos a envejecimiento natural por periodos extensos pueden deteriorarse, afectándose principalmente por la radiación ultravioleta (UV) proveniente de la luz solar y por la acción del oxígeno existente en el aire. Se vuelven duros y pierden propiedades, para reducir este efecto, pueden usarse antioxidantes y absorbentes de luz ultravioleta (TORRES, 2007) (SANCHES, 2002).

Hoy en día puede afirmarse que las poliolefinas se encuentran en un desarrollo creciente y continúan siendo protagonistas de innovaciones importantes en la obtención de nuevos productos y mejora de procesos. Esto debido a su gran versatilidad en relación a propiedades, además de considerar aspectos ambientales, ya que son reciclables y presentan un bajo costo energético para producción y procesamiento, comparadas a otro tipo de materiales (ENDRES, 2004).

Las poliolefinas comprenden los plásticos más comunes, puesto que son utilizadas para diversos productos, desde embalajes hasta tubos de agua y gas, aparatos eléctricos, revestimiento de cables, fibras y componentes para automóviles. Combinan propiedades como flexibilidad, resistencia, bajo peso, impermeabilidad y de fácil esterilización; estas características lo convierten en un material adecuado y preferido para una variedad de aplicaciones (REPSOL, 2014). Una de las grandes aplicaciones del PEAD es en el sector de embalajes cubriendo los moldeados por inyección, extrusión y sople, y otras aplicaciones citadas en la literatura. (NETO *et al.*, 2014) (COUTINHO *et al.*, 2003).

El procesamiento y moldeo por inyección se considera como uno de los procesos más versátiles y modernos en el área de la transformación de polímeros. La velocidad con que ocurren los avances tecnológicos en esta área son sorprendentes (MANRICH, 2005).

En las industrias de procesamiento de termoplásticos por inyección las ganancias financieras son muy estrechas y relacionadas a la productividad, por ese motivo, debe tenerse en cuenta cada centavo. Se debe procurar reducir cada pérdida, esto significa reducción en el tiempo de ciclo, reducción de tiempo de la máquina parada, estudios de setup, automatización y reciclaje, no solo de productos defectuosos y canales inyección, sino, también de residuos generados en el proceso de purga de máquinas inyectoras, , teniendo en cuenta que las industrias que realizan el reprocesamiento de polímeros, regresando a la línea de producción, generan más competitividad y productividad (PIVA & WIEBECK, 2004)



Normalmente el residuo plástico inyectado se genera cuando es necesario interrumpir el proceso por diferentes motivos, tales como para realizar el cambio de molde, mantenimiento eléctrico o mecánico, o aún por falta de demanda de operador, de materia prima o para realizar el cambio de la materia prima (PEREIRA *et al.*, 2014) (FARIA & PACHECO, 2011). El procedimiento de purga se recomienda aun cuando haya una pequeña paralización en el ciclo, para evitar la degradación del material alejando la unidad de inyección, reduciendo las temperaturas del cilindro y ajustando la temperatura del fundido aproximadamente 30°C debajo de la recomendada y solo entonces, realizar la purga propiamente dicha, varias veces, con el objetivo de retirar la resina del cilindro evitando su degradación (DU PONT, 2014).

Normalmente el procedimiento de purga se realiza antes de la parada y nuevamente en la partida de máquinas, es similar al proceso de inyección, sin embargo, en este proceso el material es inyectado fuera del molde, generando una masa espesa e irregular, conocida en la industria transformadora como residuo plástico o “borra de purga de proceso” (PEREIRA *et al.*, 2014) (GESSER, 2006).

La purga no genera un valor agregado al proceso, por el contrario: genera costos, consume energía, tiempo y materia prima, pero es importante, ya que garantiza una buena limpieza del conjunto de cañón y rosca plastificadora y de esta manera previene problemas de contaminación que interfieren en la calidad del producto final (PEREIRA *et al.*, 2014) (GESSER, 2006).

Manuales de fabricantes de materias primas advierten que las manchas y defectos superficiales pueden ser causados por una purga ineficiente de la máquina. Problemas como delaminación, decoloración, contaminación, puntos negros y puntos claros, son consecuencia de la ineficiencia de la purga del conjunto rosca/cilindro. (INNOVA, 2014) (REVISTA DOS MOLDES DE INJEÇÃO DE PLÁSTICOS, 2014).

La acumulación de carbono (proveniente de la materia prima degradada) en el conjunto tornillo \cilindro, así como en moldes y picos de inyección, tienen un alto impacto en la eficiencia del procesamiento, vida útil y mantenimiento de maquinaria. (REVISTA DOS MOLDES DE INJEÇÃO DE PLÁSTICOS, 2014)

Los compuestos utilizados en la purga, generalmente una combinación de polímeros y aditivos, utilizan un polímero como transportador de aditivos dentro de la máquina. El efecto de limpieza es una combinación entre diluir el polímero y liberación de agentes de limpieza, con el fin de eliminar la contaminación, mejorar la eficiencia, reducir el desperdicio y reducir costos de procesamiento, permitiendo una limpieza más rápida. Sin embargo, como todo proceso de purga, también se generan residuos. Otra desventaja de los compuestos de purga es que algunos de ellos son abrasivos y deterioran el conjunto rosca/cañón, de hecho los fabricantes no recomiendan reciclar el residuo con compuestos de purga, informan que este reciclaje afectará propiedades físicas de las piezas, generando piezas defectuosas. (CHEM TREND, 2014)

Una investigación realizada por la empresa Emprapla, Joinville SC, que actúa en el área de inyección de piezas plásticas, fue realizada la metodología de separación de residuos y su reciclaje, para analizar el impacto económico y ambiental del reaprovechamiento de dicho residuo, los resultados arrojaron que cerca del 2% de la masa total producida eran residuos plásticos inyectados (SCALICE & GESSER, 2007).

