

2ij 73



**Universidad Nacional Autónoma de México**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**CARGAS MINERALES Y SUS EFECTOS EN LA  
RESISTENCIA A LA FOTODEGRADACION DEL  
POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD**

**T E S I S**

**Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO**

**present a**

**FILIBERTO RIVERA TORRES**



**1987**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# I N D I C E

<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 2. OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO 3. ANTECEDENTES.....</b>	<b>5</b>
3.1. POLIETILENO. GENERALIDADES.....	5
3.2. ADITIVOS DEL POLIETILENO.....	8
3.3. DESECHOS PLASTICOS.....	11
<b>CAPITULO 4. DEGRADACION.....</b>	<b>13</b>
4.1. GENERALIDADES.....	13
4.2. FOTODEGRADACION DEL POLIETILENO.....	17
4.3. FOTOESTABILIZADORES.....	27
4.4. ARENAS COMO FOTOESTABILIZADORES.....	30
<b>CAPITULO 5. CARGAS MINERALES.....</b>	<b>32</b>
5.1. GENERALIDADES.....	32
5.2. ARENAS. CLASIFICACION.....	33
<b>CAPITULO 6. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>36</b>
6.1. MATERIALES.....	36
6.1.1. POLIETILENO.....	36
6.1.2. ARENAS.....	39

6.2.	PREPARACION DE MUESTRAS.....	51
6.3.	ELABORACION DE PROBETAS PARA ENSAYOS MECANICOS E IRRADIACION.....	52
6.4.	IRRADIACION DE MUESTRAS.....	52
6.5.	ENSAYOS MECANICOS.....	54
6.6.	ANALISIS DE INFRARROJO.....	56
CAPITULO 7.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	58
7.1.	CORRELACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS A LOS DIFERENTES TIEMPOS DE IRRADIACION UV.....	58
7.1.1.	MODULO ELASTICO.....	58
7.1.2.	RESISTENCIA A LA FLEXION.....	64
7.2.	ANALISIS DE INFRARROJO.....	69
7.3.	ANALISIS GLOBAL DE RESULTADOS.....	77
CAPITULO 8.	CONCLUSIONES.....	79
APENDICE A	PROCESO DE POLIMERIZACION DEL PE .....	82
APENDICE B	EL POLIETILENO EN MEXICO .....	84
A.	CARACTERISTICAS GENERALES.....	84
B.	MERCADO.....	84
B.1.	CAPACIDAD PRODUCTIVA.....	84
B.2.	PRODUCCION.....	85
B.3.	USOS.....	85

B.4. COMERCIO EXTERIOR.....	86
B.5. CONSUMO APARENTE.....	86
C. PRODUCTORES.....	87
D. CONSUMIDORES.....	87
E. PERSPECTIVAS.....	87
F. PEBD EN EL MERCADO.....	88
APENDICE C .....	89
A. CLASIFICACION DE LOS MINERALES.....	89
B.- PROPIEDADES FISICAS DE LOS MINERALES QUE FORMAN LAS ARENAS.....	92
C.-CARACTERISTICAS DE LOS MINERALES COMPONENTES DE LAS ARENAS DEL PRESENTE ESTUDIO.....	96
BIBLIOGRAFIA.....	103

## I N D I C E D E F I G U R A S

FIGURA 1. VARIACION DE ALGUNAS PROPIEDADES DEL POLIETILENO EN FUNCION DEL CAMBIO DE DENSIDAD DEL MISMO.....	7
FIGURA 2. CUADRO COMPLETO DE LAS LONGITUDES DE ONDA Y FRECUENCIAS DEL ESPECTRO ELECTROMAGNETICO.....	15
FIGURA 3. LAS MOLECULAS AL ABRSORBER ENERGIA UV SE PROMUEVEN ENER GETICAMENTE A ESTADOS MAS ALTOS Y REQUIEREN TRANSFERIR SU ENERGIA ABSORBIDA PARA REGRESAR A SU ESTADO BASAL..	16
FIGURA 4. MODELO DE LA GENERACION DE GASES EN LA FOTOXIDACION...	20
FIGURA 5. HISTOGRAMA CORRESPONDIENTE A LA DISTRIBUCION DEL DIAME TRO DE PARTICULA DEL PEBD EMPLEADO.....	37
FIGURA 6. LA SIMILITUD ENTRE LOS ESPECTROS DE INFRAROJO DEL PEBD USADO (a) Y EL QUE SE TOMA COMO MUESTRA PATRON (b), NOS INDICA QUE DURANTE EL TERMOPORMADO EL PEBD USADO NO SU FRE DEGRADACION.....	38
FIGURA 7. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE MAR.....	41
FIGURA 8. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE MINA.....	42
FIGURA 9. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA ARENA DE RIO.....	43
FIGURA 10 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE LA MEZCLA ARENA ME MAR - ARCILLA ROJA.....	44
FIGURA 11 ANALISIS CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA ARENA DE RIO.....	46

FIGURA 12 ANALISIS CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA ARENA DE MINA.....	47
FIGURA 13 ANALISIS CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA ME CLA ARENA DE MAR - ARCILLA ROJA.....	48
FIGURA 14 ANALISIS CUALITATIVO POR DIFRACCION DE RAYOS X DE LA ARENA DE MAR.....	49
FIGURA 15 MOLDE MACHO-HEMBRA, PARA LA OBTENCION DE LAMINADOS...	53
FIGURA 16 MECANISMO PARA LA PRUEBA DE FLEXION.....	55
FIGURA 17 GRAFICA TIPICA DE LAS PRUEBAS MECANICAS DE FLEXION PARA LAS PROBETAS IRRADIADAS.....	55
FIGURA 18 LA GRAFICA MUESTRA LOS VALORES DEL MODULO ELASTICO A LA FLEXION EN FUNCION DEL TIEMPO DE IRRADIACION UV PARA LOS DIFERENTES LAMINADOS Y EL PE-TESTIGO.....	61
FIGURA 19 LA GRAFICA MUESTRA LOS VALORES DEL MODULO ELASTICO RE- LATIVO A LA FLEXION EN FUNCION DEL TIEMPO DE IRRADIACION UV PARA LOS DIFERENTES LAMINADOS Y EL PE-TESTIGO....	63
FIGURA 20 LA GRAFICA MUESTRA LA RESISTENCIA A LA FLEXION EN FUN- CION DE LAS HORAS DE IRRADIACION UV PARA LOS DIFERENTES LAMINADOS.....	66
FIGURA 21 VARIACION DE LA RESISTENCIA A LA FLEXION RELATIVA FRENTE AL TIEMPO DE IRRADIACION UV DE LOS DIFERENTES LAMINADOS .....	68

FIGURA 22 ESPECTRO IR EN DONDE SE SENALAN LAS AREAS $A_1$ , $A_2$ Y $A_3$ QUE CORRESPONDEN A LOS PICOS PARA EL PEED DE LOS GRUPOS FUNCIONALES $-(\text{-CH}_2\text{-})$ ALIFATICOS, $-(\text{-CH}_2\text{-})$ -METILICO Y EL GRUPO $-(\text{-CH}_2\text{-})_n$ CUANDO n ES MAYOR A 2 RESPECTIVA- MENTE.....	71
FIGURA 23 VARIACION DE LA RELACION DE AREAS $A_1/A_2$ CON RESPECTO A - LAS HORAS DE IRRADIACION UV.....	72
FIGURA 24 VARIACION DE LA RELACION DE AREAS $A_1/A_3$ CON RESPECTO A - LAS HORAS DE IRRADIACION UV.....	75
FIGURA 25 ESQUEMA DEL MODELO FISICO QUE REPRESENTA EL PROCESO FO- TODEGRADATIVO EN LOS LAMINADOS PEED-CARGAS MINERALES	80



## I N D I C E   D E   T A B L A S

TABLA 1. DENSIDAD DE LAS ARENAS A 20°C .....	40
TABLA 2. DIVERSAS CARACTERISTICAS DE LAS ARENAS MINERALES.....	50
TABLA 3. CONCENTRACION DE ARENA EN LAS DIVERSAS MUESTRAS ELABORADAS EN ESTE TRABAJO.....	51
TABLA 4. VALORES DEL MODULO ELASTICO EN KG/CM <sup>2</sup> A DIFERENTES HORAS DE IRRADIACION UV .....	59
TABLA 5. VALORES DEL MER A DIFERENTES HORAS DE IRRADIACION UV...62	
TABLA 6. VALORES DE LA RESISTENCIA A LA FLEXION ( R <sub>f</sub> ), EN KG/CM <sup>2</sup> Y SU VARIACION CON LAS DIFERENTES HORAS DE IRRADIACION UV, PARA LOS DIFERENTES LAMINADOS.....	64
TABLA 7.- CAMBIO RELATIVO DE LA RESISTENCIA A LA FLEXION EN FUNCION DEL TIEMPO.....	67
TABLA 8. POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD, CAPACIDAD PRODUCTIVA.....	88
TABLA 9.- CLASIFICACION DE LOS MINERALES.....	89

## 1. INTRODUCCION

Si bien es cierto que los plásticos en todo el mundo son satisfactores de muchas necesidades humanas, también forman parte de uno de los contaminantes, que mayor preocupación dan al hombre por esto último en los centros de investigación y desarrollo tecnológico, se buscan formas de impedir que los plásticos pasen a formar parte de la basura contaminante, dado que son materiales no biodegradables que provocan un grave deterioro ecológico.

En particular en el Instituto en Investigación en Materiales de la UNAM desde hace tiempo se ha trabajado un proyecto ( proyecto FIPLAR ), que tiende a utilizar los materiales plásticos de desecho, en el desarrollo de materiales compuestos para la industria de la construcción.

En este proyecto se ha contemplado aprovechar las propiedades físico-mecánicas de los termoplásticos de desecho, como son: el poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), polietileno de baja densidad (PEBD) y polietileno de alta densidad (PEAD); así como incrementar su resistencia al intemperismo a fin de obtener un material compuesto con una vida útil media mínima de 10 años. (1)

En el desarrollo de este trabajo se preparan laminados de PEBD que tienen homogéneamente distribuida arena mineral que funciona como carga y como fotoestabilizador, posteriormente, se someten a diversas horas de irradiación UV ( de 0 a 500 horas ).

posteriormente se someten a pruebas mecánicas de resistencia a la flexión, una vez obtenidos los resultados juntos con los del análisis IR de cada muestra se propone un esquema de entrecruzamiento ramificación y degradación del polímero.

Los resultados experimentales nos llevan a recomendar laminados que contengan arenas minerales oscuras para exteriores y arenas minerales claras para interiores.

Esta investigación se encamina además a la búsqueda de soluciones reales para los problemas que el país padece; como es la escasez de los materiales de construcción para la vivienda popular.

Como se señaló anteriormente uno de los objetivos en el desarrollo de éstos laminados FIPLAR, fué el de incrementar la resistencia al intemperismo y en especial a la radiación ultravioleta ( UV ), de los termoplásticos ya señalados ( PE, PS, PVC, etc. ), la cual ha sido una de las limitaciones para la elaboración de productos expuestos a la intemperie.

El empleo de estabilizadores de UV conjuntamente con estabilizadores al calor y antioxidantes, es la solución propuesta para contrarrestar los efectos adversos causados por la intemperie y exposición solar.

La idea en esta investigación ha sido la de sustituir dichos aditivos por materiales de menor costo que funcionen como cargas desde el punto de vista mecánico y como posible refuerzos desde el punto de vista fotodegradativo.

El objetivo de este trabajo es el análisis de la resistencia a la flexión ( RF ), de cuatro laminados compuestos a base de PEBD reforzados con diferentes tipos de cargas minerales ( arenas ), a fin de determinar cuál de todas ellas en función de sus características es factible de emplear en materiales compuestos destinados a la construcción como plafones, láminas acanaladas para techos y otros.

Así mismo, se analizan los cambios ó degradación que sufre el polietileno en su estructura química, analizando la variación de las áreas bajo las curvas de picos específicos en los espectros de las muestras de polietileno irradiado y no irradiado.

Las cargas minerales empleadas fueron arena de río, mina, mar y una mezcla de arena de mar-arcilla roja.

Las dos primeras arenas proceden del estado de Tlaxcala y la arena de mar de las playas del estado de Yucatán.

### 3. ANTECEDENTES

#### 3.1 POLIETILENO. GENERALIDADES

El polietileno es un termoplástico, que se forma por un proceso de polimerización, vía radicales libres, a partir de su monómero vinílico: el etileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ).

En México se producen dos tipos de polietileno (PE), el de alta densidad (PEAD), y el de baja densidad (PEBD). La diferencia entre ambos, radica tanto en el método de obtención, como en las propiedades finales del polietileno.

El PEAD se obtiene empleando un catalizador de un óxido metálico soportado, a una temperatura de  $93^\circ\text{C}$  a  $260^\circ\text{C}$  y a una presión de 15 000 a 50 000 Psi (1020.40 atm. a 3401.36 atm.),<sup>(2)</sup> por su parte el PEBD, se obtiene por homopolimerización del etileno en presencia de un catalizador de trifluoruro de boro ( $\text{BF}_3$ ), que es el más activo de los del tipo de Friedel y Crafts a una presión de 20 000 Psi (1360.54 atm.),<sup>(3)</sup> y una temperatura de  $100^\circ\text{C}$ . En el Apéndice A se abunda sobre las reacciones de polimerización, así como sobre los procesos de obtención a nivel industrial de ambos polietilenos.

En general las propiedades físicas y químicas del PE dependen del grado de cristalinidad. De tal forma que las propiedades como: densidad, rigidez, módulo elástico, resistencia química y temperatura de resquebrajamiento, se incrementan al aumentar el grado de cristalinidad del polietileno.

Al igual que otros termoplásticos semicristalinos, el grado de cristalinidad del PE, está en función de tres variables estructurales independientes que son:

- a).- El peso molecular
- b).- La ramificación de la cadena larga
- c).- Ramificación de la cadena corta

La ramificación de la cadena corta, implica un efecto inverso en la cristalinidad y densidad del polietileno, es decir a mayor ramificación menor cristalinidad.<sup>(4)</sup>

Las propiedades como rigidez, resistencia al desgarro, dureza, resistencia química, temperatura de reblandecimiento y el límite de deformación aumentan con la densidad ó con el decremento de la ramificación de la cadena corta. En cambio las propiedades tales como la permeabilidad a los líquidos y gases tenacidad y resistencia a la flexión decrecen con las mismas condiciones, de igual forma, la ramificación disminuye la capacidad de flexión ó torsión de las moléculas gigantes.<sup>(4)</sup>

Por otro lado cuando aumenta el peso molecular se incrementa la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro, la tenacidad a baja temperatura, la temperatura de reblandecimiento, la resistencia al impacto y la resistencia a la fracturación ambiental. Al aumentar el peso molecular también se incrementa la viscosidad del polímero fundido aumentando la dificultad de su procesamiento.

En general, las propiedades físicas y mecánicas del PEAD son mayores que las del PEBD. En la Figura 1 se muestra la variación de algunas propiedades en función a la densidad misma del PE.

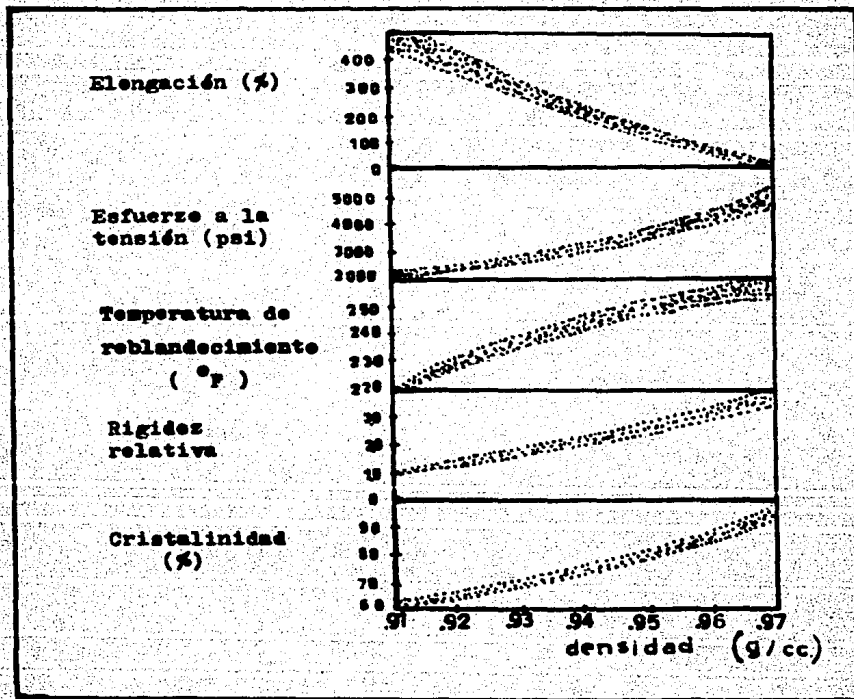


Figura 1 . Variación de algunas propiedades del polietileno en función del cambio de densidad del mismo.(5)



### 3.2 ADITIVOS DEL POLIETILENO

Cabe destacar la importancia que tienen los aditivos en el polietileno, ya que estos modifican y mejoran las propiedades de los productos finales, así como el ayudar a resolver problemas que se presentan en los diversos procesos de termoformado.

Dependiendo de la aplicación que tienen, pueden clasificarse en:

- a).- Pigmentos y colorantes
- b).- Plastificantes
- c).- Agentes reforzantes
- d).- Lubricantes
- e).- Cargas
- f).- Estabilizadores
- g).- Absorbedores de luz UV

a).- Los pigmentos y colorantes, son los tintes que generan la coloración del plástico. Los colorantes son solubles en la resina mientras que los pigmentos no son solubles en la resina, pero son mezclados por un proceso de dispersión. Estos últimos pueden ser orgánicos ó inorgánicos; entre los pigmentos inorgánicos están el dióxido de titanio ( blanco ), el óxido de cromo ( verde ) y entre los pigmentos orgánicos se encuentran los pigmentos monocíclicos como el ácido beta hidronaftoico (Rojo) ó los benzimidazoles como el ácido hidroxinaftoico ( amarillo verdoso ).

b).- Los plastificantes, son usualmente moléculas de bajo peso molecular que al mezclarlos con el polímero aumentan en diferentes grados la flexibilidad del polímero, dependiendo del tipo y concentración del plastificante.

c).- Los agentes referzantes: Son aditivos que modifican principalmente las propiedades mecánicas, en este caso, como parte - del tema de investigación la información referente se extenderá en un capítulo aparte.

d).- Los lubricantes: Son aditivos que se agregan en bajas concentraciones al polímero para facilitar el flujo durante el proceso de termoformado; estos pueden ser externos ó internos.

Los lubricantes externos no deben ser compatibles con el polietileno en el rango de trabajo, ya que estos deben emigrar a la superficie del metal del molde ó del equipo de proceso y reducir la viscosidad interfacial.

