

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



PELICULAS DE POLIETILENO Y CLORURO DE POLIVINILO
APLICADAS A LA AGRICULTURA

TRABAJO RECEPCIONAL

MIGUEL ANGEL HERRERO BANDA

SAN LUIS POTOSI S. L. P.

1980



TEL
OD
F6
H4
C1



1080075720

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSI

ESCUELA DE CIENCIAS QUIMICAS



PELICULAS DE POLIETILENO Y CLORURO DE POLIVINILO APLICADAS A LA AGRICULTURA

TRABAJO RECEPCIONAL

Que para obtener el título de :

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

MIGUEL ANGEL HERRERO BANDA

90281
P.C.
144



▲ EL,
▲ QUIEN TODO LE DEBO

CON CARINO Y RESPETO

A MIS PADRES:

ROBERTO HERRERO GRACIAS

MARIA DEL CARMEN E. DE HERRERO

A MIS HERMANOS

AL I.Q. JORGE GAY MOLINA.

POR SIEMPRE AGRADECIDO.

CON AGRADECIMIENTO A LOS SEÑORES:

Dr. ARMANDO MANJARREZ.

Q.I.M.C. VALENTIN MAINOU MIER.

POR SU COOPERACION PARA LA REALIZACION DEL PRESENTE TRABAJO.

I N D I C E

CAPITULO 1.- INTRODUCCION	I
CAPITULO 2.- GENERALIDADES-TECNOLOGIA DE LOS POLIMEROS	2
1.- Naturaleza de los polímeros	2
a.- TERMOPLASTICOS	2
b.- PLASTICOS TERMOESTABLES	3
2.- Origen de materias primas	3
3.- Estructura de los polímeros	4
3.1.- Polímeros lineales	4
3.2.- Polímeros ramificados	4
3.3.- Polímeros en red o entrecruzados	4
CAPITULO 3.- POLIETILENO	5
1.- Historia e importancia	5
2.- Fórmula estructural	5
3.- Propiedades generales	6
3.1.- Clasificación del polietileno	6
3.2.- Propiedades químicas y físicas	6
3.2.1.- Propiedades químicas	6
3.2.2.- Propiedades físicas y mecánicas para e/tipo de polietileno	8
a.- Polietileno baja densidad	8
b.- Polietileno alta densidad	8
4.- Producción	9
4.1.- Materias primas	9
4.1.1.- Etileno	9
a.- Obtención del etileno por cracking de alcanos	9
b.- Obtención del etileno por hidrogenación del acetileno	9
4.1.2.- Oxido de cromo	9
4.1.3.- Peróxido de benzoilo	9
4.2.- Obtención del polietileno	10
4.2.1.- Proceso a alta presión	10
4.2.2.- Proceso a baja presión	11

4.3.- Usos	12
4.4.- Mecanismo de polimerización por Radicales Libres	13
5.- Riesgos y medidas de seguridad en el manejo de etileno y polietileno	14
6.- Fabricación de la película de polietileno	15
CLORURO DE POLIVINILO (PVC)	17
1.- Historia e importancia	17
2.- Fórmula estructural	18
3.- Propiedades generales	18
3.1.- Propiedades químicas	18
3.2.- Propiedades físicas y mecánicas	18
4.- Producción	19
4.1.- Materias primas	19
4.1.1.- Cloruro de vinilo	19
4.1.2.- Peróxido de benzoílo	19
4.2.- Obtención del PVC	20
4.2.1.- Polimerización en suspensión	20
4.3.- Usos	20
4.4.- Mecanismo de polimerización por Radicales Libres	21
4.5.- Copolimerización	22
4.5.1.- Copolímeros del PVC	22
4.6.- Envío y seguridad en el manejo de cloruro de vinilo	23
4.7.- Especificaciones y transporte del peróxido de benzoílo	23
5.- Fabricación de la película de PVC	24
5.1.- Formulación de una película vinílica	24
CAPITULO 4.- CONTROL DE CALIDAD	25
1.- Control de materias primas	26
1.1.- Etileno	26
a.- Identificación	26
b.- Cromatografía de gas	26
1.2.- Oxido de cromo	31
a) Precipitación de hidróxido de cromo por el método de Stooek, con yoduro y yodato de potasio	31