En Brasil, durante el año 2013, 6,42 millones de toneladas de plásticos transformados fueron producidos, de estos, 30,7% consumidos por las industrias inyectoras de termoplástico (ABIPLAST, 2014), es decir, 1,97 millones de toneladas. Si este porcentaje fuese semejante al de la empresa de Joinville, pude estimarse que cerca de 40 toneladas/año de residuos son generados en las industrias transformadoras de plásticos por inyección. Este número es una aproximación, puesto que, pocas empresas pueden hablar con orgullo de la cantidad de residuos que generan, por lo tanto, esto radica en una limitación para la obtención de estos datos. Frente a esto, y a los grandes impactos ambientales relacionados al consumo de los plásticos en Brasil, se hace necesario recuperar este residuo (ABIPLAST, 2014).



Las empresas transformadoras acostumbran a reciclar sus propios residuos, también llamados de residuos industriales, internamente, puesto que estos pasan a ser residuos pos consumo y sus propiedades dejan de ser certeras, debido a la heterogeneidad de productos reciclados y a las diferentes condiciones de procesamiento a los cuales fueron sometidos (MILLER *et al.*, 2014).

Se habla de un reciclaje primario (también llamado de reprocesamiento), cuando se trata del reprocesamiento mecánica del material recuperado en un producto con propiedades similares al originalmente fabricado. La mayoría de estos residuos se generan dentro de la fábrica. Normalmente son productos con defectos, fuera de lo especificado o materiales rechazados por algún motivo. Por lo tanto, se trata de un material no contaminado, proveniente de una fuente confiable y limpia, que puede ser reciclado sin mucho costo. Trae ventajas económicas y ambientales (SPINACÉ & PAOLI, 2005)(HOPEWELL *et al.*, 2009)(NYAMEKYE, 2012)(MENDES, 2005).

En el procesamiento por inyección de termoplásticos, entre los residuos generados, se encuentran los canales de inyección y piezas no conformes, que son fácilmente molidas en un molino de cuchillas y vuelven al proceso, pero también, los residuos plásticos inyectados, provenientes del proceso de purga de las máquinas inyectoras, que necesitan de molinos con más potencia, que no siempre se encuentran disponibles en las industrias transformadoras. Teniendo en cuenta esto, el reciclaje de residuos “borras”, busca evitar su incorrecta deposición en el medio ambiente, buscando para este residuo tan común en las empresas de transformación de termoplásticos, un fin más noble.

Para que sea posible el reaprovechamiento de los residuos plásticos inyectados, es necesario que estos sean bien cuidados y condicionados, para evitar contaminaciones externas. También es necesario realizar una clasificación visual como residuo limpio, residuo sucio. Residuo quemado o contaminado (PEREIRA *et al.*, 2014) (GESSER, 2006). Desde este punto de vista, el objetivo del presente trabajo es evaluar las alteraciones de color y brillo de muestras de PEAD reciclado proveniente de residuos plásticos inyectados, sometidas a envejecimiento natural en la ciudad de Porto Alegre, RS, en periodos de 3, 6 y 9 meses, verificando sustentabilidad de factores estéticos como color y brillo, su aplicación en bienes durables, teniendo en cuenta que dichas características fueron monitorizadas a lo largo de 9 meses.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y métodos

2.1.1. Obtención de las muestras

Los materiales utilizados en esta investigación fueron residuos plásticos de PEAD provenientes del proceso de moldeo por inyección, recogidas durante clases prácticas del curso técnico en Plásticos en el IFSUL – Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia – Campus Sapucaia do Sul y la materia prima virgen que dio origen a los residuos, PEAD IA59U3 – marca Braskem.

Fracciones de resina virgen y fracciones del molimiento de residuos formaron las formulaciones utilizadas en este estudio. El molimiento de los residuos proviene de tres fuentes: (1) molimiento de residuos plásticos inyectados provenientes de materia prima virgen; (2) molimiento de residuos plásticos provenientes de materia prima reprocesada y (3) molimiento de residuos plásticos provenientes de materia prima virgen o recuperada de residuos plásticos inyectados contaminados. En la tabla 1 se indican las composiciones y proporciones utilizadas en cada formulación.

Las mezclas entre materia prima virgen y residuos molidos, fueron realizados manualmente. Con las formulaciones preparadas se dio inicio a la producción de los cuerpos de prueba en una mini inyectora Thermo Scientific Haake MiniJet II, bajo las condiciones de procesamiento indicadas en la tabla 2. Fueron inyectados 15 cuerpos de prueba para cada formulación.

Tabla 1 - Composición y porcentaje de las formulaciones analizadas

Grupos	Formulaciones	Porcentaje de masa (%)				
	Mezcla utilizada	A	B	C	D	E
G1	PEAD virgen	100	75	50	25	0
	Residuos de PEAD virgen molidos	0	25	50	75	100
G2	PEAD virgen	100	75	50	25	0
	Residuos de PEAD reciclado molidos	0	25	50	75	100
G3	PEAD virgen	100	75	50	25	0
	Residuos de PEAD quemados y/o contaminados	0	25	50	75	100

Fuente: Autor

Tabla 2 - Condiciones de procesamiento para obtención de los cuerpos

Materia-Prima	PEAD
Tiempo de pre-calentamiento (s)	300
Temperatura del Cilindro (°C)	180
Temperatura del Molde (°C)	60
Presión (bar)	600
Tiempo (s)	6

Fuente: Autor

2.1.2. Exposición a envejecimiento natural

Se realizaron ensayos de envejecimiento natural siguiendo la norma ASTM D 1435-13, con el objetivo de evaluar la estabilidad de las muestras cuando son expuestas a la intemperie. Fueron expuestos 15 cuerpos de prueba para cada formulación, los 5 primeros de cada grupo fueron retirados después de 3 meses de exposición, el segundo grupo de 5 cuerpos de prueba de cada formulación fueron retirados después de 6 meses de exposición, y los últimos 5 cuerpos de prueba de cada formulación fueron retirados después de 9 meses de exposición. La exposición inició el día 10 de septiembre de 2014 y finalizó el día 10 de junio de 2015, comprendiendo los periodos de fin de invierno, primavera, verano y hasta el final de otoño.