Los lubricantes internos son compatibles con el polietileno en el rango de temperatura de proceso y reducen el esfuerzo intermolecular disminuyendo la viscosidad

e).- Las cargas: Su función es la de reducir el costo del producto final y mejorar algunas propiedades mecánicas.

f).- Los estabilizadores: Le confieren a la resina una mayor estabilidad térmica, retardando ó moderando las reacciones de degradación.

g).- Absorbedores de UV: En lo referente a la modificación de la resistencia al intemperismo en el PE se ha empleado una combinación de aditivos antioxidantes con absorbedores de luz UV. Dentro de los absorbedores de UV más empleados están los compuestos derivados de los benzotriazoles, benzofenonas y salicilatos, (6) utilizados en proporciones de 0.1 a 0.5 % en peso del polímero; - también se emplea el negro de humo en forma de partículas finas (6)

Los antioxidantes térmicos y estabilizadores se usan en concentraciones de 0.1 a 0.5 % en peso conjuntamente con los absor-

bederos de UV. El efecto de estos aditivos en las propiedades mecánicas es practicamente nula e incluso llega a tener efectos negativos como es el de reducir la resistencia al impacto. (7)

De esta forma los aditivos hacen del polietileno, un plástico sumamente importante, con un sin número de aplicaciones per tener: (8)

- a).- Un bajo coste
- b).- Fácil procesabilidad
- c).- Buenas propiedades dieléctricas
- d).- Resistencia a los productos químicos
- e).- Buenas propiedades ópticas
- f).- Baja dureza y buena flexibilidad
- g).- Resistencia al medio ambiente ( con aditivo)
- h).- Alta resistencia mecánica
- i).- Buen brillo superficial
- j).- Libre de olores y toxicidad

Sin embargo el polietileno presenta limitaciones importantes que son :

- a).- Baja resistencia al intemperismo
- b).- Baja rigidez
- c).- Baja resistencia al rasgado

En particular, en el presente trabajo el interés específico recae en la resistencia al intemperismo del PE y consecuentemente

en la degradación causada por los diversos agentes atmosféricos.

### 3.3 DESECHOS PLASTICOS

Como se mencionó, el objeto de este trabajo, que comprende parte del proyecto FIPLAR, es el aprovechar los desperdicios plásticos especialmente los de polietileno y cloruro de polivinilo, que son sumamente abundantes.

A continuación se presenta una breve información de los desechos plásticos, principalmente de polietileno. La estimación de los desechos se realiza en función de los consumos, producción e importaciones que realiza México, mismas que se detallan en el Apéndice B.

Se estima que el 78 % de polietileno de baja densidad (PEBD), se emplea en la elaboración de películas para empaques que son rápidamente desechados, por lo cual si consideramos que el consumo aparente anual es del orden de 230 000 toneladas, entonces se esperaría tener alrededor de 179 000 toneladas de desecho anuales.

Por otro lado, se ha reportado en un estudio del Instituto del Consumidor, que en la Cd. de México la basura plástica representa el 5.5 % de la basura total. (9) Considerándose que en 1982 se tiraron un promedio de 700 000 toneladas de basura en la zona metropolitana de la Ciudad de México, los desperdicios plásticos representarían un promedio de 38 500 toneladas. Esta cifra representa aproximadamente el 21% de los desechos totales de PE tirados en el país.

Por los datos antes mencionados, resulta importante el procesamiento de los desechos plásticos en artículos de un mayor

tiempo de vida útil, evitando con ello que las grandes cantidades de plástico deterioren el medio ambiente de las ciudades y del campo.

## 4. D E G R A D A C I O N

### 4.1 GENERALIDADES

Degradación, en términos generales significa la destrucción de una estructura. Para el caso de los polímeros, significa cualquier proceso que lleva al deterioro de las propiedades físico-mecánicas y la reducción de los pesos moleculares.

Los diferentes mecanismos ó tipos de degradación en los polímeros como el PE son :

- a).- Degradación térmica
- b).- Degradación mecánica
- c).- Degradación ultrasónica
- d).- Degradación per oxidación
- e).- Degradación per radiación de alta energía
- f).- Fotodegradación

- a).- Degradación térmica: La aplicación de calor al polímero provoca un cambio de estructura química en fragmentos elevados, teniendo un consecuente decremento del peso molecular que en ocasiones lleva a la carbonización del polímero por efecto del calor. (10)
- b).- Degradación mecánica: Se lleva a cabo, cuando las cadenas de el polímero se rompen por efecto mecánico, por ejemplo, la constante flexión de un artículo de polietileno, termina por romperlo. (10)

c).- Degradación ultrasónica: Ellas ocurren, cuando se sujetan a la influencia de la radiación ultrasónica ( generalmente ocurre a polímeros en solución ), ocasionando un decremento en el peso molecular. (10)

d).- Degradación por oxidación: En general la oxidación en los plásticos al igual que en el PE es pequeña a bajas temperaturas. Sin embargo a altas temperaturas y en ambientes de gran humedad la degradación por oxidación resulta ya importante.

La oxidación en el PE varía en función del grado de cristalinidad de éste, ya que la absorción de oxígeno por moléculas en fase cristalina ( polietileno lineal ), es mayor que en la fase amorfa, de esta manera la oxidación del PE lineal puede generar, una ramificación, un entrecruzamiento y en el peor de los casos una degradación del polímero.

e).- Degradación por radiación de alta energía ( ó radiación ionizante ): Los efectos químicos causados por el paso de la radiación ionizante a través de la materia provocan en general el rompimiento de las moléculas formando radicales libres capaces de iniciar una reacción ó formar nuevas moléculas.

La energía ionizante, proviene de sustancias que experimentan transformaciones nucleares ya sea del espacio exterior en forma de rayos alfa, beta, gamma; ó bien partículas aceleradas provenientes de núcleos radioactivos. Los rayos X de cierta longitud de onda son también una forma de energía ionizante.

Los tipos de energía ionizante que más se aplican a procesos de fotodegradación son los rayos gamma y los electrones acelerados cuyas características en común, es la alta energía que une a las moléculas del PE, por lo que al ser absorbida -

por las moléculas estas se degradan formando radicales libres.<sup>(10)</sup>

f).- Fotodegradación por radiación ultravioleta (UV): La radiación UV, es una radiación no ionizante, capaz de romper moléculas, que son degradadas ó bien, al igual que en el caso anterior, formar radicales libres que pueden iniciar una reacción (fotoiniciación).

La longitud de onda de la radiación ultravioleta está entre la de los rayos X y la de la radiación visible ( de 290 nm y 400 nm),<sup>(1)</sup> y forma parte de la componente total de la luz blanca que proviene del sol.<sup>(11)</sup> (vease Figura 2)

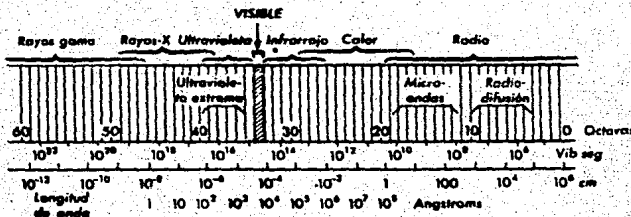


Figura 2. Cuadro completo de las longitudes de onda y frecuencias del espectro electromagnético.

En la actualidad la radiación UV se puede obtener de fuentes artificiales tales como:<sup>(12)</sup>

- a).- Lámparas fluorescentes tratadas con fósforo
- b).- Laser
- c).- Arcos de plasma
- d).- Lámparas de vapor de Mercurio ó de alta presión



La energía UV es absorbida por muchos tipos de moléculas, que son promovidas de su estado basal ó fundamental a algún estado de excitación, tales moléculas adquieren cualquiera de los estados energéticos mostrados en la Figura 3.

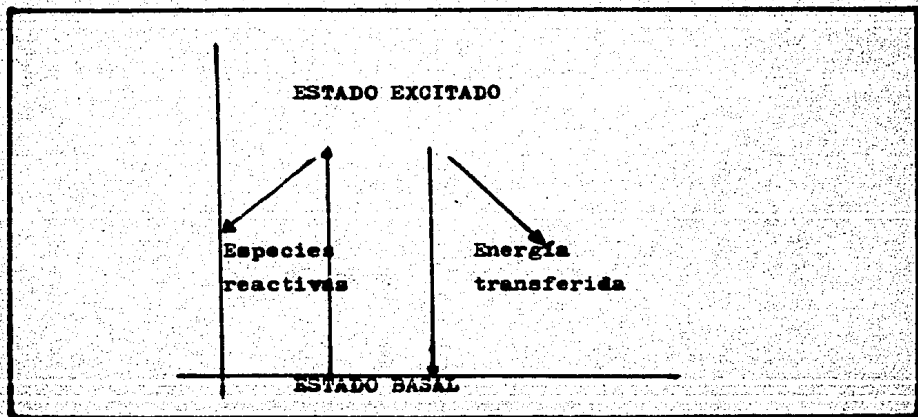


Figura 3. Las moléculas al absorber energía UV se promueven energéticamente a estados más altos y requieren transferir su energía absorbida para regresar a su estado basal.

Como es fácil observar puede suceder que una molécula que se excita emita la energía absorbida como radiación y regresa después a su estado basal ó original ó bien de otra manera cuando la energía UV recibida sea lo suficientemente grande para romper los enlaces, la molécula se disgrega formando radicales libres que dan inicio a otras reacciones químicas. (13)

El polietileno, al igual que todos los polímeros, se degradan cuando sobre ellos incide un flujo de radiación UV. A esta forma de degradación se le puede sumar la oxidación que tiene una correlación muy íntima.

La exposición del PE a la luz solar, también provoca la fotoxidación del polímero en contacto con el oxígeno a temperatura ambiente. La oxidación al inicio se presenta solo en la superficie del polietileno si se prolonga la exposición se observa la decoloración del material y un aumento en la fragilidad. (6)

Este es un problema que ha venido resolviéndose, mediante el estudio de los mecanismos de la degradación de los polímeros, llegando así al empleo de sustancias llamadas estabilizadores ó absorbentes de radiación UV, conjuntamente con los antioxidantes.

#### Mecanismo de fotodegradación

Cuando la luz es absorbida por una molécula, la energía del fotón absorbido es transferida a la molécula absorbente; si la cantidad de energía absorbida es más grande que la energía de enlace de las unidades estructurales de la molécula, los enlaces pueden ser rotos.

La radiación UV en el polietileno puede provocar: un entrelazamiento ó una degradación dependiendo de su estructura química del

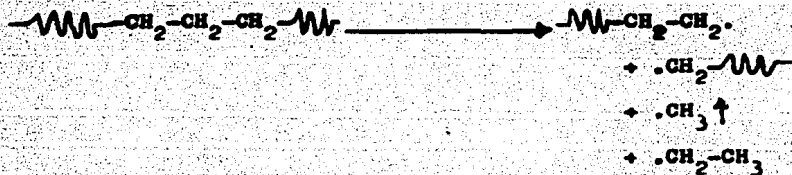
polímero y de las sustancias presentes en la resina ( aditivos ), ó bien pueden suceder simultaneamente ambos fenómenos.

Los experimentos hasta hoy realizados en fotodegradación no -- revelan la naturaleza del proceso de degradación de una manera formal.

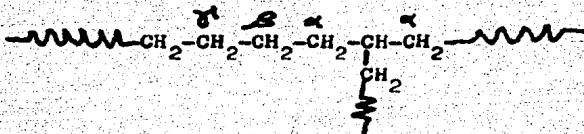
Las consecuencias químicas de la fotodegradación incluye el -- rompimiento de cadena y / u oxidación con introducción de grupos carbonilos, carboxilos ó grupos peróxidos en el polímero. (14)

#### a).- Rompimiento de cadenas

La ruptura de las cadenas pueden ocurrir en cualquier punto de las mismas, si ocurren al final de la cadena se generan productos volátiles.



La existencia de ramificaciones en el PE cambia las posibilidades de ruptura de enlace C-C, la ruptura en la posición  $\alpha$ , cerca del carbono terciario es la mas probable y puede ser demostrado en terminos de una nueva energia de disociación en comparación con las rupturas de la posición  $\beta$ . ( vease el siguiente esquema )

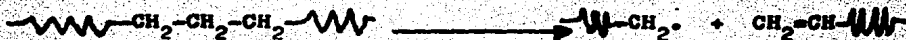


Como consecuencia de las reacciones de ruptura, los radicales formados pueden sufrir diferentes tipos de arreglos, por ejemplo, la depolimerización, formación de grupos vinílicos y cíclicos.

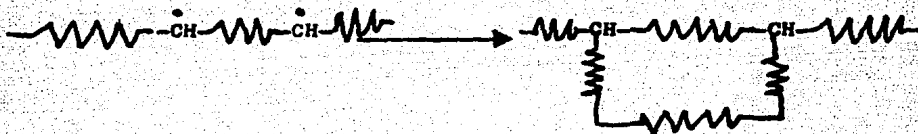
La depolimerización, se manifiesta por el desprendimiento del etileno.



La formación de una molécula con grupo vinílico terminal, se genera por la ruptura de la cadena en la posición  $\beta$ , dando lugar también a un radical primario y una molécula con grupo vinílico terminal.



La formación de productos cíclicos se puede realizar como lo muestra el siguiente esquema.



Con las reacciones anteriores interpretamos la degradación del PE por efectos de la irradiación UV. Este efecto provoca el decaimiento de las propiedades mecánicas como lo es la resistencia a la flexión y el módulo elástico. <sup>(15)</sup>

b).- autoxidación

La autoxidación es la reacción más común y que más afecta al polietileno en el proceso de degradación, produciendo cambio de color y la formación de gases. <sup>(6)</sup>

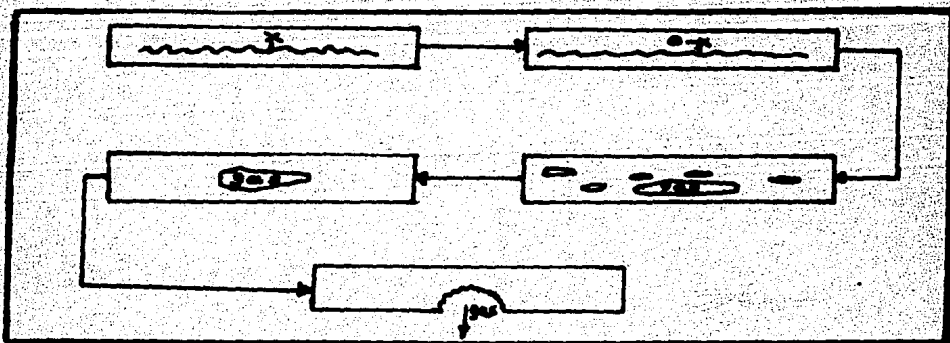
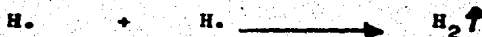
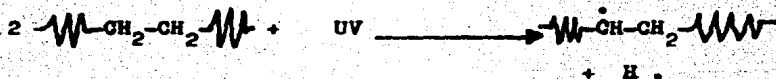


Figura 4. Modelo de la generación de gases en la Fotoxidación.

Los cambios de color en los polímeros irradiados dependen esencialmente de la temperatura a la que se lleva a cabo la irradiación, además del tipo de irradiación empleada.

El cambio de color también puede sucederse por la formación de dobles ligaduras. A continuación se muestra esquemáticamente la formación de dobles ligaduras.



El cambio de color también sucede cuando el polietileno contiene pinturas ó pigmentos, pero cuando este no contiene ningún aditivo, el cambio de color de la superficie se le adjudica a la formación de dobles ligaduras, por un lado, y a la captura de radicales libres por el otro. (14)

Cuando se irradia polietileno se forman gases cuyo desprendimiento es retardado, desprendiéndose hidrógeno que es el producto más volátil. También pueden desprenderse otras moléculas pequeñas como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y otras más. (14) A continuación se muestra esqu

maticamente la formación de estas moléculas.



Si la irradiación se hace en presencia de aire, el peso se incrementa, debido a que el oxígeno se difunde dentro del polietileno el cual reacciona posteriormente con radicales atrapados. También lo pueden hacer otros grupos.

Se ha encontrado que si las muestras irradiadas son conservadas a temperaturas ambientales sufrirán una oxidación posterior a la irradiación UV, lo cual se puede notar más en condiciones de alta temperatura. (14,16,17)

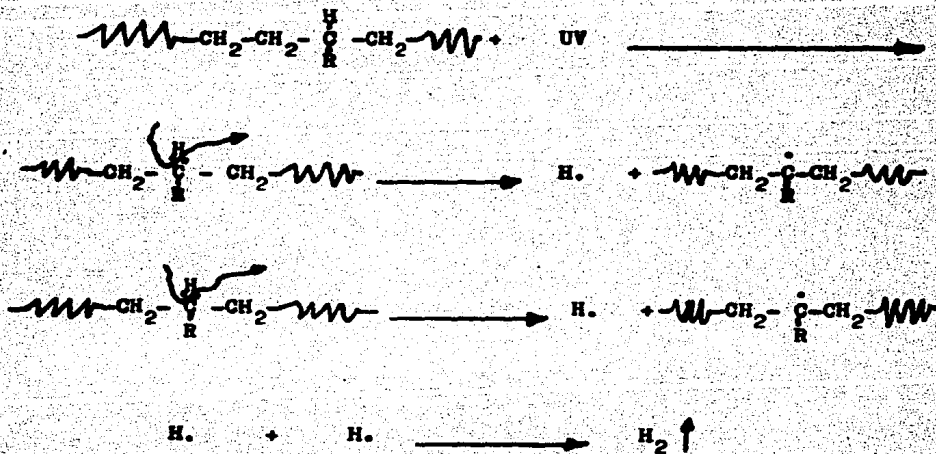
Las observaciones anteriores nos llevan a una conclusión, las cadenas poliméricas al ser irradiadas con luz UV sufren reacciones de degradación, en la cual al romperse los enlaces dejan escapar gases (cuyos volúmenes se incrementan grandemente si existen altas temperaturas), y por lo tanto su apariencia cambia, como lo es su color.

Cuando el polietileno irradiado que contiene gases es calentado arriba de su punto de reblandecimiento se forman burbujas de

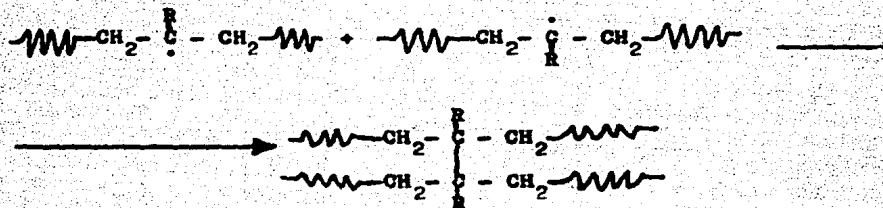
gas en la muestra, existiendo también rompimiento de la cadena principal. Este efecto lleva a que el polietileno se degrade  $\delta$  - bien a que sufra un entrecruzamiento de las cadenas. (14, 18)

c).- Entrecruzamiento

El entrelazamiento de las cadenas lineales del PEED se refleja en el polímero cuando este se hace duro y brillante conforme aumenta el grado de entrelazamiento. A continuación se da un esquema del proceso de entrecruzamiento.







¿Como se realiza dicho entrecruzamiento? se ha supuesto por los resultados de estudios experimentales, que los radicales libres, que se forman con el rompimiento de un enlace pueden viajar largas distancias, aunque para ello necesiten bastante energía de activación. (14,19,20,21)

Un buen número de autores, (22,23,24) han elaborado teorías científicas para tratar de explicar el entrelazamiento, basados en la suposición de un sistema estable y también han sugerido, que la presencia de los dobles enlaces en un polímero pueden contribuir al proceso de entrelazamiento.