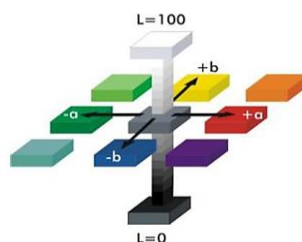
Para la realización del ensayo de exposición a envejecimiento natural, cada grupo de muestras fue identificado y fijado en un sistema compuesto por una estructura de madera y un panel, que se trata de una red de nylon con inclinación de 45° en relación al suelo, durante los 9 meses de exposición en el Campus de la UFRGS de Porto Alegre RS – Brasil, con condiciones de clima tropical húmedo (clasificación climática de Köppen-Geiger: Cfa – clima templado húmedo con verano cálido) latitud 30.05°, longitud 51.17° y altitud de 41 metros (INMET, 2015). Los datos de temperaturas máximas y mínimas, precipitación pluviométrica y radiación ultravioleta fueron registradas durante todo el periodo.

2.1.3. Ensayos Colorimétricos

Propiedades ópticas de las muestras: color y brillo, fueron evaluadas con la ayuda del espectrofotómetro BYK – Gardner SpectroGuide modelo Sphere Golss. El ensayo fue realizado tres veces por formulación en las 5 muestras. Las mediciones fueron realizadas en tiempo cero (muestra no expuesta), a los 3, 6 y 9 meses de exposición.

El análisis de brillo se realizó con incidencia de 60°, sobre el punto estandar blanco con $L=95,14$; $a=-1,01$ y $b=0,73$ y opacidad sobre el estándar negro brillo $G=95,1$ teniendo a^* , b^* , L^* parámetros del espacio cromático del CIELab que miden las alteraciones de colores. Los resultados obtenidos son presentados de acuerdo al sistema de color CIELab, formando tres ejes, de acuerdo a la figura 1.

Figura 1. Representación del espacio cromático CIELab



Fuente: BKY, 2015

El equipo utilizado, da los resultados como una variación del color en relación al estándar, esa variación es representada por Δ . La interpretación de los resultados se realiza de acuerdo a la tabla 3

Tabla 3. Interpretación de resultados em ensaio óptico e colorimétrico

Comparación	Interpretación
$\Delta a^* > 0$	La muestra es más roja que el estándar
$\Delta a^* < 0$	La muestra es más verde que el estándar
$\Delta b^* > 0$	La muestra es más amarilla que el estándar
$\Delta b^* < 0$	La muestra es más azul que el estándar
$\Delta L^* = 0$	La muestra es más negra
$\Delta L^* = 100$	La muestra es más blanca

Fuente: Adaptado de BKY, 2015

Ensayos después del envejecimiento fueron realizados, siguiendo las mismas condiciones y métodos de prueba de las muestras que no fueron expuestas, utilizando también el mismo equipo de medición, permitiendo un análisis comparativo de los resultados.

Para que sea posible una comparación global entre las muestras, se aplica la ecuación 1, (ASTM D2244, 2014)(MACEVOY, 2015), que permite calcular matemáticamente la diferencia de coloración a partir de la magnitud de la distancia de dos puntos, siendo cada uno de ellos un color. Pitágoras definió en el plano que la distancia entre dos puntos es la suma de la raíz de sus cuadrados, en el espacio tridimensional, se aplica el mismo fundamento, por lo tanto, ΔE es la raíz de la suma de las diferencias registradas en cada eje.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (1)$$

Donde:

ΔE es la variación total de color entre el estándar no expuesto y la muestra expuesta

ΔL es la variación total de color entre el estándar no expuesto y la muestra expuesta en el eje L^*

Δa es la variación total de color entre el estándar no expuesto y la muestra expuesta en el eje a^*

Δb es la variación total de color entre el estándar no expuesto y la muestra expuesta en el eje b^* .

Una diferencia de coloración $\Delta E < 1$ no es perceptible al ojo humano y cuando se obtienen valores iguales o inferiores a 10, se puede decir que los colores son semejantes (MACEVOY, 2015).

3. RESULTADOS

3.1. Evaluaciones de las propiedades Colorimétricas y Ópticas

La apariencia visual es una característica esencial en materiales poliméricos, que cuando se degradan pueden perder brillo, amarillarse, presentar grietas, entre otros defectos que reducen su



vida útil (RIBEIRO, 2004). De antemano se sabe que es posible relacionar el color a la degradación y envejecimiento en polímeros (LAMPMAN, 2003). La exposición frente a la luz ultravioleta causa una degradación significativa en muchos materiales. La degradación foto-oxidativa quiebra las cadenas poliméricas, produce radicales libres, reduce el peso molecular y causa pérdida en las propiedades mecánicas (HADDAD & YOUSIF, 2013). De esta manera, mediciones de color y brillo de las muestras fueron realizadas antes y después de la exposición a envejecimiento natural para realización de un estudio cuantitativo comparativo del grado de envejecimiento de las muestras.

Los valores obtenidos para la variación del color, fueron analizados inicialmente en cada eje de color “L*”, “a*” y “b*” en el espacio cromático CIELab y luego por el valor total representado por ΔE , representado en la ecuación 1. El factor “G” es un valor numérico que se refiere al brillo de las muestras.

3.1.1 Parámetro de color L*

En la figura 2 se presentan los valores referentes a la variación de “L*” que representa luminosidad, teniendo en cuenta que cien es el valor máximo referente al color blanco o el más claro, mientras de cero equivale al valor mínimo y se refiere al color negro o el más oscuro, de acuerdo a lo mostrado anteriormente en la figura 1. En el gráfico obtenido se observa que inicialmente ($t=0$), las muestras que más se aproximan del blanco, o sea, las más claras del grupo G1 y G2, y que fueron formuladas con resina virgen + residuos molidos provenientes de latería prima recuperada/reprocesada.

Se puede observar que, entre las muestras no expuestas al envejecimiento natural, G1A, G2A y G3A que corresponden al PEAD virgen y G1B que corresponde a la mezcla del 75% PEAD virgen + 25% de residuos plásticos recuperados/reciclados, son las más claras entre las muestras ensayadas. La muestra G3D inicialmente es la más oscura entre las evaluadas.