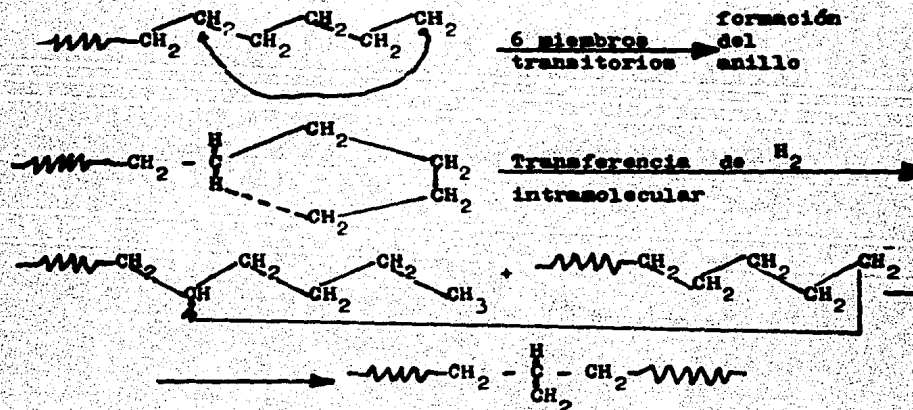
Otros autores, suponen un mecanismo iónico para explicar el entrelazamiento, basándose en que la conductividad inducida por radiación, observada durante y después de la radiación del polímero, indica que se forman áreas cargadas dentro del material que presentan tiempos de vida medianamente largos. (14,25,26,27,28)

El polietileno cuando se irradia en ausencia de oxígeno sufre entrelazamiento, pero cuando se hace en presencia de oxígeno entonces el efecto principal es la aceleración de la ruptura de enlaces ó sea la degradación. (14,29)

Sin embargo las resinas del polietileno con uniones cruzadas se han encontrado útiles para ciertos propósitos, tales como el recubrimiento de alambre y cable. El entrecruzamiento de las moléculas de polietileno lo llevan de un termoplástico a un termofijo el cual ya no puede reblandecerse para volver a usarse. (30)

#### D).- Ramificación

La ramificación también es otro proceso de cambio en la estructura de la matriz, Roedel ha propuesto un mecanismo recientemente, la mayoría de las ramificaciones en el PEBD resultan de reacciones de transferencia de cadenas intramoleculares. (30)



Independientemente del efecto de la radiación UV en el PE la ramificación y el entrelazamiento se incrementa por la oxidación

parcial de la resina a altas temperaturas ( por ejemplo a 250°C ).

### E).- Captura de radicales libres

Con la radiación UV tambien se efectua la captura de radicales libres, los radicales libres se fijan más firmemente en la zona cristalina, puesto que la movilidad de los segmentos poliméricos es mucho más baja debido a la estructura organizada, los radicales libres atrapados en la zona amorfa tiene más movilidad y son los que más participan en el entrelazamiento. el O<sub>2</sub> y el etileno pueden difundirse dentro de la zona cristalina y reaccionar con los radicales libres entre estos radicales libres están : el radical libre metilo CH<sub>3</sub> . , los radicales libres alifáticos: primarios : -R-CH<sub>2</sub> . , secundarios R-CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>-R, terciarios  $\text{-CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-R}$

el radical libre metileno R-CH<sub>2</sub>- $\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}$ -CH<sub>2</sub>-R producido momentaneamente en el PE por eliminación del H<sub>2</sub> molecular durante la irradiación y entre otros más el radical libre polienil  $\text{-(}\text{-CH-CH}_2\text{-CH-CH-}\text{)-}_n$

Lo anterior puede suceder simultaneamente al lado de las escisiones, entrelazamientos y ramificaciones.

La influencia de las radiaciones sobre las propiedades mecánicas del polietileno difieren ampliamente dependiendo ya sea del entrelazamiento ó de la degradación de estos. La degradación por radiación siempre causa un decremento en las propiedades mecánicas, ópticas, químicas, etc., del polietileno; en cambio en el entrelazamiento controlado puede conducir a cambios benéficos. (31)

### 4.3 FOTOESTABILIZADORES

De acuerdo a lo expresado en párrafos anteriores resulta necesario incorporar compuestos químicos llamados antioxidantes que eviten ó reduzcan la fotooxidación, aún cuando algunos pigmentos y otros aditivos del polímero sean capaces de absorber la radiación UV y prolongar la vida útil del material.

Los estabilizadores pueden retardar la fotooxidación del PE, así la función de un antioxidante es la de reducir la degradación oxidativa durante la fabricación, almacenaje, vida útil, etc..

Hay dos clases de estabilizadores contra la oxidación: <sup>(6)</sup> aquellos que inhiben la oxidación por medio de la reacción con los radicales libres y aquellos que reaccionan con los peróxidos evitando la formación de radicales.

Los antioxidantes no deben solamente de cumplir con las anteriores funciones, sino que también deben ser compatibles tanto con los aditivos como con el polímero, en lo que se refiere a la concentración efectiva y estabilidad térmica a la temperatura de proceso del producto final y de servicio.

Cuando se va a usar polietileno para moldear, se usan como antioxidantes: el ditertiáril-paracresol en concentraciones de 0.01 a 0.05 % en peso; otro es el di-lauril-tiodipropionato ó (DLTDP), en concentraciones de 0.01 a 0.05% en peso que en combinación con fenol, mejoran la resistencia al envejecimiento. <sup>(6)</sup>

Por otro lado los sistemas estabilizadores pueden prácticamente inhibir ó retardar la oxidación; estos estabilizadores pueden ser: <sup>(6)</sup>

- a).- Protectores contra la acción de la luz UV
- b).- Absorbedores de luz UV
- c).- Extintores de energía ( Quenchers ).

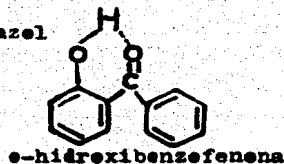
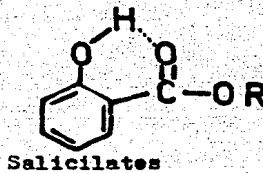
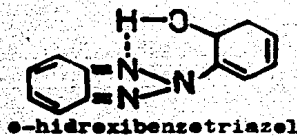
a).- Protectores contra la acción de la luz UV; Un protector de luz UV es un material que se interpone como un escudo entre el polímero y la fuente de radiación. Los pigmentos que se dispersan en la matriz polimérica se consideran también protectores de luz, aún cuando algunos funcionan como absorbedores de radiación UV. Un ejemplo de protector es el caso de las pinturas sobre plásticos que limita a la penetración de la radiación dentro del volumen del plástico. El uso de estos tipos de protectores es reducido por su alto costo.

b).- Absorbedores de luz Ultravioleta; Dentro de este tipo de estabilizadores se encuentra el negro de humo, altamente eficiente y que puede ser usado como recubrimiento protector. Disperso en los polímeros tiene como función principal absorber la radiación UV en buena concentración evitando al polímero pérdidas por evaporación, lixiviación ó migración del estabilizador. En este caso el polímero funciona como vehículo mientras que el absorbedor UV funciona como un pigmento.

El mecanismo de la fotoestabilidad en este tipo de absorbedores, consiste en transformar la energía absorbida en energía vibracional. (6)

Los absorbedores de luz desactivan los estados excitados por conversión interna. Estos aditivos tienen altos niveles de absorción de las longitudes de onda que son capaces de degradar a la cadena del PE.

Los absorbedores de luz UV más comunes son los benzotriazoles, benzofenonas y salicilatos, cuyos coeficientes de absorción son mucho más alto que el del PE. Normalmente se emplean concentraciones desde 0.1 a 0.5% en peso. La estructura de estos aditivos típicos son:



Se acepta que la unión intramolecular de hidrógeno es la responsable de la eficiente desactivación que los absorbedores ejercen en los estados electrónicamente excitados en los polímeros que estabilizan.

- c).--Extintores de energía (Quenchers): Estos no necesitan tener altos niveles de absorción en las longitudes de onda que degradan al polímero. En ausencia de un Quencher, la molécula polimérica excitada eliminará este exceso de energía llevando a cabo reacciones que conducirían necesariamente a la degradación del polímero y en combinación con el oxígeno a las reacciones de oxidación. Los extintores (Quenchers) tienen la capacidad de tomar la energía de la molécula excitada antes de que se lleve a cabo la reacción química entre los grupos que forman el sustrato y el del que se activa; pero no basta eliminar la energía del fotoactivador por el agente, sino que este éste, debe disipar inofensivamente la energía que ha adquirido sin causar ó catalizar la degradación. (6)

En conclusión, las principales características de los fotoestabilizadores en contra de la fotooxidación y fotodegradación son:

- 1.- La habilidad de absorber la radiación UV y disipar la energía de tal manera que no produzca degradación.
- 2.- Estabilidad del "compuesto químico estabilizador", en contra de la radiación UV.
- 3.- Baja absorción en el visible, cuando no se desea que el sustrato pese coloración.

Y por lo que respecta a la selección del fotoestabilizador se consideran los siguientes puntos:<sup>(32)</sup>

- 1.- El tipo y uso final práctico del polímero
- 2.- La compatibilidad del plástico y los fotoestabilizadores.
- 3.- El ámbito de la longitud de onda de máxima sensibilidad del polímero, ya que existen absorbedores que protegen en determinados intervalos específicos.
- 4.- La ausencia de reactividad química entre el fotoestabilizador y el polímero, otros aditivos ó residuos catalíticos ó bien contaminantes del polímero.
- 5.- El grado de toxicidad del fotosensibilizador.

#### 4.4 ARENAS COMO FOTOESTABILIZADORES

Cabe hacerse dos preguntas, ¿ que efecto tienen las arenas -

minerales como aditivos? y ¿ como funcionan las arenas minerales en su actividad como fotoestabilizadores ?.

Para contestar a la primera pregunta señalaremos que las arenas minerales ciertamente se pueden ver desde dos puntos de vista; como cargas y como fotoestabilizadores en contra de la degradación.

Las arenas minerales como cargas imparten una serie de cambios en las propiedades tanto físicas como mecánicas. Los cambios en las propiedades físicas son: <sup>(33)</sup>

- a).- Cambios de coloración
- b).- Cambios de densidad
- c).- Cambios de conductividad térmica

Dentro de las propiedades mecánicas que se modifican y se mejoran están las siguientes:

- a).- Resistencia a la flexión
- b).- Módulo elástico a la tensión
- c).- Resistencia a la abrasión

Respecto a la pregunta de como funcionan las arenas como fotoestabilizadores, esta será contestada al realizar el análisis de los resultados obtenidos en este trabajo.



## 5. CARGAS MINERALES .

### 5.1 GENERALIDADES

Carga, es todo aquel material que se introduce al polímero - con diferentes fines, entre los cuales se pueden citar los siguientes :

- a).- Reducir el coste del producto terminado
- b).- Modificar y mejorar propiedades de conductividad eléctrica, térmica, determinadas propiedades físicas y mecánicas; así como la apariencia del producto terminado.

Las cargas granulares que generalmente se han usado, son de tipo inorgánico como caolín, el carbonato de calcio, talco, perlita, microesferas de vidrio entre otras; que dependiendo de su diámetro y resistencia mecánica actúan como refuerzos ó cargas. En síntesis estos refuerzos ó cargas pueden mejorar aspectos tales como rigidez, resistencia a la abrasión y en algunos casos son - indispensables para cambiar la densidad del material obtenido ó bien como carga para abatir los costes de producción. (10)

En el presente trabajo se emplean como cargas y desde el punto de vista mecánico como refuerzos diferentes arenas minerales. La selección de estas cargas fueron hechas en función del objetivo a desempeñar teniendo siempre en cuenta que debe existir una buena adhesión entre la matriz y la carga, porque de otra forma

el producto obtenido sería de mala calidad, debido a que no existiría una interfase continua entre las moléculas del PE y las de los gránulos de arena que permitiesen la transferencia de los esfuerzos mecánicos.

## 5.1 ARENAS. CLASIFICACION

La arena se define como un material menudo, constituido por partículas de 0.05 a 2 mm de diámetro, disgregadas de las rocas - sobre todo de las silicias y producida por la erosión sobre ellas del viento ó del agua. El término de arenas también se aplica a los minerales metálicos ó cerámicos reducidos en su tamaño por la naturaleza ó bien por algún proceso de molienda ( a estas arenas también se les llama arenas artificiales).<sup>(34)</sup>

Las arenas pueden clasificarse de acuerdo a los siguientes parámetros: <sup>(35)</sup>

- a).- Geológicamente
- b).- Por su origen y edad
- c).- Por su consistencia
- d).- Por su color
- e).- Por sus propiedades

Las arenas que se emplean en esta investigación son de origen natural y son las siguientes:

- a).- Arena de mar
- b).- Arena de río
- c).- Arena de mina ó azul
- d).- Mezcla de arena de mar - arcilla roja

a).- Arena de mar: En nuestro país hay grandes extensiones de playas donde se localizan arenas dendríticas. Estas son producto de la desintegración de rocas. Las arenas son transportadas hasta la playa por el arrastre de las corrientes pluviales ó bien por las corrientes marítimas. Estas playas se localizan en las costas del pacífico, Golfo de México, Península de Yucatán y Baja California; entre otros lugares.

Generalmente este tipo de arenas tienen importancia por su contenido de cromitas, zircón, ilmenita, magnetita y otros de menor importancia como el granate, piroxenas, epidotas y cuarzo.

b).- Arena de río: Este tipo de arenas se encuentran formadas por materiales erosivos de rocas, partículas minerales de grano fino. En estado no vidrioso pueden consistir de feldspatos

mica, cuarzo, combinaciones de hierro, cal; menores cantidades de otros minerales, que en el transcurso del río se van agregando a la arena y debido a la finura de su grano, frecuentemente se deposita en la orilla de los ríos, junto con arcillas. También pueden formar arenas sedimentarias cuando el afluente las deposita en la orilla de los ríos ó en el fondo de un lago. En México hay un sinnúmero de ríos que solo son afluentes en temporadas de lluvias y otros que permanentemente llevan agua, ambos contienen grandes riquezas de arena de este tipo y cuyas composiciones varían de acuerdo al curso del río. Generalmente muestran tonalidades de café.

- c).- Arena de Mina ó azul: Este tipo de arena, que posiblemente se formó en la edad terciaria, tiene un color que va desde el rojo hasta el gris-azul, de ahí su nombre. Algunas contienen cal y van a estar caracterizadas por formar una gran mezcla de materiales entre los que destacan piedra, arena, grava y otros más.

El color gris-azul, se le dan algunas especies ferreas además de la presencia de cal, este tipo de arenas en nuestro país se encuentran en grandes cantidades, formando bancos enteros, que en algunos casos llegan a formar cerros que son muy frecuentes en la meseta central.

## 6. PARTE EXPERIMENTAL

En base al objetivo principal del presente trabajo, la metodología experimental se fundamentó en la evaluación de propiedades mecánicas de las muestras a base de polietileno de baja densidad y diversos tipos de arenas, antes y después de ser irradiadas con luz UV y en la correlación de la variación de dichas propiedades en relación a los tiempos de irradiación.

También se analizan los cambios de estructura en el PE ( por medio del análisis infrarrojo ), en las diversas muestras de PE--cargas, irradiadas a diferentes tiempos.

### 6.1 MATERIALES

#### 6.1.1 POLIETILENO

El PE fue empleado en forma de polvo con una densidad de 0.91 g/cc, determinada por picnometría a una temperatura de 20°C usando benceno como líquido de inmersión, de acuerdo a la norma ASTM D-729.

La temperatura de fusión del PE es de 110°C  $\pm$  2°C, determinado en un calorímetro diferencial Perkin Elmer a una velocidad de calentamiento de 10°C / min.

El tamaño de las partículas de polietileno varía de 0.10 a 1.0  $\mu$ m de diámetro, predominando la fracción comprendida entre 0.25 y 0.42  $\mu$ m tal y como se muestra en el histograma de la Figura 5.

La Figura 6, muestra el espectro de infrarrojo del PE empleado

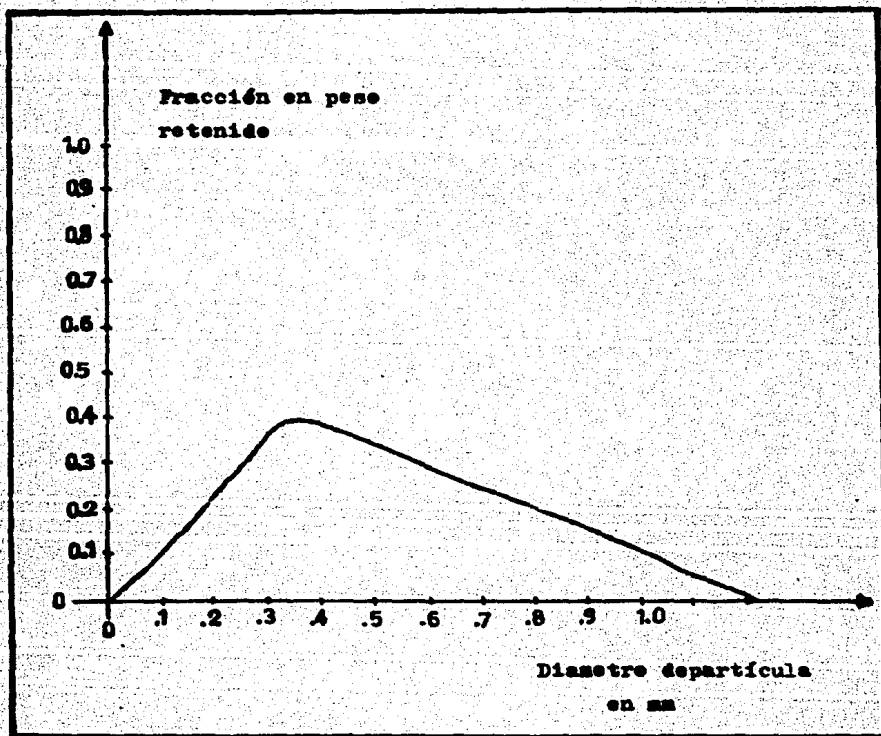
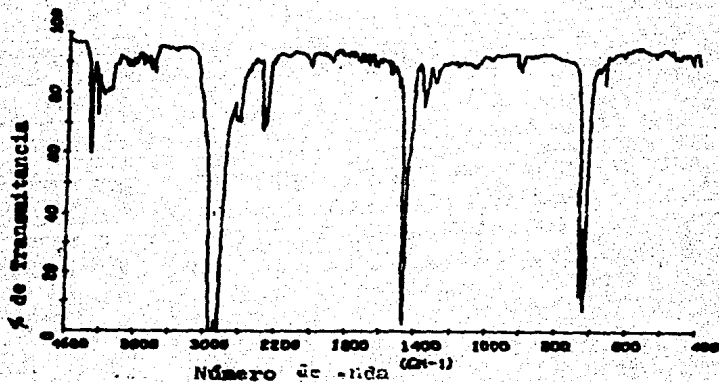


Figura 5. Histograma correspondiente a la distribución del diámetro de partícula del PEBD empleado.

(a). IR de Polietileno de B.D. muestra patron



(b). IR del Polietileno de B.D. usado

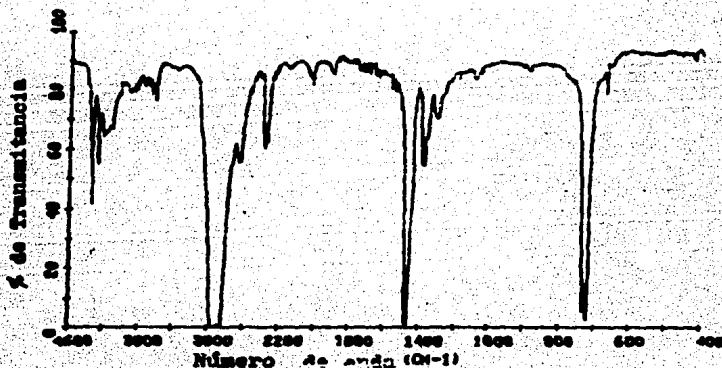


Figura 6. La similitud entre los espectros de infrarrojo del PEBD usado ( a ), y el que se toma como muestra patrón ( b ), nos indica que durante el termoformado el PEBD usado no sufre degradación.

y el espectro de un polietileno de baja densidad empleado como patrón como se observa, ambos espectros son similares, lo que indica, que el polietileno en polvo no sufrió ninguna oxidación ó degradación durante el proceso de transformación de "pellet" a polvo el cual se realiza en molinos de alta velocidad.