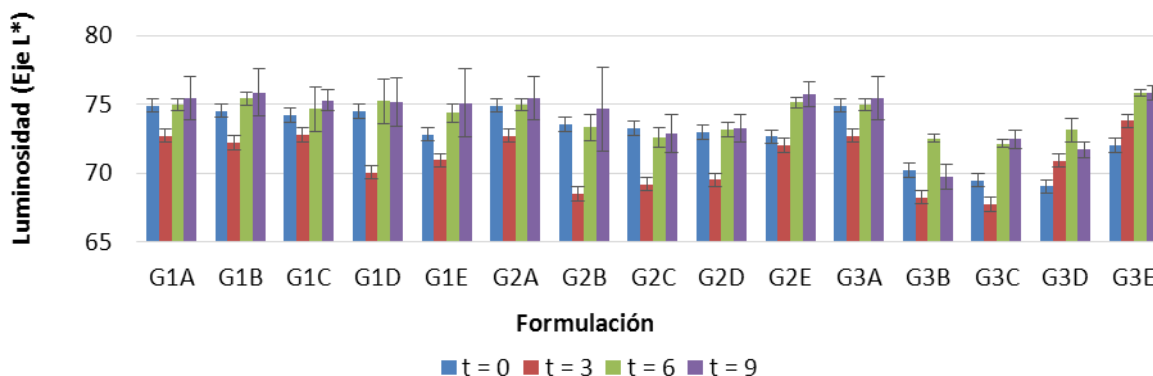
Después de transcurridos 9 meses de exposición se observa en general que, hubo un aumento de la claridad presente en las muestras. Una explicación para este fenómeno puede ser que la coloración blanquecina es el resultado de un mayor reflejo de luz provocado por la formación de superficie áspera y/o presencia de grietas. El efecto opaco también es causado por este mismo motivo (PAOLI, 2008).

El aumento de tiempo de exposición aumenta la cantidad de luz reflejada que está asociada al aumento de aspereza de la pieza en consecuencia del aumento de grietas superficiales que indican degradación. Estudios demostraron que alteraciones en la claridad son resultado de alteraciones en la topografía de la superficie, es decir, aumento de aspereza y por lo tanto una pérdida de brillo (MAIA & PAOLI, 2000).

Otra explicación para el fenómeno es la pérdida de color y la tendencia al blanqueamiento, fenómeno común observado en polímeros. Un ejemplo simple puede ser recordar de algún artefacto plástico expuesto a la intemperie, si nos imaginamos que este es rojo, se volverá rosado con el pasar del tiempo, en realidad hay una pérdida de la solidez del color o blanqueamiento del elemento.

La caída de la claridad presentada por algunas muestras puede ser explicada por incrustaciones y suciedades favorecidas por la aspereza de la superficie formada por la degradación del polímero.

Figura 2. Variación de la luminosidad promedio de las muestras en función de la formulación y del tiempo de exposición a la intemperie.



Fuente: Autor

3.1.2. Parámetro de color a*

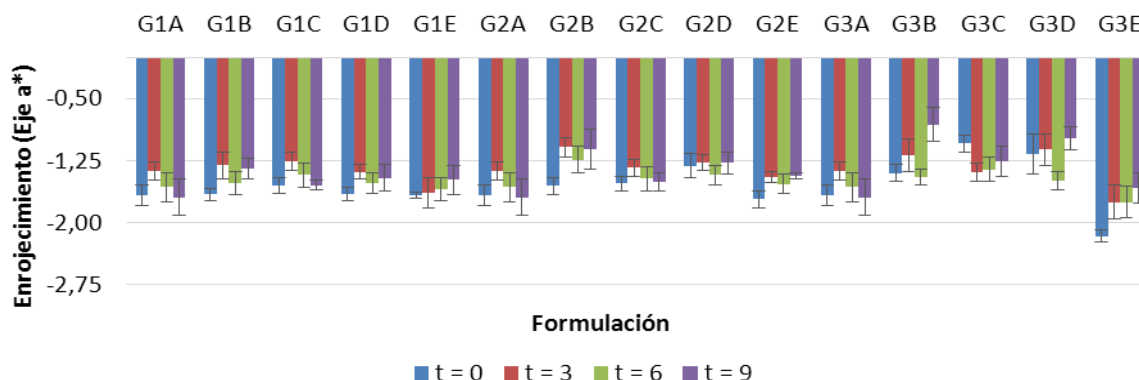
La figura 3 indica la variación en el eje “a*” en el cual “-a*” significa una coloración cada vez más verde e “+a*”, una coloración cada vez más roja.

Observando el gráfico, se puede afirmar que las muestras inicialmente presentaban una coloración con tendencia al verde, pero, muy cercanas al inicio, resaltando que la muestra G3E, fue la más verde entre las estudiadas.

Después de 9 meses se verificó el cambio de color en todas las muestras. La mayor variación que se detectó fue en las muestras G3E, que poseían una mayor proporción de residuo molido contaminado y/o quemado.

Los datos muestran una variación verde-rojo, pero, estos colores no fueron observados visualmente en las muestras, aun así, la muestra puede presentar valores de irradiación verde-rojo que no son perceptibles al ojo humano, debido a que pueden estar enmascarados por valores positivos de “b*” que indican la presencia de coloración amarillenta, observada visualmente. Un estudio sobre formación de color en polímeros afirma que pequeñas cantidades de verde-rojo pueden contribuir para un resultado “pardusco” o “anaranjado” en el estudio de “b*” (NARDI, 2004). De esta manera, los valores son representados solo para una comparación de datos matemáticos, debido a que tales colores no fueron visualmente perceptibles.