#### 6.1.2 ARENAS

Las arenas empleadas fuerón las siguientes:

- a).- Arena de río de color café, extraída de los ríos pluvialmente activos en temporadas de lluvias, del estado de Tlaxcala.
- b).- Arena de mina ó azul de color gris-azul, extraída de los bancos de arena del estado de Tlaxcala.
- c).- Arena de mar, extraída de las playas de la península de Yucatán, cuyo color es blanco.
- d).- Mezcla de arena de mar con arcilla roja ( extraída de un ladrillo rojo perfectamente molido), el color de esta mezcla es rojizo.

En la Tabla 1, se presentan las densidades de las arenas, las cuales fueron determinadas por el método de picnometría, a 20°C, usando agua como líquido de inmersión.



TABLA 1 Densidad de las arenas a 20°C

A R E N A S	DENSIDAD (g/cc)
Arena de mar	2.6
Arena de río	2.6
Arena azul ó de mina	2.51
Mezcla de arena de mar con 10% en peso de arcilla roja	2.58

Los granulos de arena que se emplearon tienen un diámetro de 0.335 a 0.46 mm.

Con la finalidad de tener una idea más acertada de la geometría de los granulos de arena, se presentan en las Figuras 7, 8, 9 y 10 las fotografías tomadas por microscopía electrónica de barrido. En base a las observaciones realizadas sobre dichas fotografías se puede señalar lo siguiente: Los granulos de arena de mar tienen una geometría diversa y presentan una porosidad mayor a la de las otras arenas. Los granulos de arena de mina ó azul presentan una geometría diversa y su porosidad es menor a la de las otras arenas, el tamaño del granulo es similar al de la arena de mar. Los granulos de arena de río presentan una geometría alargada, siendo su tamaño menor al de las otras arenas. Los granulos de arcilla rojo son los de menor tamaño y por lo tanto las que presentan una geometría más cercana a la esferoidal, en dicha mezcla se observa que la porosidad de los granulos de arena de mar es mayor a la porosidad de los granulos de arcilla roja.



Figura 7.a.



Figura 7.b.

Figura 7. Microscopía electrónica de la arena de mar

a).- Amplificación en 1 de 35

b).- Amplificación en 2 de 50



Figura 8.a.



Figura 8.b.

Figura 8. Microsección electrónica de la arena de mina

a).- Amplificación en 1 de 35

b).- Amplificación en 2 de 50

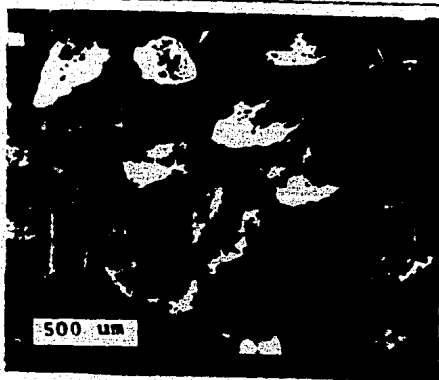


Figura 9.a.



Figura 9.b.

Figura 9. Microscopía electrónica de la arena de río

a).- Amplificación en 1 de 35

b).- Amplificación en 2 de 50



Figura 10.a.

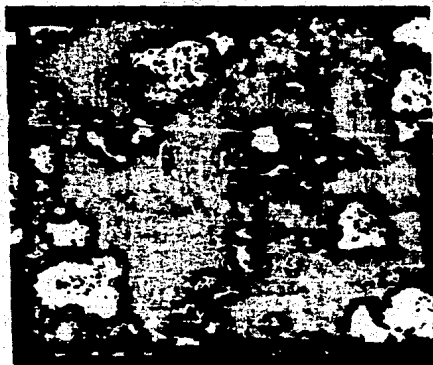


Figura 10.b.

Figura 10. Microscopía electrónica de la mezcla arena de mar  
con arcilla roja.

a).-Amplificación en 1 de 35      b).- Amplificación en 2 de 50

Finalmente, por lo que respecta a la composición de las arenas se realizarón análisis cualitativos de rayos X de los cuales se reporta lo siguiente:

- a).- La arena de mar, está compuesta principalmente por feldespatos, cuarzo, anfíboles y carbonatos.
- b).- La arena de río, está compuesta principalmente por feldespatos, cuarzo, cristobalita, magnetita y anfíboles.
- c).- La arena de mina ó azul, está se forma principalmente de feldespatos, cuarzo, cristobalita y anfíboles.
- d).- La mezcla de arena de mar-arcilla roja, con proporción de 10 % en peso de arcilla roja está formada por los componentes de la arena de mar y en menor proporción ( debido a la arcilla roja ), por calcita, óxidos de fierro, silicatos de magnesio y calcio y sílice.

En el apéndice C se integra más información de los compuestos que forman estas arenas minerales.

En las Figuras 11, 12, 13 y 14 se presentan los respectivos espectros de rayos X para cada arena.

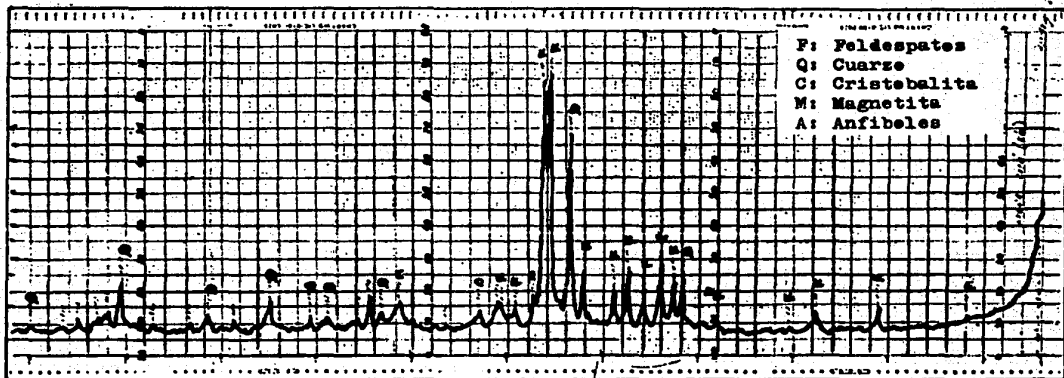


Figura 11. Análisis cualitativo per difracción de rayes X  
de la arena de Río.

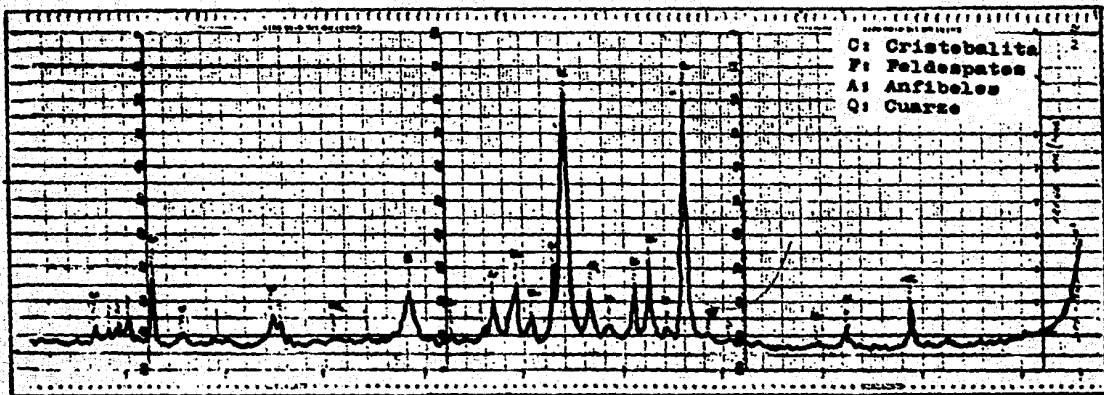
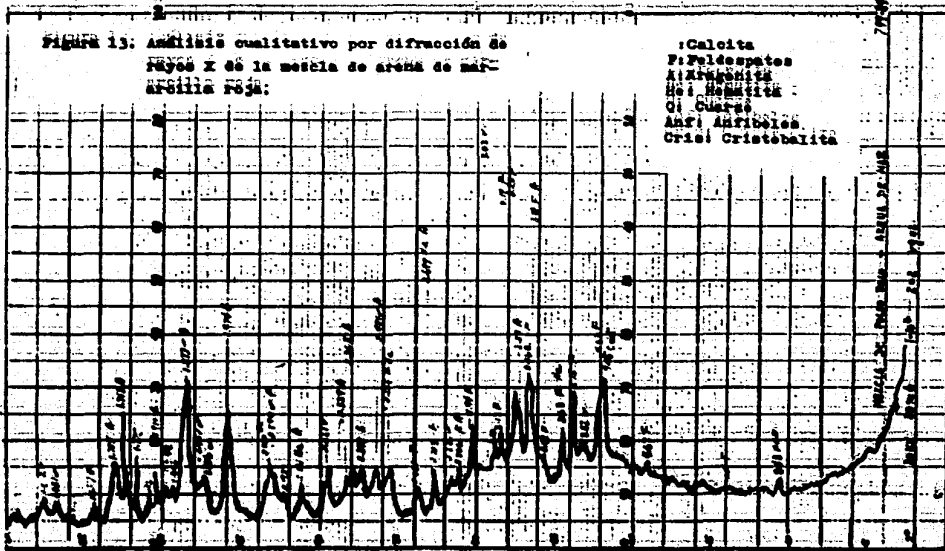


Figura 12. Analisis cualitativo per difracción de rayos X de la arena de mina.





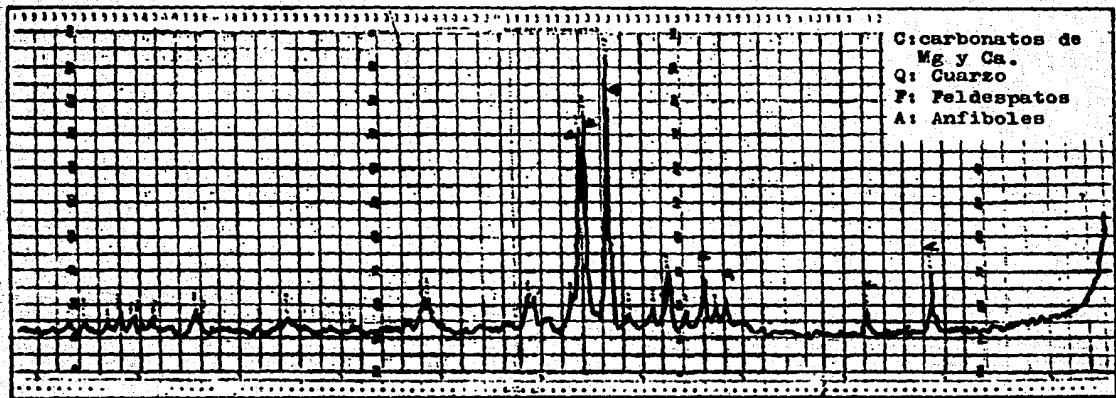


Figura 14. Analisis cualitativo per difracción de rayes X de la arena de mar

Con la finalidad de reunir las diversas características de las arenas a continuación se presenta la tabla 2.

C A R A C T E R I S T I C A S						
ARENA	DENSIDAD (9g/cc)	DIAMETRO DE PARTICULA (mm)	GEOMETRIA DE GRANULO	COLOR	PRINCIPAL COMPONENTE	POROSIDAD
ARENA DE MAR (playas de Yucatán)	2.6	0.3	diversa esférica y cilíndrica	blanca	feldespatos cuarzo anfíboles carbonatos	alta ó mayor a las otras
ARENA DE RIO (de Tlaxcala)	2.6	0.3	alargada cilíndrica	café	feldespatos cuarzo cristobalita magnetita anfíboles	media
ARENA DE MINA (de Tlaxcala)	2.51	0.3	diversa esférica y cilíndrica	azul	feldespatos cuarzo cristobalita anfíboles	menor a las otras arenas
MEZCLA DE ARENA DE MAR-AR CILLA ROJA.	2.58	0.3	esferoide	roja	componentes de la arena de mar y: Calcita Sílice óxidos de Fe Silicatos de Mg y Ca.	minima porosidad

Tabla 2. Diversas características de las arenas minerales.

## 6.2 PREPARACION DE MUESTRAS

La preparación de las muestras consistió en la elaboración de laminados a base de las mezclas de PE y las diversas arenas antes mencionadas.

Las concentraciones de las arenas en la mezcla de PE- arenas se seleccionaron en base a resultados obtenidos en estudios anteriores. (37,38)

En la tabla 3 se señalan las concentraciones de arenas en las diferentes muestras elaboradas.

MUESTRA	A R E N A	CONCENTRACION DE ARENA % EN PESO
A-0	-	-
B-1	Arena de mar	27.42
B-2	Arena de río	27.42
B-3	Arena de mina	27.42
C-1	Mezcla de arena de mar-arcilla roja.	25.56

Tabla 3. Concentración de arena en las diversas muestras elaboradas en este trabajo.

En la elaboración de los laminados se debe asegurar que la arena este completamente seca, por lo cual ésta se seca previamente en una estufa a 110°C hasta peso constante.

La mezcla de los componentes ( arena/PE ), se realizó en una mezcladora planetaria de laboratorio a 60 RPM durante 15 minutos hasta observar la formación de una mezcla homogénea.

La elaboración de los laminados se realizó en un molde macho-hembra, provisto con un sistema de refrigeración, como el mostrado en la Figura 15, el cual fue sometido a un proceso de termoformado por prensado.

Las condiciones de operación del proceso fueron, temperatura de 150°C, un tiempo de residencia de 10 minutos y una presión de 30 Kg/cm<sup>2</sup>.

### 6.3 ELABORACION DE PROBETAS PARA ENSAYOS MECANICOS E IRRADIACION

De los laminados obtenidos, con un espesor promedio de 4 mm, se cortaron probetas rectangulares de 24 mm de ancho por 50 mm de largo, de acuerdo a la norma D-790 del código ASTM, para ser sometidos a irradiación UV y a su posterior ensayo mecánico. (39)

### 6.4 IRRADIACION DE MUESTRAS

Las diferentes muestras de los laminados obtenidos, fueron sometidos a irradiación UV, en un interperómetro QUV, durante 50, 100, 200, 300, 400, y 500 horas, a una temperatura de 50°C.

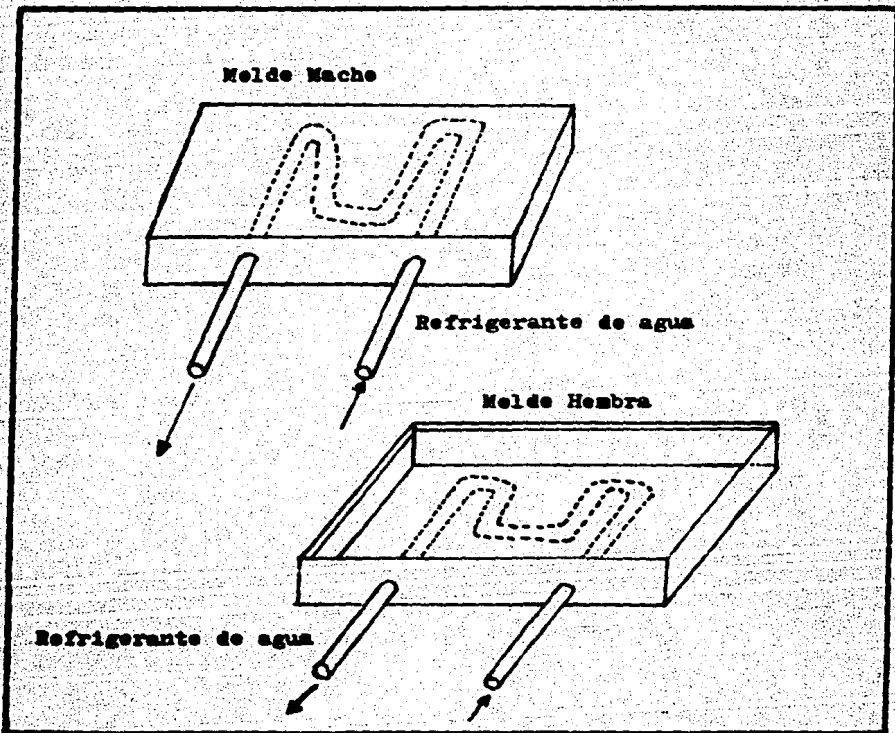


Figura 15. Molde macho - hembra, para la obtención de los laminados.

La radiación UV generada por este equipo tiene una longitud - de onda media de 300 nm y una intensidad promedio de  $0.4 \text{ W/m}^2$ .

Las muestras se colocan en forma vertical a una distancia de 20 cm de la fuente.

## 6.5 ENSAYOS MECANICOS

El módulo elástico y la resistencia a la flexión de las muestras irradiadas y las no irradiadas se realizaron en una máquina universal "INSTRON" M-125, de acuerdo a la norma D-790 del código ASTM.<sup>(39)</sup>

Las condiciones para realizar el ensayo mecánico de flexión - fuerón:

Longitud de claro entre soportes de 50 mm

Velocidad de deformación de 1.27 mm / min.

Las muestras fuerón probadas colocando la cara irradiada hacia arriba, es decir, sobre esta cara se aplica ó se apoya el cabezal de la máquina, tal como se muestra en la figura 16, obteniendose gráficas similares a la mostrada en la Figura 17.

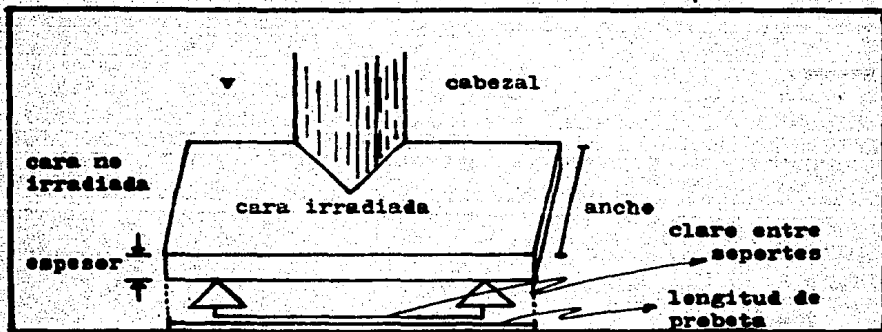


Figura 16, Mecanismo para la prueba de flexión

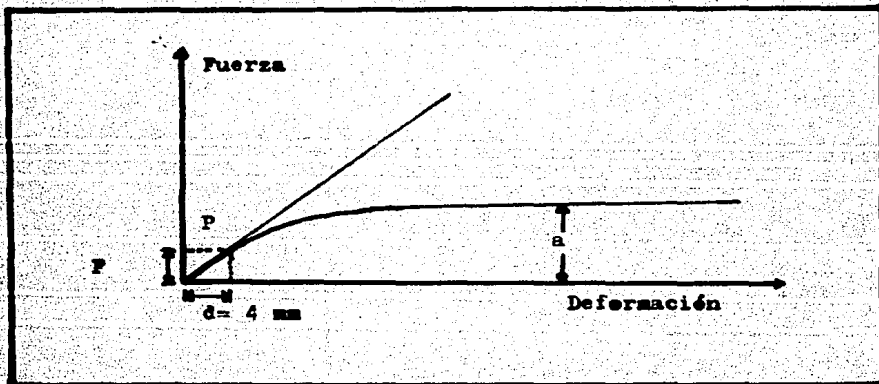


Figura 17, Gráfica típica de las pruebas mecánicas de flexión, para las probetas irradiadas.



Para calcular el módulo elástico ( $M_e$ ) y resistencia a la flexión ( $R_f$ ), se emplearon las siguientes ecuaciones: (40)

$$M_e = 3PL / 2bd^2$$

$$R_f = mL^3 / 4bd^3$$

Donde: L es la longitud del claro entre soportes, en mm  
P es la carga máxima en Kg  
b es el ancho de la muestra en mm  
d es el espesor de la muestra en mm  
m es la pendiente de la gráfica.

## 6.6 ANALISIS DE INFRAROJO

Una vez efectuado el ensayo mecánico, se procedió a preparar las muestras para el análisis infrarrojo. (41,42)

Dicha preparación se llevo a cabo mediante el raspado de la superficie del laminado y recogiendo el material que se desprende posteriormente el material separado fué tratado con xileno a 70°C hasta disolución del polietileno. La solución así formada fué filtrada en un filtro Millipore para la separación de los granos de arena. Finalmente la disolución filtrada fué colocada en vidrios

de reloj para la formación de la película.

El estudio se realizó en un aparato de análisis infrarrojo - Nicolet MK-S que tiene integrado un sistema de transformadas de Fourier.

Dado que el análisis de las pruebas mecánicas nos indican que después de las 300 horas los resultados tienden a ser asintóticos se tomo la determinación de obtener espectros del material irradiado hasta las 300 horas.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSION

### 7.1 CORRELACION DE LAS PROPIEDADES MECANICAS A LOS DIFERENTES TIEMPOS DE IRRADIACION UV.

En los siguientes párrafos se presentan, se analizan y se discuten las variaciones de las propiedades mecánicas a la flexión - (módulo elástico y resistencia a la flexión ), de los diversos laminados de PE reforzados con arenas en función de los tiempos de irradiación.

#### 7.1.1. MODULO ELASTICO

En la tabla 4, se presentan los valores del módulo elástico - determinados en los diferentes laminados antes y después de ser irradiados. Como se observa en esta tabla, el módulo elástico del laminado PE/ arena de mina tiene un valor mayor al de los otros laminados compuestos, esto se puede deber a una mayor adhesión -- entre las fases del polietileno y la arena de mina, Este punto actualmente se analiza. Mientras que el módulo elástico de los otros laminados compuestos resulta menor al del PE-testigo.

Muestra	0	50	100	200	300	400	500
	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas	Horas
PE-testi- go.	13568	13309	13812	14581	9064	5083	3134
PE- arena de mina	11250	12495	13194	14284	12875	11524	11701
PE- arena de mar	3633	6075	7294	8324	5953	6093	—
PE- arena de río	5707	9878	10797	11345	7316	4538	4952
PE- arena de mar - pigmen to rojo	3769	4536	4715	5350	3418	2064	—

Tabla 4. En la presente tabla se muestran los valores del módulo elástico ( $M_e$ ) en Kg / cm<sup>2</sup> a diferentes horas de irradiación UV.

La variación del módulo elástico de los laminados así como del Pe-testigo se observa de manera más clara en la gráfica de la Figura 18. En esta figura puede apreciarse que en todos los laminados hay un incremento inicial en el módulo elástico a la flexión, alcanzándose este máximo alrededor de las 200 horas de irradiación.

Es interesante notar que en el PE-testigo a partir de las 200 horas, el módulo elástico decae fuertemente con el tiempo de irradiación, mientras que en los laminados con arenas, el decremento es pequeño tendiendo a ser asintótico con el tiempo.

El incremento inicial del módulo elástico en los laminados se puede deber a la ramificación ó entrecruzamiento causado por la irradiación UV. En el caso de los laminados reforzados con arenas el aumento de la rigidez ( módulo elástico ), se debe a la formación de enlaces cruzados tal y como se observa en el análisis IR que se presenta posteriormente.

Con la finalidad de hacer más evidente estos resultados, en la Tabla 5 se muestran las variaciones del módulo elástico relativo ( MER ), en función del tiempo de irradiación UV. El MER se obtiene de la relación módulo elástico del material irradiado entre el módulo elástico del material no irradiado.

Para una apreciación más clara en la Figura 20 se gráfica el tiempo de irradiación contra el MER, observándose que la arena de mina, de río y de mar, provocan un incremento significativo del módulo elástico en los laminados irradiados con respecto al no irradiado, en los respectivos laminados. No así la arena de mar con pigmento rojo, que provoca un decaimiento en el módulo a la flexión. Este último comportamiento también se presenta en el Pe-testigo.

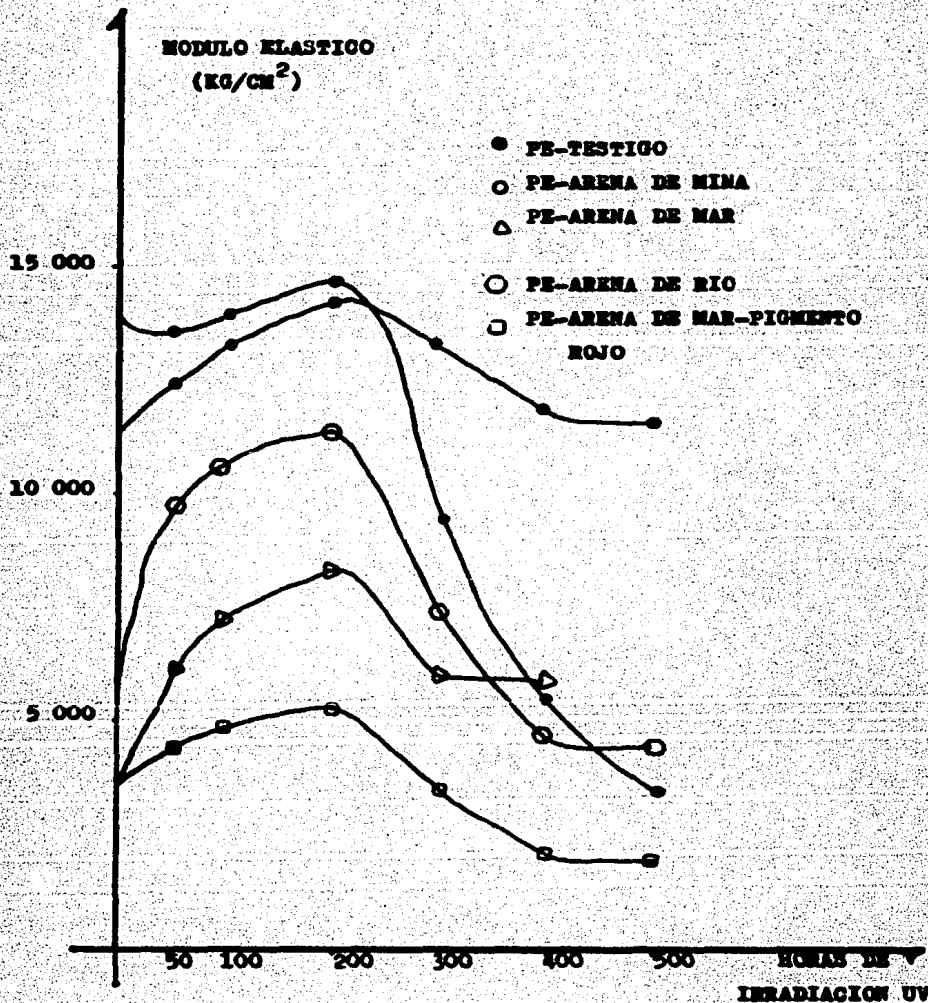


Figura 18. La gráfica muestra los valores del módulo elástico a la flexión en función del tiempo de irradiación UV para los diferentes laminados y el PE-testigo.

Muestras	0 Horas	50 Horas	100 Horas	200 Horas	300 Horas	400 Horas	500 Horas
PE-testigo	1	0.981	1.018	1.075	0.668	0.375	0.231
PE-arena de mina	1	1.11	1.173	1.27	1.144	1.024	1.040
PE-arena de mar	1	1.672	2.008	2.31	1.638	1.677	—
PE-arena de río	1	1.610	1.731	1.988	1.282	0.795	0.867
PE-arena de mar-pigmento rojo	1	1.204	1.251	1.42	0.907	0.547	—

Tabla 5. Valores del módulo elástico relativo (MER), de los diferentes laminados sometidos a diferentes tiempos de irradiación UV.

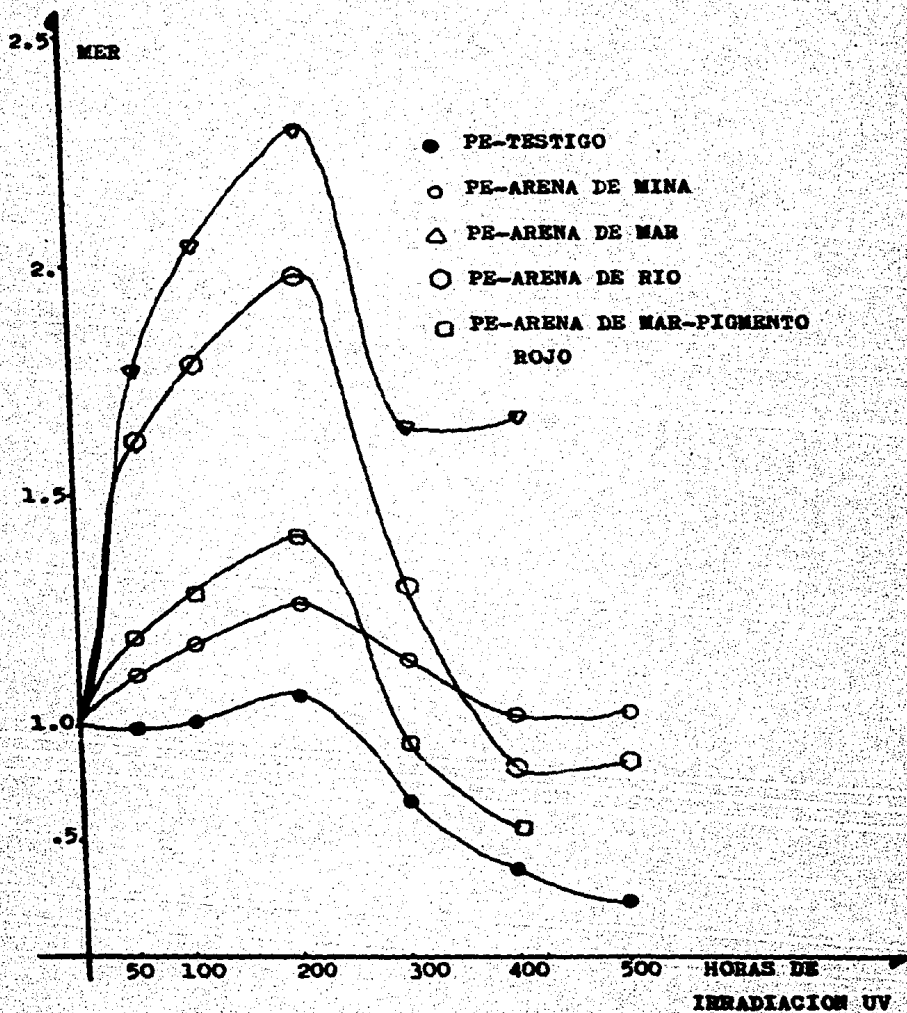


Figura 19. La gráfica muestra la variación del módulo elástico relativo en función del tiempo de irradiación para los diferentes laminados y el PE-testigo.



### 7.1.2. RESISTENCIA A LA FLEXION

En este caso la presencia de las cargas disminuye la resistencia a la flexión del laminado de manera importante, tal como se observa en la primera columna de la Tabla 6, en la que se presentan los valores de la resistencia a la flexión en función del tiempo de irradiación UV.

Nuestra	0 Hrs.	50 Hrs.	100 Hrs.	200 Hrs.	300 Hrs.	400 Hrs.	500 Hrs.
PE-testigo	133	141	161	133	129	115	114
PE-arena de arena	59	70	80	72	69	61	60
PE-arena de mar	51	61	71	68	62	58	60.3
PE-arena de río	44	51	58	57	55	49	48
PE/arena de mar-pigmento rojo	43	43	44	46	46	33	32

Tabla 6. Valores de la resistencia a la flexión ( $R_f$ ), en  $\text{Kg/cm}^2$  y su variación con las diferentes horas de irradiación UV, para los diferentes laminados.

Con la finalidad de efectuar un análisis más claro de la resistencia a la flexión, los valores de la Tabla 6 se muestran en la Figura 20; Es claro observar que los valores del PE-testigo - están por arriba de todos los laminados reforzados.

De los laminados compuestos el que contiene arena de mina es el que menos disminuye su resistencia a la flexión, mientras que el que contiene arena de mar-pigmento rojo, es el que más disminuye la  $R_f$  y por lo tanto el de menor resistencia mecánica.

Al igual que en el caso anterior la resistencia a la flexión se ve incrementada con el tiempo de irradiación hasta alcanzar un valor máximo para posteriormente disminuir a medida que aumenta el tiempo de irradiación.

Los valores más altos de la resistencia a la flexión, en el laminado PE-arena de mina, pueden deberse a la buena adhesión entre el polímero y la arena, mientras que en los otros laminados - la adhesión es menor convirtiendo al material en frágil como se - observe en el laminado PE-arena de mar-pigmento rojo.

Después de las 300 horas de irradiación UV, la resistencia a la flexión en los laminados reforzados prácticamente no disminuye más, tendiendo a un comportamiento asintótico; mientras que en el laminado testigo la resistencia a la flexión continua decayendo - con el tiempo de irradiación UV.

Resulta importante también el hecho que en el laminado PE-arena de mina la resistencia a la flexión a las 500 horas es superior al valor exhibido antes de ser irradiado en un 5 %.

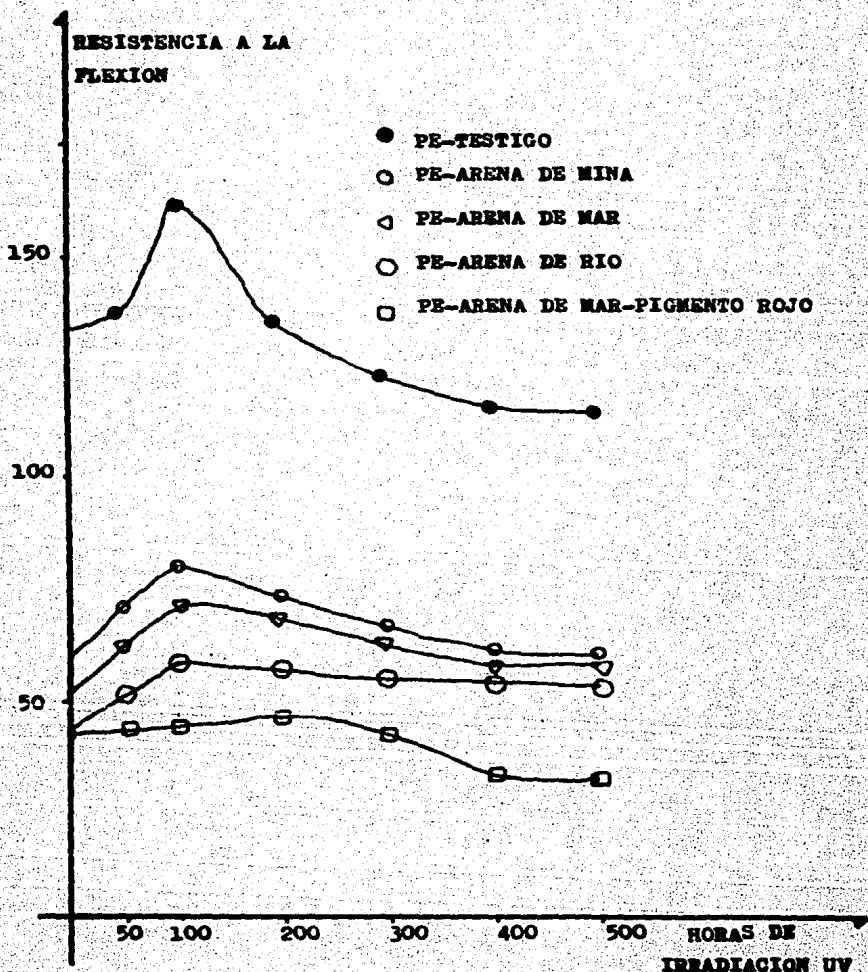


Figura 20. La gráfica muestra la resistencia a la flexión en función de las horas de irradiación UV para los diferentes laminados.

Conviene al igual que en el caso del módulo elástico analizar la variación de la resistencia a la flexión del laminado irradiado sobre la del no irradiado contra el tiempo de irradiación.

En la tabla 7 se muestran estos valores de la resistencia a la flexión relativa en función del tiempo de irradiación UV.

Muestra	0 Hrs.	50 Hrs.	100 Hrs.	200 Hrs.	300 Hrs.	400 Hrs.	500 Hrs.
PE-testigo	1	1.06	1.21	1.00	0.97	0.86	.875
PE-arena de mina	1	1.18	1.36	1.22	1.17	1.03	1.08
PE-arena de mar	1	1.20	1.33	1.27	0.98	1.14	1.18
PE-arena de río	1	1.16	1.13	1.30	1.25	1.14	1.09
PE-arena de mar pigmento rojo	1	1.0	1.02	0.88	1.07	0.77	0.74

Tabla 7. Cambio relativo de la resistencia a la flexión en función del tiempo

Los valores de la Tabla 7, se presentan en la Figura 21 en términos de (RFR), definida como: resistencia a la flexión del mat. irradiado/ resistencia a la flexión del material no irradiado.

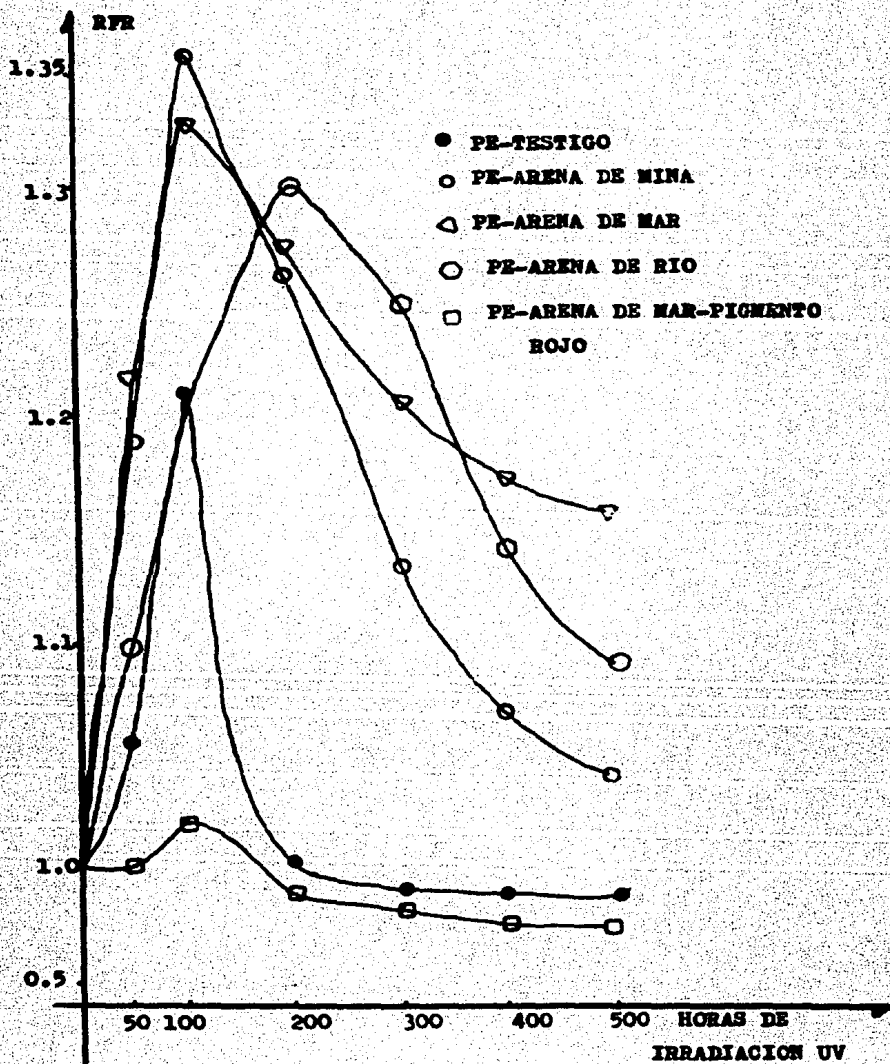


Figura 21. Variación de la resistencia a la flexión relativa frente al tiempo de irradiación UV de los diferentes laminados \_ 68 \_

En esta figura puede observarse que el valor máximo de la EFR en el laminado PE-arena de mina se alcanza a las 200 horas, mientras que en los otros laminados reforzados como en el PE-testigo dicho valor se alcanza a las 100 horas.