Figura 3. Enrojecimiento promedio de las muestras de formulación y tiempo de exposición al envejecimiento natural



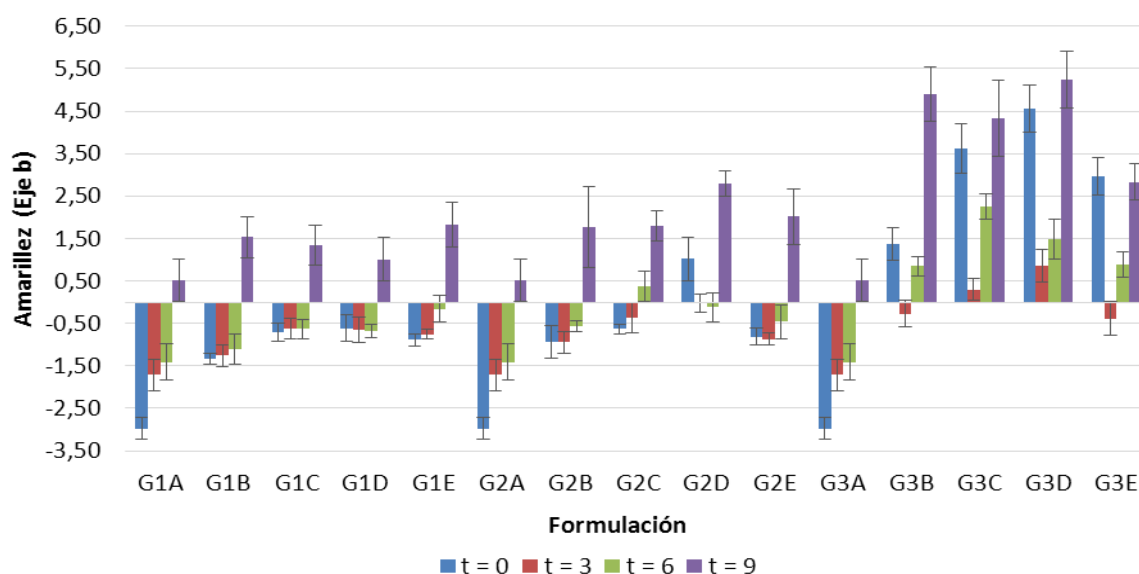
Fuente: Autor

3.1.3 Parâmetros de color b*

En la figura 4, se analiza la amarillez de las muestras, puesto que los valores para “-b*” representan una coloración cada vez más azul a la medida que los valores se alejan del inicio al punto “+b*” representan un color más amarillo a medida que los valores se alejan del inicio. E índice de amarillez “b*” muestra claramente indicios de reacciones de oxidación (PAOLI, 2009) y esto frecuentemente se asocia al envejecimiento de polímeros (SCHARNESKY, 2013) (FOSTER, 2012).

Teniendo en cuenta lo observado en la figura 4, se aprecia que las muestras G1A, G2A y G3A, correspondientes al PEAD virgen, al inicio presentaron menor índice de amarillez, siendo las más azuladas de las muestras, este resultado se presumía, mostrando la calidad de la resina virgen en relación a la coloración. De otra manera, las muestras del grupo G3 especialmente las “C”, “D” y “E” que poseen las mayores fracciones de residuos plásticos contaminados y/o quemados, mostraron ser las más amarillas entre las seleccionadas para este trabajo.

Figura 4. Amarillez de las muestras en función de la formulación y el tiempo de exposición a la intemperie



Fuente: Autor

Después de transcurrir 9 meses de exposición, es posible verificar que hubo variación en el color a lo largo del tiempo de exposición y al final de los 9 meses todas las muestras presentaron amarillez, sin embargo, esa variación no fue homogénea, debido a que las muestras de los grupos G1 y G2 presentaron niveles de amarillez inferior cuando fueron comparados con las muestras del grupo G3, que inicialmente, ya presentaban esta característica que se intensificó más durante la exposición.

Se entiende que el color verde, es un color secundario que resulta de la mezcla de los colores primarios, azul y amarillo, también se sabe que la muestra G3E presentó coloración más verde en relación a las demás muestras, como ya fue confirmado en la figura 3. Comparando con la figura 4, queda claro que los trazos de amarillo son más expresivos que los azules en esta mezcla de colores, es decir, el color verde observado también refleja la amarillez de la muestra.

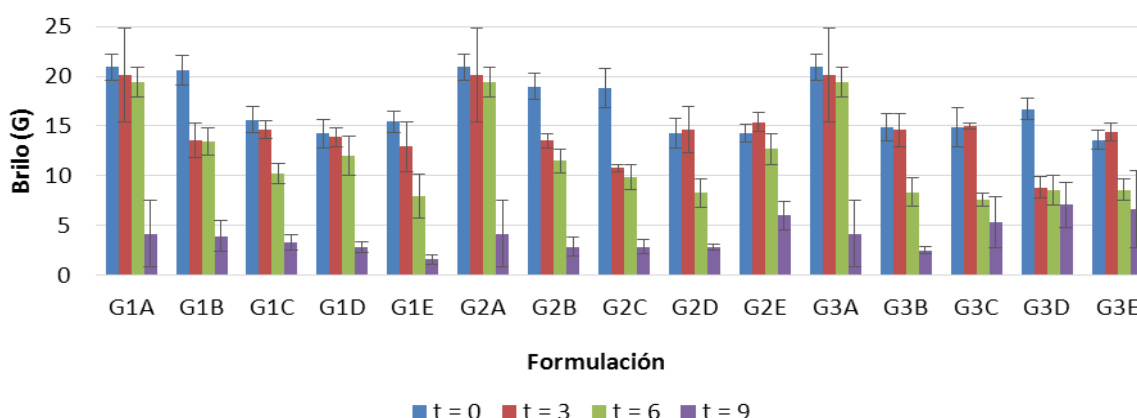
Estudios realizados con resinas odontológicas, donde el color es un requisito muy importante, fueron sometidas al envejecimiento artificial acelerado, donde fueron observadas alteraciones de color y aumento de la aspereza de las muestras ensayadas (ZANIN, 2005) (ALVES *et al.* 2007). Vale la pena recordar que, si por un lado, el apareamiento de grietas y/o de asperezas en las muestras que resulta en una mayor reflejo de la luz, vuelve la muestra aparentemente más clara por

el aumento de la reflectancia, por otro lado, asperezas e imperfecciones pueden también ser puntos de incrustaciones y depósitos de suciedades, lo que pueden causar alteraciones en la coloración del producto moldeado, esto explica las variaciones percibidas a lo largo del tiempo de exposición.

3.1.4. Parámetros G

En la figura 5, se analiza “G”, que indica el brillo de cada muestra. Cuando se busca una superficie brillante, se recomienda pulir, pero cuando se desea un aspecto opaco o mate, se debe dar una acabado áspero en la superficie. Así como se esperaba, se observó pérdida de brillo en la superficie de las muestras, lo que indica presencia de aspereza superficial intensificada a lo largo de los 9 meses, como consecuencia de la exposición a envejecimiento natural, sin embargo, se observa que al final de los 9 meses de exposición, el desempeño de las muestras recicladas no es muy diferente en relación al PEAD virgen.