La resistencia a la flexión relativa ( EFR ), de los laminados reforzados tanto con arena de mar, río, mar-arcilla roja y Pe-testigo decaen rápidamente en el intervalo de las 200 a 400 horas - mientras que la EFR no decae por debajo de la unidad dentro del - intervalo de irradiación máximo de 500 horas, para el laminado de PE-arena de mina.

## 7.2 ANALISIS DE INFRAROJO

A continuación se presentan los resultados del análisis de infrarrojo realizado sobre el PE de cada laminado después de ser estos irradiados durante diferentes intervalos de tiempo. En este estudio solamente se consideran 3 grupos funcionales que corresponden a 3 zonas del espectro de infrarrojo que son las más características para relacionarlas con las variaciones de las propiedades mecánicas de los laminados expuestos a la radiación UV. No se toma en consideración para este trabajo los picos que corresponden a dobles enlaces.

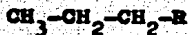
Para efectuar el análisis se toma la relación de áreas entre los picos del espectro infrarrojo correspondientes a los grupos:

$-(\text{CH}_2)_n-$  alifáticos,  $-(\text{CH}_2)-$  metílicos y  $-(\text{CH}_2)_n-$  cuando  $n$  es mayor a 2.

Estos grupos funcionales en la cadena del PEED se identifican de la siguiente manera:



En donde  $-(\text{CH}_2)-$  es un grupo alifático en la cadena polimérica unido a grupos  $-\text{CH}_2\text{-R}$ . En el espectro de IR corresponden a picos comprendidos entre los 2850 y 2900  $\text{cm}^{-1}$ .



En donde  $-(\text{CH}_2)-$  es un grupo metileno unido a un grupo  $\text{CH}_3-$  y  $-\text{CH}_2\text{-R}$  en la cadena polimérica. En el espectro de IR corresponden a picos comprendidos entre los 860 y 880  $\text{cm}^{-1}$ .



El grupo  $-(\text{CH}_2)_n-$  si  $n$  es mayor a 2, es un grupo funcional unido a  $\text{R-CH}_2-$  por ambos extremos. En el espectro de IR corresponden a picos comprendidos entre 710 y 720  $\text{cm}^{-1}$ .

La relación entre las áreas de dichos picos permiten realizar un análisis cuantitativo relativo. Este método no permite obtener valores absolutos ya que para esto es necesario tener una curva maestra y controlar de manera muy precisa el espesor de la película del polímero que se analiza.

En la gráfica de la Figura 22, se presentan a manera de ejemplo los espectros de infrarrojo obtenidos, señalándose las áreas que posteriormente se relacionan para analizar los cambios estructurales que sufre el PE al ser irradiados con UV en presencia de diferentes cargas minerales. En esta figura el área  $A_1$  corresponde al grupo funcional  $-(CH_2)-$  alifático,  $A_2$  al grupo  $-(CH_2)-$  metileno y  $A_3$  al grupo  $-(CH_2)_n$  donde n es mayor a 2.

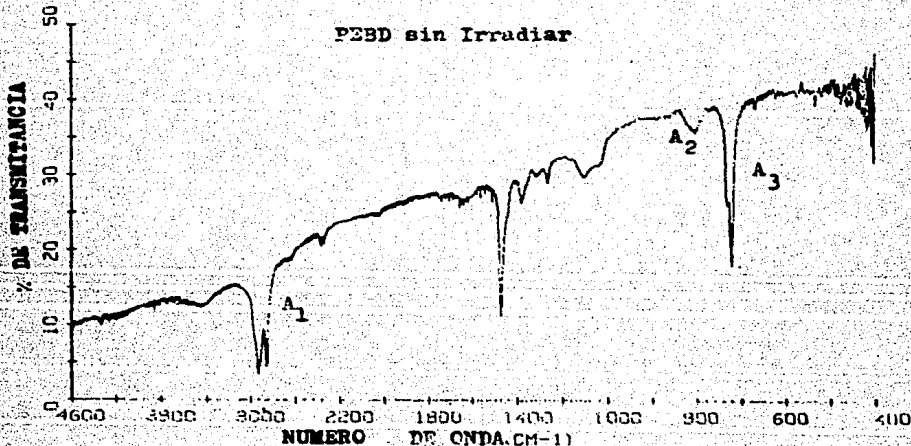


Figura 22. Espectro IR en donde se señalan las áreas  $A_1$ ,  $A_2$  y  $A_3$  que corresponden a los picos para el PEBD de los grupos funcionales  $-(CH_2)-$  alifático,  $-(CH_2)-$  metileno y el grupo  $-(CH_2)_n$  cuando es n mayor a 2 respectivamente.



En la Figura 23 se presenta la variación de la relación de áreas  $A_1 / A_2$  respecto a las horas de irradiación UV. Existe un comportamiento similar de las curvas trazadas correspondientes a los laminados: PE-arena de mina, PE-arena de mar y PE-arena de río; las cuales decaen hasta un mínimo (alrededor de las 100 horas), para posteriormente iniciar un incremento en el valor de la relación de los grupos funcionales considerados.

Como se puede observar en la curva correspondiente al PE-arena de mar, se presenta el mayor decremento de la relación  $A_1 / A_2$ .

En el laminado PE-arena de mina se observa un comportamiento complejo mostrándose un incremento inicial de la relación  $A_1 / A_2$  - para decaer después a un mínimo correspondiente a las 100 horas e incrementarse posteriormente hasta un 233% a las 200 horas y volver a decaer a las 300 horas.

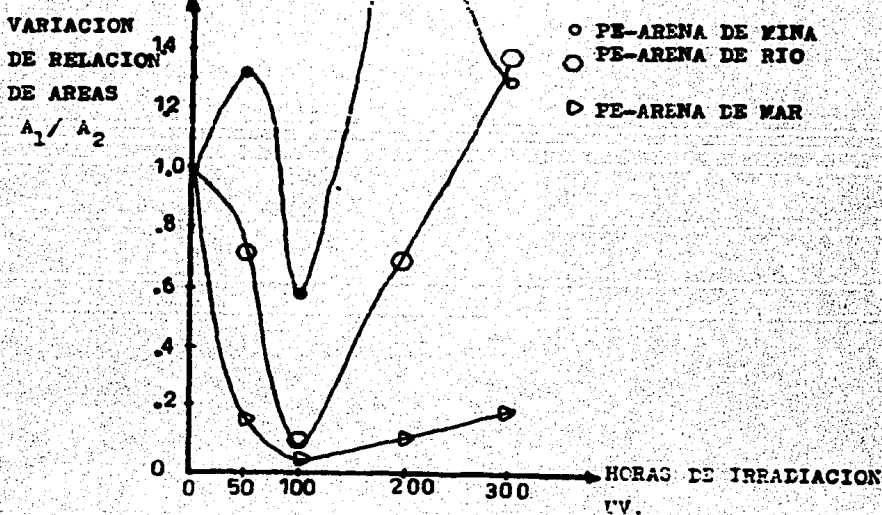
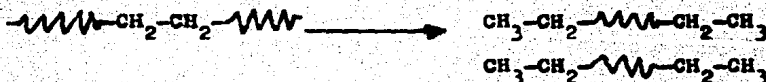


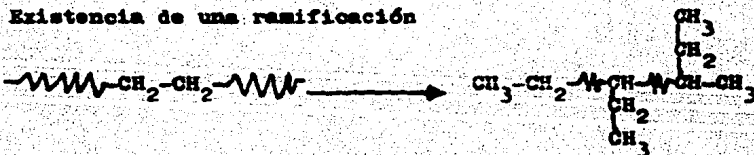
Figura 23. Variación de la relación de áreas  $A_1 / A_2$  con respecto a las horas de irradiación UV.

Siendo  $A_1$  el área del grupo funcional  $-(CH_2)-$  alifático,  $A_2$  el grupo  $-(CH_2)-$  metileno, cuando en una muestra hay pocos grupos  $-(CH_2)-$  metileno, el cociente  $A_1/A_2$  sube, pero si el cociente aumenta entonces implica que los grupos  $-(CH_2)-$  alifáticos aumentan; Por ejemplo antes de las 100 horas de irradiación (excepto para la arena de mina), hay un incremento de  $A_2$  ó sea de grupos  $-(CH_2)-$  metileno, hecho observable porque el cociente de la relación  $A_1/A_2$  disminuye. Este acontecimiento se puede explicar mediante los siguientes esquemas de reacción.

a).- degradación de las cadenas



b).- Existencia de una ramificación

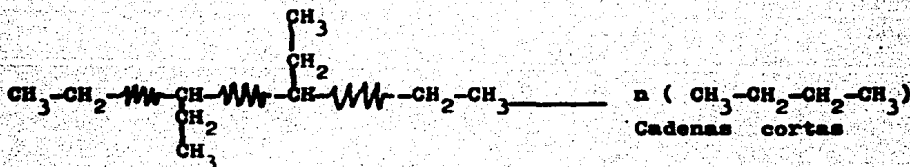


De acuerdo a lo anterior hay dos razones por las cuales aumenta dicho grupo funcional. Para determinar cuál de las dos posibilidades ocurre recurrimos a las pruebas mecánicas y observamos por un lado que la resistencia a la flexión  $R_f$  aumenta en este intervalo ( como se observa en la gráfica de la Figura 20 ), no se puede pensar en una degradación del polímero, se concluye entonces -

que en las primeras 100 horas de irradiación UV hay una ramificación.

Pasando las 100 horas de irradiación UV observamos en la gráfica de la Figura 23 que el cociente  $A_1/A_2$  aumenta y esto solo es posible si  $A_2$  disminuye ó bien si  $A_1$  aumenta. Observando la gráfica de la Figura 20 en donde los valores de la resistencia a la flexión  $R_2$  tienden a disminuir y considerando que el laminado ya ha sufrido ramificaciones, se concluye que después de las 100 horas de irradiación UV el polímero se degrada.

Se propone el siguiente esquema de reacción:



Por otro lado en la Figura 24 se muestra la variación de la relación de áreas  $A_1/A_3$  respecto a las horas de irradiación UV, observándose que también en el laminado PE-arena de mar se tiene el mayor decremento a 100 horas. Al igual que en la figura anterior el laminado PE-arena de mina presenta un comportamiento complejo y diferente a las otras muestras.

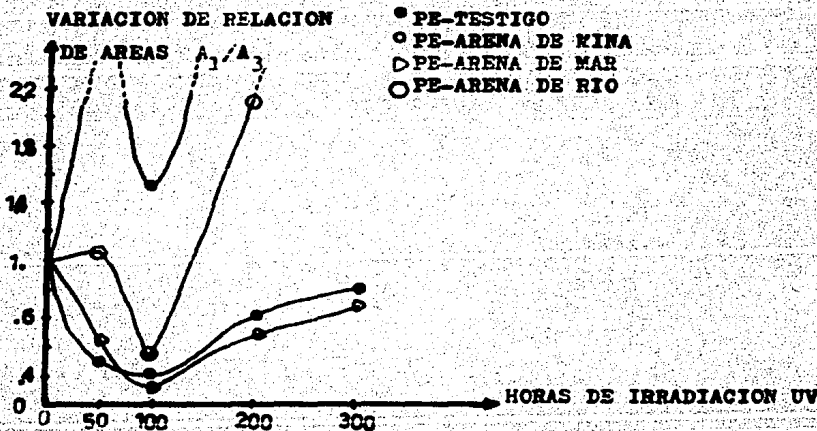
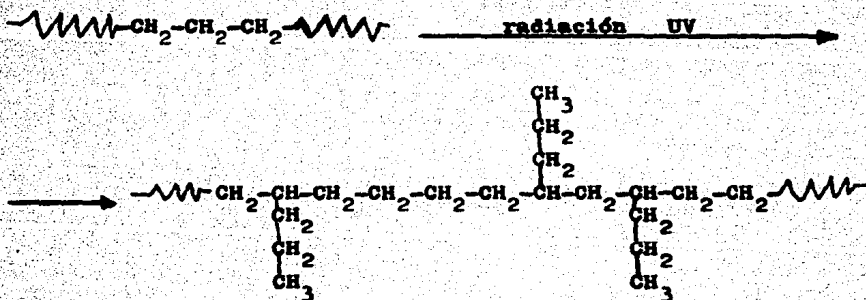


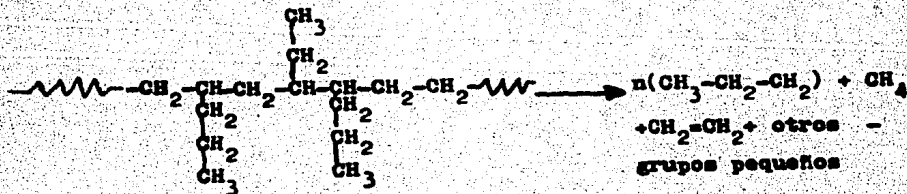
Figura 24. Variación de la relación de áreas  $A_1/A_3$  con respecto a las horas de irradiación UV.

Analizando la relación  $A_1/A_3$  ( gráfica de la Figura 24 ), en donde  $A_1$  es el grupo  $-(CH_2)-$  alifático y  $A_3$  es el grupo  $-(CH_2)_n-$  donde  $n$  es mayor a 2, es observable que antes de las 100 horas de irradiación UV el cociente  $A_1/A_3$  disminuye lo cuál se logra si  $A_3$  aumenta es decir si los grupos  $-(CH_2)_n-$  donde  $n$  es mayor a 2 aumentan ó bien si  $A_1$  ó sea los grupos  $-(CH_2)-$  alifáticos disminuyen. Para determinar lo que ocurre nos apoyamos en la

gráfica de la Figura 20 que nos muestra un aumento en las propiedades mecánicas hasta alcanzar un máximo en las 100 horas, ello nos lleva a pensar que no puede ser una degradación de la cadena polimérica y concluimos que solo es posible una ramificación ó entrecruzamiento de la cadena polimérica, tal como se muestra esquemáticamente a continuación.



Después de las 100 horas el cociente  $A_1/A_3$  aumenta lo mismo que las propiedades mecánicas de  $R_x$ , lo cual solo es posible si  $A_3$  disminuye ó sea que la cadena ramificada ó entrecruzada de PEBD sufre una degradación obteniéndose cadenas pequeñas para las cuales la existencia de los grupos  $-(\text{CH}_2)_n-$  donde  $n$  es mayor a 2, es difícil. El siguiente esquema ilustra esta degradación.



### 7.3 ANALISIS GLOBAL DE RESULTADOS

De los resultados mecánicos se observa que existe un incremento inicial del módulo elástico y resistencia a la flexión en todos los laminados, lo cual con el análisis IR realizado se infiere el entrecruzamiento de la matriz polimérica.

El posterior decaimiento de dichas propiedades explica la degradación de la matriz polimérica lo cual se corrobora en el análisis de IR.

Existen sin embargo grandes diferencias en la rapidez con que estos dos fenómenos ( entrecruzamiento y degradación ), se realizan en los diferentes laminados.

En el caso del PE-testigo existe un incremento gradual inicial de las propiedades mecánicas debido al entrecruzamiento generado por la radiación UV . Posteriormente sufre un rápido decaimiento de las propiedades mecánicas, esto debido a un rápido proceso de degradación ( rompimiento de cadenas ), de hecho físicamente las probetas irradiadas por más de 300 horas muestran un color amarillento y abrilantamiento de su superficie.

Por otro lado en los laminados reforzados con la arena de mina el incremento de las propiedades mecánicas es pequeño lo cual indica un entrecruzamiento lento ( que se corrobora con el análisis de IR ), en estos laminados el decaimiento de las propiedades es muy lenta y pequeña, lo cual hace suponer que el proceso de degradación es mínimo, sin embargo hay que hacer notar que este mate--

rial es el de comportamiento más frágil quizás debido a que solo sufre un proceso de entrecruzamiento.

En el caso de los laminados con arena de mar, resulta muy interesante el rápido y gran incremento inicial de las propiedades mecánicas ( módulo elástico ), lo cual indica un rápido proceso de entrecruzamiento. Sin embargo el decaimiento de las propiedades también es muy rápido, lo que infiere un rápido proceso de degradación.

Respecto a los laminados con arena de río el comportamiento es muy similar a los laminados con arena de mar, aunque en proporción menor.

## 8. CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos en este trabajo se hace evidente la importancia de seleccionar la carga que lleva la matriz polimérica; en este caso la arena mineral, cualquiera que sea por sus características tiende a minimizar el costo del producto.

Es importante señalar que la carga mineral por sus propiedades físicas como color, geometría, densidad, porosidad, etc. van a comportarse de diferente manera ya sea mejorando ó reduciendo las propiedades mecánicas del laminado.

Los resultados obtenidos, inducen a proponer un modelo físico del proceso fotodegradativo causado por la radiación UV en los laminados PEBD-carga, el cual está representado en la Figura 24 y está basado en la suposición de que cada tipo de carga tiene una capacidad específica de absorción y reflexión. Basado en esta suposición la degradación causada en la matriz del polietileno por radiación incidente se ve incrementada por la radiación reflejada de las partículas de arena y que incide en la misma matriz.

En un principio la arena de mar, dado su color blanco refleja una mayor cantidad de radiación que las otras arenas y puesto que la radiación incidente provoca inicialmente un entrecruzamiento y ramificación y posteriormente la degradación efecto que se repite al reflejarse la radiación UV, siendo quizás esto, la causa de exhibir un efecto negativo en el reforzamiento fotodegradativo del polietileno.

De los datos experimentales y del análisis de los mismos resulta conveniente y recomendable el emplear cargas minerales de color obscuro a fin de mejorar la  $R_f$  del polietileno, ya que este tipo de cargas refleja una menor cantidad de radiación que las



cargas de color claro y consecuentemente presentan una mayor absorción de radiación que por lo general es irradiada posteriormente por el material en forma de luz infrarroja que no causa una fotodegradación importante en el polímero.

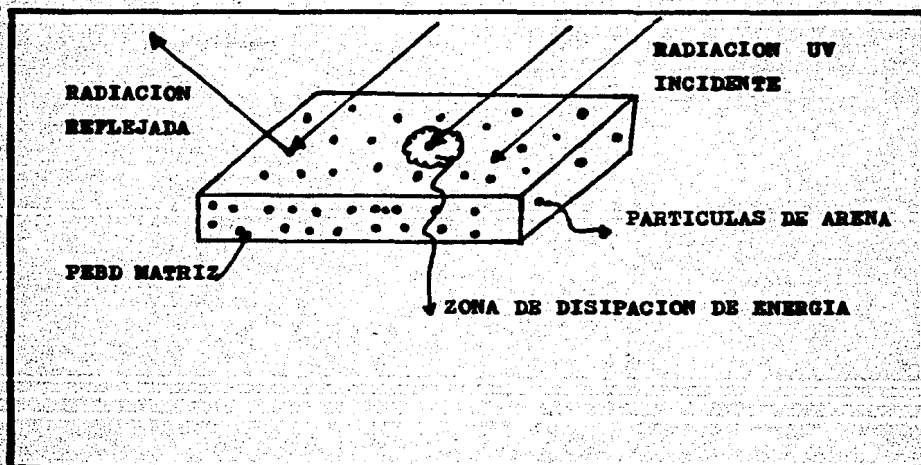


Figura 25. Esquema del modelo físico que representa el proceso fotodegradativo en los laminados PEBD cargas minerales.

Desde el punto de vista analizado anteriormente es recomendable usar arenas minerales claras como lo es la arena de mar, para laminados compuestos destinados a interiores, mientras que para la

minados destinados a exteriores se pueden usar cargas oscuras - como la arena de mina y la arena de río.

Estos resultados obtenidos son concordantes con los observados en los laminados a base de PVC reforzados con este tipo de cargas y expuestos a la radiación UV. ( 46 )

Como se demostro en este estudio el mecanismo fotodegradativo propuesto nos da idea del comportamiento del polímero expuesto a las diferentes horas de irradiación ultravioleta, excepto la arena de mina la que por sus características como lo es la menor densidad, composición, mínima porosidad ó porosidad más pequeña que en las otras, principalmente su color gris-azul carente de brillo metálico le van a dar al PEBD un comportamiento complejo, ya que como se observa en la Figura 23 alrededor de las 200 horas los valores de  $A_1/A_2$  no son los esperados, lo mismo ocurre en la Figura 24 alrededor de las 50 horas, lo que impide seguir su comportamiento químico, se sugiere un estudio a fondo de este comportamiento. Podemos estar seguros que el pigmento rojo acelera la degradación del polímero reduciendo drásticamente sus propiedades mecánicas.

Cualquiera que sea la carga mineral por si sola después de las 100 horas de irradiación no podra evitar la degradación del polímero, probablemente agudizándose después de las 500 horas de irradiación UV.

Esta investigación tiene aún una amplia aplicación en el área de los plásticos reforzados, ya que estos trabajos se hacen indig pensables en el desarrollo tecnológico de México.

APENDICE A

PROCESO DE POLIMERIZACION DEL PE.

El proceso puede describirse con las siguientes ecuaciones: (32)

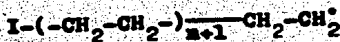
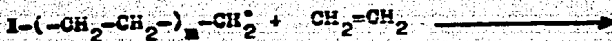
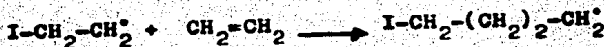
1.- Descomposición del iniciador



2.- Iniciación de la reacción



3.- Propagación

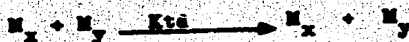


4.- Terminación de la polimerización, esta puede ser de dos formas:

4.a).- Terminación por combinación



4.b).- Terminación por desproporción



Donde I, es el iniciador que se descompone en radicales libres ( ee. 1 ), este radical libre reacciona con el etileno para dar inicie a la polimerización ( ee. 2 ), y después se suscita la prepropagación de la reacción ( ee. 3 ),  $M_x$  y  $M_y$  son cadenas que tienen un -electrón libre dispuesto a seguir reaccionando, y que dependen del tipo de reacción. La terminación puede ser por combinación ó por desproporción.

El proceso de polimerización se realiza a nivel industrial en forma intermitente, en un reactor de paredes gruesas con agitador central de aspas alternas al que se alimenta el catalizador disuelto en benceno y a una presión de 20 000 Lb/in<sup>2</sup> (1360.54 atm.), efectuándose la reacción en dicho estado, entre el benceno inicial y el etileno licuado, a una temperatura de 373 °K. Al cabo de 5 horas el polietileno queda disuelto en el benceno. La descompresión se efectúa en un tanque flash, donde queda la solución bencénica del PEBD y el exceso de etileno que se ha reaccionado pasa a un recuperador del mismo, donde se recircula de nuevo al reactor autoclava, en tanto que, la solución del polímero en el benceno se lleva a una torre de destilación fraccionada, en donde parte de los vapores de benceno quedan condensados en los platos superiores de la misma y el excedente se condensa para enfriarse en cambiadores de calor en serie, para finalmente, recuperarse la totalidad del solvente de benceno, en otro tanque del cual se recircula nuevamente al reaccionar con el catalizador  $BF_3$ . En los platos inferiores de la torre quedan los grumos de polietileno, que se moldean en granules mediante un proceso de peletización. ( 43,44)

**EL POLIETILENO EN MEXICO**

**A.- CARACTERISTICAS GENERALES**

A nivel mundial, la producción de plásticos ha crecido enormemente, siendo en 1900 alrededor de 20 000 tons., en 1929 de 85 000 tons. en 1955 de 2870000 tons., en 1980 alcanza 58 728 000 tons. en 1995 se estima un crecimiento de 128.3 millones de toneladas, cantidad calculada en base al crecimiento anual de la producción.

El PE junto con otros termoplásticos como PVC, poliestireno, polipropileno, son de mayor demanda y producción.

El PRED es la resina de mayor demanda en el mercado nacional, lo demuestra el consumo en el mercado de las resinas sintéticas, por ejemplo en 1982 represente el 28.47 %, mientras que en 1983 fue de 28.31 % .

La falta de capacidad instalada ha hecho que las importaciones hayan aumentado y sean una parte muy importante del consumo interno bruto.

**B.- MERCADO**

**B.1.- CAPACIDAD PRODUCTIVA**

La capacidad instalada paso de 22 000 tons/año en 1970 a 73 000 tons/año, en 1971; a 99 000 tons/año en 1973.

En los dos casos el aumento de capacidad fue resultado de ampliaciones en las plantas existentes. En enero de 1984 arranca la primera etapa de tres, en la planta de la Cangregera Ver. con capacidad de 80 000 tons.- anuales.

### B.2.- PRODUCCION

La producción de PEBD pasó de 25 712 tons. en 1970 a 91 243 tons. en 1981, su incremento fue del 12.2 % anual, la producción de PENEX, para 1982 llegó a 93 344 tons.; en 1983 de 88 299 tons. creciendo en el primer año un 25 % y en el segundo disminuyendo en un 5 %. en 1984 la producción fue de 133 520 tons. .

### B.3.- USOS

La distribución del mercado en 1983, según sus usos es la siguiente:

PRODUCTO	%
Películas	83.6
Artículos para el hogar	6.0
Tuberías	4.6
Envases(alimentos y far macéuticos)	4.5
Otros	0.5
Bolsas	0.4
Cables y mangueras	0.4
	<u>100.0</u>

La alta producción de películas de PE es explicada por la sustitución del papel para bolsas y envolturas -- pues hay escases en México y se debe importar gran cantidad de pulpa cada año, a alto costo.

#### B.4.- COMERCIO EXTERIOR

Las importaciones crecerán a una tasa del 19.13 % entre 1970 y 1981, pasando de 25 537 tons. a 175 161 - tons. para 1982 fuerán 154 753 tons., y en 1983 llegarán solo a 147 015 tons., las importaciones son fundamentalmente de E.U.A. por las siguientes empresas: Gulf Oil, Cities Services, Unión Carbide, Exxon y Dow Chemical.

PEMEX, es el encargado de importar el PEBD dada la escasez. La excepción fue en 1973 en que se exportó el 11% de la producción total, 9 596 tons.; debido a la entrada en producción de 2 ampliaciones importantes para 1987 se pronostica que no se exportará nada.

#### B.5.- CONSUMO APARENTE

Creció a una tasa del 16.16% anual de 51 249 tons. en 1970 a 26.6 % en 1981. Se estima para 1982 un consumo aparente de 235 000 tons. , cayendo un 12 % respecto al año anterior.

Se debe destacar que hasta 1979 las importaciones eran menores a la producción nacional. En 1980 y 1981 significarán en cambio un 51 % y 65 % respectivamente del consumo aparente, debido a la falta de aumento en la capacidad instalada.

En 1982 el Consumo aparente fue de 248 097 tons. y de 235 309 tons., para 1983, lo que representa una disminución. en 1984 el consumo aparente fue de 228 668 tons.

### C.- PRODUCTORES

PEMEX, es el único productor en México, así como el principal importador. Actualmente están en funcionamiento al 31 de diciembre de 1984 las siguientes plantas: Peza Rica con una producción de 100 000 tons/año, Reynosa Tamps. con una producción de 18 000 tons/año, Peza Rica Ver., con una producción de 51 000 tons/año y la primera etapa de la planta de la Cangregera Ver. con una producción de 80 000 Tons/anuales.

### D.- CONSUMIDORES

Esta resina es usada por un gran número de empresas, en 1984 tuvo una participación del 28.4 % del total de las resinas sintéticas, el PEAD del 12.8 % del total.

### E.- PERSPECTIVAS

Su futuro dependerá, por el lado de la demanda del desarme de la fabricación de películas para empaque, que como ya vimos es su principal mercado, se cree que en los otros mercados enfrentará la competencia del PEAD.

Por otro lado, la disponibilidad de los polietilenos estará en función de la expansión de las capacidades de las plantas de Peza Rica Ver., Reynosa y las ampliaciones de la Cangregera Ver. esta última tiene tres reactores de 80 000 Tons. cada uno, el primer reactor ya funciona.

En cuanto a la producción del PE lineal, se considera poco probable que este se incorpore al mercado, ya que sería muy costoso.

La capacidad para 1986 es de 339 000 Tons/año. con una producción de 297 000 tons. que será suficiente para satisfacer el consumo nacional, sin necesidad de importación.



F.- La siguiente tabla nos da idea general del Polietileno de Baja Densidad en el mercado. <sup>(45)</sup>

**POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD**  
**CAPACIDAD PRODUCTIVA .**

Años 1970- 1984. estimado en 1984 y pronostico a 1987.

TABLA No. 7

AÑO	PRODUCCION	IMPORTACION	EXPORTACION	CONSUMO APA- RENTE.	% DE VAR.
70	25 712	25 537	-	51 249	-
71	35 603	20 747	-	56 350	10
72	65 245	10 370	-	75 615	34
73	86 716	3 500	9 596	80 620	7
74	89 256	16 224	-	105 382	31
75	99 286	5 936	-	105 223	0
76	93 705	14 091	-	107 796	2
77	95 043	62 105	-	136 306	26
78	96 411	76 347	-	158 511	16
79	95 646	143 045	-	171 993	9
80	91 424	175 161	-	234 469	36
81	91 243	149 900	-	266 404	14
82	93 344	154 753	-	248 097	-7
83	88 294	147 015	-	235 309	-5
84	133 520	95 148	-	228 668	+ 15.2
87	297 000	-	-	297 000	-

(p): pronosticado.

## APENDICE C

Las arenas son por lo general minerales de composiciones químicas muy diversas, que corresponden desde el punto de vista geológico a los llamados sedimentos clásticos ( rotos ), es decir, - las arenas son los minerales fragmentados cuyos diámetros de partícula están dentro del rango de 0.063 a 2 mm .(47)

De hecho, para los fines de este trabajo, ha continuación se presenta una breve descripción de los minerales que constituyen a las arenas.

Los minerales son materiales de composición química definida y de estructura cristalina determinada, que a veces se presentan en formas geométricas más ó menos regulares. De aquí que la clasificación de los minerales que a continuación se presentan este basada en la composición química y la estructura cristalina.

### A. CLASIFICACION DE LOS MINERALES

En base a lo señalado anteriormente los minerales se pueden clasificar en base a su composición química en nueve clases una de ellas agrupa subclases y grupos que estan en función de la estructura cristalina. En la Tabla siguiente se muestra esta clasificación. (48)

TABLA 9.  
CLASIFICACION DE LOS MINERALES

CLASE	SUBCLASE	GRUPOS	SISTEMAS DE CRISTALIZACION
Elementos	metales	Au, Ag, Cu	Red cubica centrada en las caras.
	No metales	azufre carbono	rombica el gráfíto tiene cristalización hexagonal y el diádmante es una

CLASE	SUBCLASE	GRUPOS	SISTEMAS DE CRISTALIZACION
	No Metales	Carbono	mezcla de formas cúbicas.
<b>Sulfuros</b>		Argentita- Calcosina Niquelina Sinabrio galena Platas rojas rejar- oropimente Antimonita	Cúbicos y tetragonales redes hexagonales romboédrica cúbica hexagonal Monoclínico rombico
<b>Sales haloideas</b>		Sal gema Carnalita Fluorita Criolita Atacamita	cúbica Hexagonal Cúbica Cúbica Rombica
<b>Oxidos</b>		Espinel- Magnetita Coridon Rutilo	Cúbico Hexagonal Tetragonal
<b>Oxisales</b>	Boratos Nitratos Carbonatos  Sulfatos hidratados  Sulfatos Anhidros	----- ----- Calcita- Aragonita Carbonatos Basicos  Vitriolos Yeso  Anhídrita Baritina	Monoclínico Rombicos y hexagonal Hexagonal Monoclínico Rombicos Monoclínicos Rombicos Rombicos

CLASE	SUBCLASE	GRUPOS	SISTEMAS DE CRISTALIZACION
	Cromatos Molibdatos y Wolframatos	----- Wolframita Schelita	Monoclínico Monoclínico Tetragonal
Fosfatos Arseniatos y Vanadatos	Minerales anhidros  Minerales Hidratados	Monacita Apatito  Vivianita	Monoclínico Hexagonal  Monoclínicos
Silicatos	Tectosilicatos (Ortosas) Plagioclasa)  Filosilicatos  Arcilla   Inosilicatos Sorosilicatos ó Ortosilicatos	Cuarzo Feldespa- tos Feldespa- tos Nefelina Leucita Sodalita Seolitas Capa Hexagonal micas Caolín Montmori- llonita illita Vermiculita Piroxenos Anfiboles Berilio Vesubiana	Hexagonal Monoclínicos Triclínicos Hexagonal Tetragonal Cubica Tetraedros Hexagonal Monoclínico Triclínico ----- Monoclínico ----- Monoclínicos y rombos Monoclínicos Hexagonales Tetragonal

CLASE	SUBCLASE	GRUPOS	SISTEMAS DE CRISTALIZACION
		Olivino Granates Alumino-Silicatos Topacio-Estarulita Sircón Titania Borosilicatos	Hexagonal Monoclinicos Tetragonal Rombico Tetragonal Monoclinico Triclinicos
Hidroxidos • Hidratos		Hidrargilita Diásporo Alumogel Limonita	Monoclinico Cubicos Cubicos Pseudomórficas
Minerales radiactivos		Uranita Torbenita y metatorbenita	----- Tetraedros y octaedros.

## B. PROPIEDADES FISICAS DE LOS MINERALES QUE FORMAN LAS ARENAS

Para identificar los minerales se estudian y valoran usualmente aquellas propiedades físicas fáciles de reconocer ó determinar. Otras propiedades para cuyo reconocimiento son necesarias operaciones más complicadas son utilizadas generalmente para hacer un estudio más profundo de los cristales que forman las arenas.

Las propiedades físicas se pueden estudiar en dos grupos:

- a).- Las que pueden ser determinadas sin emplear aparatos ó solo aquellos que comunmente se encuentran en los laboratorios elementales.
- b).- Las que no son determinadas en los ensayos elementales o de rutina pero que tienen importancia para el conocimiento de la formación de los minerales.

**Grupo a).**- El orden en que aparecen señaladas las propiedades no significa su importancia relativa, pues es más bien el orden en que deben ser observadas y valoradas en el proceso de identificación de un mineral constitutivo de las arenas.

**Color:** Al determinar el color de los minerales hay que tener en cuenta varios factores: la clase de luz empleada, natural o artificial y si el mineral está seco o mojado, se recomienda el uso de un índice de colores normalizado.

**Brillo:** depende de factores tales como la transparencia, el poder reflector y la estructura de la capa superficial, el brillo puede ser metálico y no metálico existiendo en este último varios subgrupos.

**Pátina:** Es la delgada película superficial que se forma sobre algunos minerales como resultado de su exposición al aire y que le comunica un aspecto distinto del que se observa en las superficies de fractura recientes.

**Juego de colores:** Son los cambios de color de algunos minerales al ser examinados desde ángulos diferentes, debido a una elevada dispersión de la luz.

Cambiante: El cristal cambia a un aspecto sedoso debido a una estructura fibrosa.

Asterismo: En algunos cristales se observa una concentración de luz a modo de estrella, efecto que se irradia de un centro producido por una inclusión orientada en cristales gigantes.

Diafanidad: También llamada transparencia y que se expresa en términos de la relativa capacidad que tienen los minerales para dejar pasar la luz a su través, reconociéndose tres grados: opacidad, translucidez y transparencia.

Exfoliación: Es la propiedad que presentan algunos cristales de enderse según determinadas direcciones o planos.

Partición: Se diferencia de la exfoliación en que no se presenta en todos los cristales de un mismo mineral.

Fractura: Comprende todas las superficies de rotura que no sean planos de exfoliación o de partición y puede ser concoidea, astillosa, ganchuda, irregular, lisa y terrosa.

Elasticidad: Las propiedades elásticas de los minerales que cristalizan son muy diversas, reconociéndose los siguientes tipos: elástico, flexible, maleable, dúctil, sectil y frágil.

Dureza: La dureza es una propiedad muy importante para el reconocimiento de los minerales aunque su determinación dista de ser exacta, usándose para ello la escala de Mohs, que va del 1 al 10 siendo este último número para el diamante.

Peso específico: La diferencia de pesos específicos entre cristales de minerales diferentes pueden determinar diferencias en otras propiedades físicas.

Fusibilidad: es la facilidad con que funde un cristal.

**Sabor:** Entre ellos se distingue: ácido o agrio, alcalino, fresco y salino. Esta propiedad está limitada a un pequeño número de minerales y no es especialmente característica.

**Olor:** Solo algunos desprenden un olor característico al ser golpeados, molidos o calentados.

**Porosidad:** Esta propiedad tiene un valor muy limitado para el reconocimiento de los cristales, pero es útil en casos especiales ya que determina la capacidad para absorber agua.

**Tacto:** Entre esta propiedad destaca el que algunos minerales sean suaves, asperos, secos, etc.

Grupo b).--Las propiedades que a continuación se reseñan no son utilizadas, por lo general, en los ensayos corrientes, pero tienen importancia para estudios más avanzados.

**Conductividad eléctrica:** La mayoría de los cristales son, relativamente, malos conductores de la electricidad, pero los verdaderamente opacos constituyen generalmente una excepción a esta regla.

**Electricidad por frotamiento:** Son las cargas eléctricas generadas por frotamiento.

**Piroelectricidad:** Se llama así a la carga eléctrica que adquieren algunos cristales por efecto de cambios de temperatura. Es frecuente en minerales de baja simetría.

**Piezoelectricidad:** Es la carga eléctrica producida en un mineral por efecto de la presión. El cuarzo presenta esta propiedad.

**Calor de formación:** Es el calor desprendido o absorbido cuando se forma una nueva sustancia.

**Calor de cristalización:** Se llama así a la cantidad de calor que se desprende cuando una sustancia pasa del estado líquido al cristalino sin variación de temperatura.