Figura 5. Variación promedio del brillo en función de la formulación y tiempo de exposición a envejecimiento natural



Fuente: Autor

3.1.5 Parámetros de color ΔE

Finalmente, se observó la variación ΔE que captura la variación del color por completo, considerando para esto, las variaciones sufridas no solo en el único eje, sino, considerando todo el espacio cromáticos en los ejes “L”, “a”, y “b” de manera conjunta.

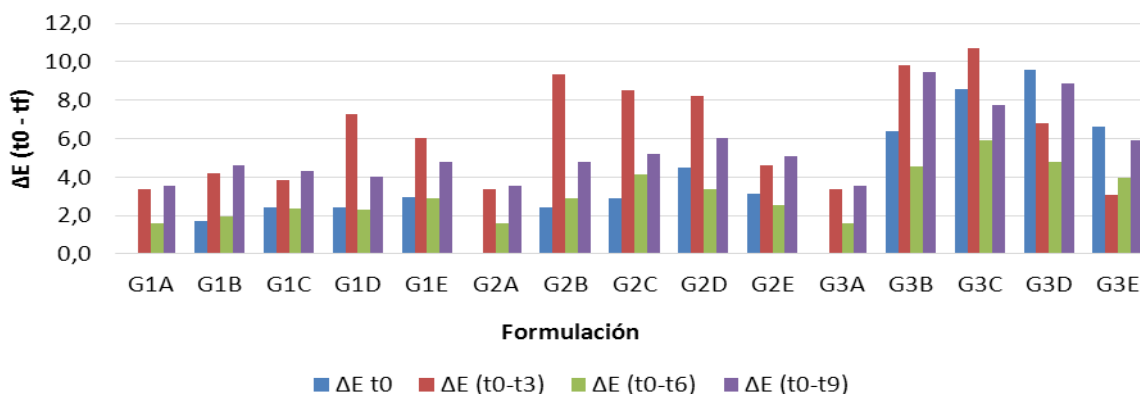
Puede afirmarse que propiedades macroscópicas reflejan los efectos de la degradación, y así el análisis general de las alteraciones sufridas puede dar indicios del estado o calidad del material. Las acciones combinadas de calor, humedad y radiación ejercen alteraciones en las características de las muestras, que inician en su superficie y que se propagan para su interior, interfiriendo en sus propiedades físicas y químicas (RIBEIRO, 2004)(SANCHEZ & FELISBERTI, 1999)

La figura 6, muestra la variación ΔE , que es el resultado global de la alteración de coloración experimentada por las muestras durante 9 meses de exposición, cabe recordar que, una diferencia de coloración $\Delta E < 1$ no es posible de ser percibida por el ojo humano, y cuando se obtienen valores iguales o inferiores a 10, se puede afirmar que los colores son semejantes (MACEVOY, 2015). De esta manera, de acuerdo con los cálculos realizados, aunque existen variaciones en los tres ejes L^* , a^* e b^* además de variación en el brillo, de forma general, los colores continúan siendo considerados semejantes al estándar establecido, o sea, el PEAD virgen. De una formulación para otra, teniendo como referencia el PEAD virgen (G1A, G2A e G3A), se observan variaciones en mayor escala para las muestras del grupo G3 y para G2. Aquí también se verifica una pérdida de coloración,

lo cual hace con que las muestras que inicialmente se alejaban del estándar, se acerquen a este después de la exposición, reduciendo el ΔE .

Se observa también, que sucedieron alteraciones más intensas en la variación de la coloración global en los primeros tres meses de exposición, tornándose menos marcada a los 6 meses y esta se vuelve a intensificar a los 9 meses.

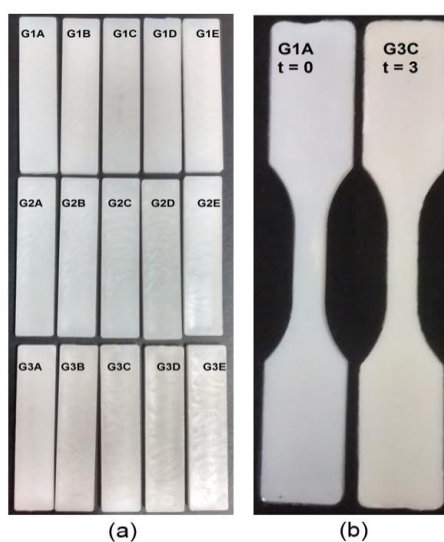
Figura 6. Variación de la coloración global en promedio (ΔE) en función de la formulación y tiempo de exposición



Fuente: Autor

En la figura 7, es posible observar las alteraciones de coloración de las muestras en función de la formulación antes de la exposición (a) y el resultado para la mayor variación de coloración verificada, G3C en $t=3$ (b), con $\Delta E = 10,7$ siendo este el valor para las muestras del PEADv. (G1A, G2A, G3A) en $t=0$ siendo igual a 0. Un ΔE mayor que 10 indica que las coloraciones no pueden ser definidas como semejantes

Figura 7. Imagen de los cuerpos de prueba mostrando la variación en la coloración en función de la formulación en $t=0$ (a) y variación promedio máxima para muestras del grupo G3C en $t=3$ (b)



Fuente: Autor

3.2 Condiciones Climatológicas de Exposición

Procesos de degradación de polímeros dependen de las condiciones climáticas (PAOLI, 2008). En diferentes condiciones climáticas y épocas del año hay variación en el efecto de “blindaje de la atmósfera” y como consecuencia, una variación considerable en el comportamiento del polímero expuesto a intemperie (BRYDSON, 1999). Algunos estudios señalan que gran parte de la degradación por exposición natural, sucede en las estaciones de primavera y verano (RIBEIRO, 2004), periodo en el cual las muestras estuvieron expuestas por más tiempo.

Durante el tiempo de exposición, fueron registrados los datos referentes a las temperaturas (mínima, máxima y media), así como también fueron registrados datos sobre el IUV (índice ultravioleta), en los cuales las muestras fueron expuestas, teniendo en cuenta que, el IUV demostrado en un valor absoluto que varía en una escala de 1-11+, siendo que el índice 11 ya se considera como radiación extrema por la OMS – Organización Mundial de la Salud (WHO, 2015). También se consideraron datos sobre la precipitación pluviométrica en promedio y acumulada.