Calor de inversión: Son muchos los cristales de minerales que pueden ser considerados como estables en un intervalo de temperatura y presión relativamente pequeño. Las variaciones que experimentan uno de estos dos factores, pueden ocasionar el paso a otras formas, acompañado de desprendimiento o absorción de calor.

Conductibilidad térmica: Es la capacidad para transmitir el calor que posee un cristal mineral; Experimentos realizados han demostrado que esta propiedad varía con la longitud de los ejes cristalográficos de los minerales siendo igual en todas las direcciones para los del sistema regular, pero teniendo distintos valores en los cristales de otros sistemas.

Dilatación térmica: La mayoría de los cristales se dilatan por efecto del calor, propiedad que varía por las mismas causas que la conductibilidad térmica.

Calor específico: Es la cantidad de calor expresada en calorías, necesaria para elevar en  $1^{\circ}\text{C}$ , la temperatura de un gramo del cristal.

#### C. CARACTERISTICAS DE LOS MINERALES COMPONENTES DE LAS ARENAS DEL PRESENTE ESTUDIO.

Cuarzo: Cristaliza en forma hexagonal y trigonal trapezoédrica los cristales son generalmente prismáticos, terminados por romboedros positivos y negativos. Se pueden presentar complejas modificaciones, así como cristales muy deformados. Gran parte del cuarzo se presenta en masa, granular e incluso fibroso. Pueden presentarse prácticamente todos los colores y muchas de las variedades abajo citadas se basan en esta propiedad. Los colores palidecen por la -

exposición a la luz o al calor, tienen un brillo vítreo, no presentan raya alguna, varían de transparentes a traslucidos, sin exfoliación, tienen fractura concoidea a irregular, desde el punto de vista elástico son cristales frágiles, en la escala de Mohs tienen una dureza de 7, su peso específico es de 2.65 y es infusible.

La composición de  $\text{SiO}_2$  es muy estable, pero son muy frecuentes las inclusiones de otros minerales, gases o líquidos, el cuarzo puede presentarse en grandes cristales o en criptocristalinas, fibrosa o granular existiendo bastantes colores en los cuarzos. (49)

Cristobalita: Presenta una cristalización tetragonal, generalmente se presenta en pequeños o diminutos cristales octaédricos o en masas esféricas, son incoloros o amarillos; pasa a negro por calentamiento, tiene un brillo vítreo, no presentan raya alguna, son translúcidos sin exfoliación, su fractura es concoidea a irregular, los cristales son frágiles con una dureza de 6-7 en la escala de Mohs, con un peso específico de 2.33 y son infusibles.

Compuestos de  $\text{SiO}_2$  y son metaestables por debajo de  $1470^\circ\text{C}$  y puede invertirse a tridimita. (49)

Feldespatos: Entre los minerales de la Sílice se encuentran los minerales de los Feldespatos que agrupan a los siguientes minerales: (49)

Ortosa	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Microclina	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Anortosa	$(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
Albita	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Anortita	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Esta es una clasificación esencialmente química, en general en cada mineral las propiedades físicas y morfológicas varían entre estrechos límites, los Feldespatos están compuestos mayoritariamente por microclina.

Microclina; Su cristalización es triclinica; pinooidal, los cristales son prismáticos y muy semejantes a los de ortosa. Las maclas son frecuentes, también se presentan en masas exfoliables y en granos irregulares. Los cristales pueden ser muy grandes.

Tienen un color verde, blanco, amarillo pálido y rojo, tienen un brillo vítreo sin raya alguna, varían de transparentes a translúcidos, su exfoliación es en dos direcciones a  $89^{\circ}30'$ , perfecta a buena, tienen una fractura concoidea a irregular, con elasticidad frágil, de dureza 6 en la escala de Mohs y peso específico de 2.5 a 2.6, funde difícilmente por los bordes en la llama del soplete.

Su composición es  $KAlSi_3O_8$ . Es raro que no contenga algo de albita. Pueden estar presentes otros elementos ó compuestos, especialmente anortita, se altera a sericita, albita y cuarzo. (49)

Anfiboles: El grupo de los anfiboles que pertenece a la clase de los metasilicatos tiene cuatro series isomorfas importantes. La serie de la antofilita es rómbica y la de la cummingtonita químicamente semejante, monoclinica. La serie tremolita-actinolita comprende desde el miembro magnesiano puro, la tremolita, hasta la actinolita, rica en hierro. La hornblenda varía mucho en su composición y más bien se considera como una serie de minerales que como un mineral definido, este es el mineral más común en el grupo de los anfiboles; algunas veces se le incluye en la serie rica en sodio de la arfvedsonita-glaucofana-riebeckita. A la vista de estas fórmulas de los minerales que figuran a continuación se comprende la gran variedad de sustituciones isomorfas.

Los silicatos de este grupo tienen una ordenación en doble cadena de tetraedros de silicio. El aluminio sustituye al silicio en algunos tetraedros  $SiO_4$ , en algunos casos y las dobles cadenas se enlazan entre sí por Ca, Mg o Fe. Una diferencia importante entre anfiboles y piroxenas es que aquéllas contienen una molécula de agua, que las hace hidratadas.

El grupo de los anfíboles agrupa a los siguientes minerales:

Antofilita	$(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$
Tremolita	$Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Actinolita	$Ca_2(Mg, Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
Hornblenda	$Ca_4Na_2(Mg, Fe)_8(Al, Fe, Ti)_6Si_{12}O_{44}(O, OH)_4$
Arfvedsonita	$Na_6Mg_8Al_2Si_{16}O_{44}(OH, F)_4$
Glaucofana	$Na_4Mg_6Al_4Si_{16}O_{44}(OH, F)_4$
Riebeckita	$Na_6Fe_6^{2+}Fe_4^{3+}Si_{16}O_{46}(OH)_2$

**Hornblenda:** Cristaliza en forma monoclinica; prismática, los cristales prismáticos son largos, generalmente con terminaciones pseudorromboédricas. También columnar, fibroso o granular. Tienen un color verde oscuro a negro con brillo vítreo a sedoso, tienen raya incolora a gris o verde muy palido con una transparencia translúcida a subtranslúcida, con exfoliación prismática, perfecta, a  $56^\circ$  y  $124^\circ$  tiene fractura irregular a astillosa, con elasticidad frágil, presentan una dureza en la escala de Mohs de 5-6 con un peso específico de 2.9-3.5 en cuanto a su fusibilidad se redondea en los bordes con facilidad con la llama del soplete.

Tiene una composición de  $Ca_4Na_2(Mg, Fe)_8(Al, Fe, Ti)_6Si_{12}O_{44}(O, OH)_4$  como lo indica la fórmula, la composición de la hornblenda está sujeta a variaciones considerables, se altera a clorita, epidota calcita y cuarzo. (49)

**Carbonatos:** Estos minerales son muy abundantes como formadores de rocas y se presentan en grandes cantidades en las llamadas calizas. La calcita y la Dolomita son los dos carbonatos más comunes los carbonatos se derivan también del agua de mar, a continuación se mencionan los principales minerales de este grupo y posterior-

mente se mencionan las principales características de la Calcita  
(49)  
y la Dolomita.

Calcita	$\text{CaCO}_3$	Witherita	$\text{BaCO}_3$
Dolomita	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Estroncianita	$\text{SrCO}_3$
Magnesita	$\text{MgCO}_3$	Cerusita	$\text{PbCO}_3$
Siderita	$\text{FeCO}_3$	Malaquita	$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$
Rodocrosita	$\text{MnCO}_3$	Azurita	$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$	Trona	$\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Aragonita	$\text{CaCO}_3$		

**Calcita:** Cristaliza en forma hexagonal escalenoédrica, formada por cristales prismáticos, escalenoédricos, romboédricos, tabulares o aciculares; con frecuencia maclados, También en masa, exfoliable oolítica, estalactítica, granular o terrosa. Tienen un color variable a causa de las sustituciones y las mezclas; casi todos los colores son posibles con un brillo vítreo a mate, presentan una raya blanca a incolora con una transparencia que va del transparente al opaco, tiene exfoliación romboédrica, perfecta con fractura concoidea pero raramente presente, tiene una elasticidad frágil y dureza en la escala de Mohs de 3, con peso específico de 2.7 con variaciones debidas a las sustituciones o a las impurezas, son infusibles y presentan fluorescencia en luz UV. efervecencia con ácidos diluidos.

su composición es de  $\text{CaCO}_3$  Existe una serie completa hasta la rodocrosita por sustitución del calcio por magnesio, se altera a otros minerales por su reactividad química. (49)

**Dolomita:** Cristaliza en forma hexagonal; romboédrica, los cristales generalmente con superficies curvas. También granular de grano grueso o fino, a veces exfoliable. Es el cristal incoloro, transparente a blanco cuando puro; cuando es impuro, gris, verde, amarillo,

pardo, rosa, rojo, o negro, su brillo va del vítreo a perlado no tienen raya alguna son transparentes y translúcidos, su exfoliación es romboédrica perfecta con una fractura subconcoidea de elasticidad frágil, dureza en la escala de Mohs de 3,5, peso específico de 2.85, pero varía por sustituciones o mezclas, es infusible.

Su composición es de  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . El magnesio puede ser substituido por Fe, Mn, Co, Pb y Zn, se altera a calcita, cuarzo, limonita, pirita y siderita. (49)

**Aragonita:** Cristaliza en forma rómbica; bipiramidal, los cristales van de aciculares a prismáticos; generalmente maclados dando formas pseudo hexagonales. También columnar, globular, reniforme, fibroso o en costras. es incoloro, blanco, gris, amarillo, azul, verde, violeta o rojo con brillo vítreo a resinoso de raya blanca a incolora. De transparente a translúcida. Exfoliación, tres direcciones imperfectas. Con fractura subconcoidea, de elasticidad frágil, con una dureza en la escala de Mohs de 3.5-4, de peso específico 2.9 infusibles. (49)

Su composición es de  $\text{CaCO}_3$ , el Sr y Pb pueden sustituir al Ca se puede invertir a calcita a  $400^\circ\text{C}$  y a bajas temperaturas en presencia de agua.

**Oxidos:** En la naturaleza, los óxidos más comunes son la Magnetita, Hematita y limonita, aunque este último es óxido de hierro hidratado y por ello no es un mineral, el cuarzo aunque es un óxido se estudia entre los silicatos, a continuación se mencionan algunos óxidos importantes y después se dan las características de la Magnetita y Hematita. (49)

Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Uraninita	$\text{UO}_2$
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Diásporo	$\text{HALO}_2$
Limonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pirolusita	$\text{MnO}_2$
Zincita	$\text{ZnO}$	Cuprita	$\text{Cu}_2\text{O}$

**Magnetita:** Cristaliza en forma cúbica; hexaquisoctaédrica, los cristales son en general o bien octaédricos o bien rombododecaédricos. Generalmente en masa, granual de grano grueso o fino. su color es negro a negro-pardo de brillo metálico o submetálico, sin exfoliación, pero puede tener división octaédrica de fractura irregular a concoidea, su elasticidad es frágil, dureza en la escala de Mohs de 5.5-6.5, peso específico de 5.2, es infusible, con propiedad magnética variable.

Su composición es de  $FeFe_2O_4$ , raramente pura puesto que el Zn Mn y Mg sustituyen al Fe para formar otras variedades, se altera a hematita y limonita. (49)

**Hematita:** Cristaliza en forma hexagonal, escalenoédrica, los cristales no son frecuentes; cuando se presentan pueden ser tabulares finos o gruesos, agrupados en rosedas y con frecuencia estrías. Generalmente compacto, terroso, granular, radiado, reiniforme, micáceo, columnar o botrioidal. Su color es rojo brillante a gris-acero, de brillo metálico a mate con raya rojo-cereza a pardo rojiza. de transparencia opaca, sin exfoliación de fractura subconcoidea a irregular, de elasticidad frágil con dureza en la escala de Mohs de 5-6 y peso específico de 5.3, infusible y en llama reductora se hace magnético.

De composición  $Fe_2O_3$  y se altera o es remplazada por magnetita limonita, siderita y pirita, se usa como pigmento. (49)

## B I B L I O G R A F I A

- 1.- A. Padilla, A Sánchez, "Development of a New composite material from waste polymer, natural fibers and mineral fillers ", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 29, No.10, pp2405,2412,(1984).
- 2.- Robert W. Jones and F.T. Chandy Riegels, "Handbook of Industrial Chemistry", Ed. por J.A. Kent. Reinhold Co., New York.,1961, pp 284-290.
3. "Condiciones de producción del PEAD", *Hydrocarbon Processing*, Nov., pp 182-193, 1975
- 4.- Thomas G. Webber, *Polyethylene*, edited by Thomas G. Webber, E. U.A., 1975, pp 41-64.
- 5.- Jacob Leidner, "Plastics Waste recovery of economic value", E. U.A., 1981, pp 9.
- 6.- Jesus Leonel Saucedo Gómez, "Degradación termoxidativa, térmica y fotooxidativa en el polietileno, polipropileno, poliestireno y cloruro de polivinilo. Sistemas de estabilización para evitarlos", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM 1977, pp 27,73.
- 7.- Santiago Sánchez Copes, "Influencia de la adición de cargas en las propiedades físico-mecánicas del polietileno", *Monografía centro de Investigación de Química Aplicada*, 1981, pp. 4-9.
- 8.- Ernesto Sánchez Colín, "Evaluación de propiedades físico-químicas y aspectos reológicos del polietileno de alta densidad para recubrimientos de tuberías ", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1981, pp 3.
- 9.- Iran Restrepo y David Phillips. " La basura, consumo y desperdicio en el Distrito Federal", *Intituto Nacional Del Consumidor*



- Ia. edición, México D.F. 1982, pp 49-56.
- 10.- M. Reiner, "Degradation", Enciclopedia of polymer science and technology, 16 Vols., U.S.A. 1964, Editorial Board, Vol.4, pp 647-712.
  - 11.- Francis W. Sears y Mark W. Zemansky, Física General, quinta edición, editorial Aguilar, España 1978, pp 749, Figura 39-1.
  - 12.- L. Cecilio García Rembao, " Estudio practico sobre la utilización de radiación UV para polimerización de recubrimientos orgánicos a base de resinas poliéster no saturadas ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1977, pp 38-42.
  - 13.- Kinstle P. James, DR. "Radiation polymerization", Pain and Varnish production, Jun., pp 25-28, 1973.
  - 14.- Aguilar Rodríguez Yolanda, " Efectos de la radiación sobre - los polímeros ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1969, pp 19-43.
  - 15.- Antonio Sánchez, Amado Padilla, Antonio Escamilla, "Correlación de propiedades mecánicas de PE reforzado y degradación causada por irradiación UV", Ponencia en la Sociedad Polimérica de México, 1986, .
  - 16.- E.J. Lawton, J.S. Balwit y R.S. Powell, J. Polymer Sci., 32, pp 257-277, 1958.
  - 17.- E.M. Black y A. Charlesby, A.E.R.E. W/R, 1818 Harwell, (1955), Intem. J. Appl. Radiation and Isotopes, 7, 126, 134, (1959).
  - 18.- M. Ross y A. Charlesby atomic, (london), A 215, 187, (1952).
  - 19.- A.A. Miller, E.J. Lawton y J.S. Balwit. J. Phys. Chem., pp 60-599, 1959.
  - 20.- M. Delle, C.D. Kelling y D.G. Rose, J. Am. Chem. Soc., pp 76 4304, 1954.

- 21.- M. Dollé y C.J. Keeling, J. Am., Chem. Soc., pp 75, 6028 1953.
- 22.- R.W. Pearson, Chem., and Ind.,(London), (1956),pp 903,(1957) pp 209, Polymer Sci., pp 25, 189, 1957.
- 23.- R. Simha Y L.A. Wall, J. Phys. Chem., pp 61,425, 1957.
- 24.- A. Chapiro, J. Chem. Phys., pp 52, 426; 1955.
- 25.- B.G. Collyns y J.F. flower y J. Weiss. Chem. and Ind. (London), pp 74; 1957.
- 26.- J. Weiss J. Polymer Sci., (1958), pp 29, 425.
- 27.- L.M. Dorfman, 30th, colloid symposium, " effects of high energy radiation on polymeric substances", Madison, Wisconsin, (1956); G.E. memo report de enero, de 1956.
- 28.- M. Magat. J. Polymer Sci., (1958), pp 29,432.
- 29.- A. Charlesby, Proc. Roy. Soc.(London), A215,pp 187; 1952.
- 30.- Jorge Caraballo Certucha, Benito García Herranz, Carlos F. Rangel Balboa, " Fabricación de recipientes de polietileno por el metodo de rotonmoldeo", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1973, pp 14, 30.
- 31.- Malcolm Dole y David N. Bodily, " Reactive intermediates in the radiation, Chemistry of Polyethylene", Irradiation of Polymer, Edit. Norbert Platzner, 1981, pp 35-38.
- 32.- Carlos Andres Alvarez Gayoso, " Caracterización de polietileno reforzado con fibras de Nylon ", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1977, pp 10-25.
- 33.- Antonio Sánchez, Amando Padilla, "Construction bases on recycle PVC", E.S. Congreso de la academia Nacional de Ingeniería A.C. oct. 1985, pp 7.
- 34.- Diccionario Enciclopedico ESPASA, tomo 3, publicada por ESPASA CARTESA, Madrid 1979, pp 30-31.

- 35.- Edward Salisbunry Dana, " Tratado de mineralogía", CECSA, Méx. 1980, pp 15.
- 36.- Norma ASTM D-729 , " Calculo de densidades para líquidos", 1972.
- 37.- A. Padilla, P. Fuentes, A. García, " Laminados de polietileno Henequén", Memorias del VII congreso Interamericano de Tecnología de materiales, 1981.
- 38.- A. Padilla, A. García, M.A. Canseco, J.M. García, " Adición de cargas minerales en PVC y sus efectos en la resistencia a la radiación UV", IIM, UNAM, 1981.
- 39.- Norma ASTM D-790/71, " Módulo a la flexión y resistencia a la flexión en materiales plásticos compuestos". 1972.
- 40.- Norma ASTM Di O39-72A, " Evaluación de las propiedades a base de fibras y partículas para paneles", 1972, part. 22.
- 41.- Willard Merritt Dean, " Métodos instrumentales de Analisis", Espectroscopía Infrarroja", Edit. continental, México D.F. 1982, pp 175- 213.
- 42.- Hummel Dieter, Infrared Analysis of polymers resins and additives on atlas, New York, 1969.
- 43.- Robert W. Jones and F.T. Chandy, Riegel's, Handbook of industrial Chemistry, Ed. J.A. Kent. New York, Reinold 1961, pp 248-290.
- 44.- Pisano Santos Miguel Angel, " Utilización de materiales polietilénicos residuales", tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, 1984, pp 13-17.
- 45.- INFOTEC, " Resinas sintéticas en México : 1970-1987", México 1984, pp 49-59.
- 46.- Triana Toral Juana Angelica, " Efecto de las cargas minerales en la resistencia a la radiación UV", Tesis de licenciatura Facultad de Química , UNAM, 1984.

- 47.- James H. Sumberge, "Geologia Elemental", Cfa. Editorial Continental, México D.F. 1982, pp 43-71.111-123.
- 48.- M. Font-Altaba, Atlas de mineralogia, Ediciones Jover, Barcelona España 1960.
- 49.- F. Alton Wade y Richard B. Mattox, "Elementos de cristalografía y Mineralogía", Ediciones omega, Barcelona España 1976, pp 157-169, pp52-135, pp 198- 305.