Aunque sean necesarios muchos años de exposición para obtener un resultado promedio de test para un determinado lugar, este estudio tiene finalidad de verificar las variaciones de la calidad de material a lo largo del tiempo de exposición. La durabilidad relativa de los plásticos en uso al aire libre, puede ser muy diferente, dependiendo de la ubicación de la exposición, debido a diferencias de grado de radiación UV, humedad, temperatura, presencia de contaminantes y de otros factores (ASTM D1435, 2013). De esta manera las condiciones climáticas registradas frente a las cuales las muestras fueron sometidas durante el periodo de exposición a intemperie natural, son presentadas en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones climáticas registradas durante el periodo de exposición de las muestras al envejecimiento natural

Variables Climatológicas Analizadas		Período de Exposición Sep. 2014- Jun 2015		
		3 meses	6 meses	9 meses
Temperatura	Mínima promedio (°C)	17,5	9,1	8,2
	Menor registrada (°C)	11	11	9
	Máxima promedio (°C)	27,2	8,8	7,8
	Mayor registrada (°C)	35	35	35
	Variación en promedio/día	8,9	9,3	9,3
Precipitação	Precipitación promedio (mm)	5,8	6,6	5,6
	Precipitación Acumulada (mm)	478	943	1224
Insolação	Exposición (h)	610	1284	1794
IUV	IUV promedio	9,5	9,8	8,4
	IUV mínimo registrado	5	5	1
	IUV máximo registrado	14	14	14

Fuente: Adaptado de INMET, The Weather Chanel e Clima Tempo

4. CONCLUSIONES

Al analizar las alteraciones en la coloración durante los 9 meses de exposición, se verificó que esta fue relevante solo para la muestra (G3C t=3, 50% PEAD virgen + 50% de residuo plástico molido contaminado y/o quemado, expuesto al envejecimiento natural durante 3 meses), las otras muestras no sufrieron alteraciones significativas. Alteraciones en el color, también pueden estar vinculadas a alteraciones topográficas, donde los defectos superficiales pre-existentes son



provenientes de fallas en el proceso de inyección de los cuerpos de prueba y el agrietamiento de la superficie causado por las condiciones climatológicas, pueden favorecer la degradación oxidativa, debido a que sirven como depósito para agua de lluvia y esto facilita la degradación por *stress-cracking*.

A partir del ensayo realizado, se observó: decoloración, alteración de color e indicios de agrietamiento de las muestras, resultados que coinciden con estudios ya realizados.

Vale la pena mencionar que las condiciones de exposición al envejecimiento natural, frente a las cuales las muestras fueron expuestas en este estudio, son consideradas agresivas, teniendo en cuenta que la radiación UV alcanzó un índice extremo, de acuerdo con la clasificación utilizada por la OMS. Porto Alegre está situada entre la línea del Ecuador y el polo sur, donde existe un hueco en la capa de ozono, por lo tanto, un buen parámetro geográfico, cuando se trata de evaluar la resistencia y la pérdida de propiedades frente a la exposición al envejecimiento natural. Finalmente, se concluye que la materia prima obtenida a partir de la trituración de los residuos plásticos inyectados, puede ser recuperada, reciclada y valorizada, regresando al proceso para obtención de nuevos productos, siempre y cuando sea formulada con PEAD virgen.

Agradecimientos

Al IFSul – Sapucaia do Sul y LAPOL – UFRGS, RESAG-SIBRATEC.

5. REFERENCIAS

ABIPLAST. **Indústria Brasileira de Transformação de Material Plásticos**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/links/links%202014/perfil2013_abiplast_final_web.pdf> Acesso em: 28 out. 2014.

ALVES, P.V.M.; LIMA FILHO, R.M.A.; TELLES, E.; BOLOGNESE, A. Surface Roughness of Acrylic Resins after Curing and Polishing Techniques. **Angle Orthodont**, v.77 n.3, p.528-531, 2007.

ASTM D 1435-13. **Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics**.

ASTM D2244 – 14. **Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates**.

BORRELY, D. F. **Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimento natural e artificial**. São Paulo, 108f., 2002. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. London: Butterworth-Heinemann, 1999.

CHEM TREND. **Frequently Asked Questions Purging Compounds**. Disponível em: <http://www.chemtrend.com/sites/default/files/brochures/chemtrend_thermoplastics_faqs_purging_compounds.pdf> Acesso em: 22 dez. 2014.

CHEM TREND. **Purge Compounds Improve Efficiency, Reduce Waste and Lower Overall Costs for Thermoplastic Processing**. Disponível em: <http://www.chemtrend.com/application/thermoplastic_processing/purge_compounds>. Acesso em: 22 dez. 2014.

CLIMATEMPO. **Previsão do Tempo**. Disponível em: <<http://www.climatempo.com.br/previsao-do-tempo/cidade/363/portoalegre-rs>>. Acesso em: 10 Jun. 2015.

COUTINHO, F. M. B. et. al. Polietileno, Principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímero, ciência e tecnologia**. Rio de Janeiro, v.13, n. 1, p. 1-13. 2003.

DE PAOLI, A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/blog/wp-content/uploads/2008/09/polimeros.pdf>> Acesso em: 14 Fev. 2015.



DU PONT. **Guia para moldagem de Resinas.** Disponível em: <http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Minlon_Zytel_Moldagem.pdf>. Acesso em: 21 dez. 2014.

DU PONT. **Guia para moldagem de Resinas.** Disponível em: <http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Crastin_Moldagem.pdf>. Acesso em 21 dez. 2014.

ENDRES, L. **Síntese e caracterização de PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno.** Porto Alegre, 113f., 2004. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

FARIA, F. P.; PACHECO, E. B. A. V. A reciclagem de plástico a partir de conceitos de Produção Mais Limpa. **Revista Gepros: Gestão da Produção, Operações e Sistemas.** Bauru, Ano 6, n. 3, p. 93-107, 2011.

FOSTER, R. S. **Correlação de Propriedades Físicas e Óticas de Filmes Planos de PEBDL sob diferentes condições de processamento.** Porto Alegre, 51f., 2012. Monografia (Graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

GESSER, F. **Reaproveitamento da Borra no Processo de Injeção: Análise Econômica e Ambiental.** Joinville, 71f., 2006. Monografia (Graduação) Universidade do Estado de Santa Catarina.

HADDAD, R.; YOUSIF, E. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene. **Springer Plus Journal.** New York, v. 2, p. 2013.

HOPEWELL, J. et al. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. **Philosophical Transactions of the Royal Society Biological Sciences.** PMC, p. 2115–2126, jul. 2009.

INMET. **Climatologia.** Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/mapaEstacoes>>. Acesso em: 10 Jun. 2015.

INNOVA. **Manual de Injeção.** Disponível em: <http://www.innova.ind.br/upload/others/files/Manual_de_Injecao.pdf>. Acesso em: 22 dez. 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Atlas de saneamento IBGE 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/atlas_saneamento/default_zip.shtm>. Acesso em: 06 jan. 2014.

LAMPMAN, S. **Characterization and Failure Analysis of Plastics.** Chicago, ASM International, p. 482, 2003.

MACEVOY, B. **Modern Color Models.** Disponível em: <<http://www.handprint.com/HP/WCL/color7.html#CIELAB>>. Acesso em: 14 Fev. 2015.

MAIA, D. R. J.; DE PAOLI, M. Esbranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado contendo TiO₂ como Pigmento. **Revista Polímeros Ciência e Tecnologia,** v. 10 n.4 p209-217, 2000.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos.** São Paulo: Artliber, 2005.

MENDES, A. L. A. **Estudo de mecanismos de degradação do polietileno em reciclagem primária.** Braga, 157 f., 2012. Tese (Doutorado) Universidade do Minho

MILLER, L. et al. Challenges and Alternatives to Plastics Recycling in the Automotive Sector. **Journal Materials,** v.7, n. 8, p. 5883-5902, ago. 2014.

NARDI, D. T. **Estudo da formação de cor em polímeros irradiados com feixe de elétrons.** São Paulo, 83 f., 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo.

NYAMEKYE, P. **Re-use and Re-cycling of Automobile Plastics – A step to manage plastic waste in Ghana.** Helsinki 70 f. 2012. Thesis (Doctoral), Arcada University Of Applied Sciences



- PATNI, N. et al. Alternate Strategies for Conversion of Waste Plastic to Fuels. **Journal Hindawi Publishing Corporation**. London, v. 2013, p. 1-7, mar. 2013..
- PEREIRA, E. R. et. al., **Avaliação do Desempenho Mecânico de Blendas de PEAD Virgem e Borrás Plásticas Injetadas como Alternativa para Reutilização de Resíduo Industrial**. Porto Alegre: IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental, 2014.
- PIVA, A. M.; WIEBECK, H. **Reciclagem do Plástico: Como Fazer da Reciclagem um Negócio Lucrativo**. São Paulo: ArtLiber, 2004.
- REPSOL Disponível em: <http://www.repsol.com/pt_pt/corporacion/conocer-repsol/canal-tecnologia/aplicamos-nuevas-tecnologias/quimica/Poliolefinas.aspx> Acesso em: 29 out. 2014.
- REVISTA DOS MOLDES DE INJEÇÃO DE PLÁSTICOS. Defeito em peças plásticas - Avaliação de defeitos em peças injetadas de termoplásticos Remoldes. **Revista dos Moldes de Injeção de Plásticos**, abril 2013. Disponível em: <<http://www.remoldes.moldesinjecaplasticos.com.br/Abril.pdf>>. Acesso em: 22 dez. 2014.
- RIBEIRO, M. V. **Procedimentos para avaliação da degradação de reservatórios de polietileno para água potável expostos as intempéries**. São Paulo, 192f., 2004. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- SANCHES, P. R. **Avaliação das propriedades do Polietileno de alta densidade produzido com catalisador Ziegler-Natta submetido a extrusão reativa com peróxidos orgânicos**. Porto Alegre, 75f., 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- SANCHEZ, E. M. S., FELISBERTI, M. I. Degradação Fotooxidativa do ASA. IN: V Congresso Brasileiro de Polímeros, 1999, São Paulo. Anais do V Congresso Brasileiro de Polímeros. São Paulo : Associação Brasileira de Polímeros, 1999. v. 1. p. 465-469.
- SCALICE, R. K.; GESSER, F. . Análise do Impacto Econômico e Ambiental do Reaproveitamento da Borra no Processo de Injeção em uma Empresa de Joinville-SC. In: XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção - ENEGEP, 2007, Foz do Iguaçu. Anais, 2007.
- SCHARNESKY, C. C. **Estudo da Degradação de Artefatos de Borracha Natural Aditivada com Nanocargas**. Porto Alegre, 88f., 2013. Monografia (Graduação) –Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- SILVA, A. C. **Resinas metalocênicas de polietileno – controle das variáveis de processo**. Rio de Janeiro 32f., 2012. Monografia (Graduação) –Centro Universitário estadual da Zona Oeste
- SPINACÉ, M. A. S; PAOLI, M. A. A tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Revista Química Nova**, v. 28, n.1, p. 65-72, 2005.
- THE WEATHER CHANNEL. **Previsão do Tempo**. Disponível em:<<http://br.weather.com/10dias/Porto+Alegre+RS+Brasil+BRXX0186:1:BR>>. Acesso em: 10 Jun. 2015.
- TORRES, A. A. U. **Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregados em redes de distribuição de derivados de petróleo**. Rio de Janeiro, 180f., 2007. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica
- WHO. **Global solar UV. A join Recommendation of: World Health Organization**. Disponível em: <<http://www.who.int/uv/publications/globalindex/en/>>. Acesso em: 12 Fev. 2015.
- ZANIN, F.R. **Envelhecimento artificial acelerado – influencia na alteração de cor e rugosidade superficial de resinas indiretas**. Rebeirão Preto, 104f., 2005. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
- ZANIN, M.; Z.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem. Aspectos gerais e tecnologia**. São Paulo: Edufscar, 2004.