1.3.-	Peróxido de benzoflo	32
a)	Determinación por yodometría	32
2.-	Control de proceso	33
3.-	Control de producto terminado	33
CAPITULO 5.- TIPOS DE DEGRADACION QUE SE PRESENTAN EN EL		
	POLIETILENO Y ESTABILIZACION APROPIADA	34
1.1.-	DEGRADACION TERMICA	34
1.2.-	DEGRADACION TERMOXIDATIVA	34
1.3.-	DEGRADACION FOTOXIDATIVA	35
2.-	ESTABILIZACION	35
2.1.-	Estabilización contra la oxidación térmica	35
2.2.-	Estabilización contra la degradación fotoxidativa ...	36
TIPOS DE DEGRADACION QUE SE PRESENTAN EN EL PVC		
	Y ESTABILIZACION APROPIADA	37
1.-	Tipos de degradación presentes en el PVC	37
1.1.-	Degradación térmica	37
1.2.-	Degradación termoxidativa	38
2.-	ESTABILIZACION	38
2.1.-	Estabilización contra la degradación térmica	38
2.2.-	Estabilización contra la degradación termoxidativa ..	38
CAPITULO 6.- APLICACIONES EN LA AGRICULTURA		
	39	39
1.-	GENERALIDADES	39
1.1.-	Películas de PVC y polietileno en la producción agrícola	39
1.2.-	Acolchado de suelos	39
1.3.-	Estudio teórico	40
a)	Película transparente	40
1.4.-	Aspectos económicos	41
1.5.-	Ejemplos de acolchonamiento	41
1.6.-	Tiempo de vida útil de las películas	42
2.-	Tuberías para riego (aspersión) y drenajes	44
2.1.-	Riego por aspersión	44
3.-	CONTAMINACION	46
3.1.-	Métodos de eliminación	46
	CONCLUSIONES	47
	SIBLIOGRAFIA	49

C A P I T U L O I

En los capítulos que se tratan en este trabajo se hablará de la naturaleza, teoría y tecnología que se aplica a los plásticos - cuyo uso final requiera de una alta resistencia al intemperismo. Este es el caso de los plásticos que se emplean en la agricultura; se hablará de sus procesos de obtención, características - principales y de la manera en que puede prolongarse su vida útil.

El cloruro de polivinilo, mejor conocido como PVC así como el polietileno de baja densidad, son los plásticos que más se han empleado en este campo, y que desde los principios de su aplicación en esta nueva tecnología agrícola iniciada en Japón en 1945, han dado resultados muy positivos en cuanto al incremento de producción y conservación de productos.⁽¹⁾

Por esto se ha buscado la introducción de técnicas que mejoren su aplicación y que constituyen una valiosa herramienta en el campo, así el uso de los plásticos ha dado una nueva esperanza de contribuir a alejar a la humanidad de la catástrofe llamada hambre que día con día se agudiza.

Por todo lo anterior, es necesario una buena preparación técnica a todos los niveles, así como incentivos que originen el flujo de inversiones al campo.

C A P I T U L O II

GENERALIDADES.

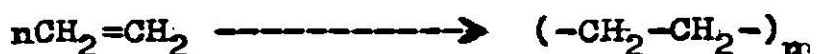
TECNOLOGIA DE LOS POLIMEROS

I. - Naturaleza de los polímeros.

Se entiende con el nombre de polímeros toda una serie de productos orgánicos naturales o sintéticos, de elevado peso molecular, formados por unión mediante enlaces químicos, de unidades moleculares elementales llamadas monómeros; que en elevado número y determinado orden se repiten en la agrupación macromolecular. Estos monómeros constituyen la molécula fundamental de la macromolécula polímera. El número de monómeros contenidos en el polímero recibe el nombre de grado de polimerización.⁽⁷⁾

El proceso químico, por el cual tiene lugar el enlace de los monómeros por apertura de sus dobles enlaces para formar un polímero, se conoce como polimerización. El enlazamiento se efectúa sin separación de moléculas sencillas, de modo que la composición centesimal del polímero es la misma que la del monómero de partida.⁽⁷⁾

El proceso de polimerización puede representarse así:



Los polímeros sintéticos, son los que se obtienen por vía puramente sintética a partir de sustancias de bajo peso molecular. Dentro de este grupo, están comprendidos los plásticos. Se distinguen dos tipos de plásticos: a) termoplásticos y b) plásticos termoestables.⁽⁷⁾

a) Termoplásticos.

Se componen de moléculas lineales, es decir, los átomos están unidos en estructuras largas como cadenas sin enlaces transversales o con escaso número de ellos. Son permanente-

mente fusibles, como el polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo. Se disuelven en algunos disolventes orgánicos.⁽⁷⁾

b) Plásticos termoestables.

Pueden representarse como moléculas lineales, conectadas en red con muchas ligaduras transversales, los cuales una vez adquirida la rigidez por moldeo a una temperatura determinada, no pueden volverse a trabajar, como la urea formol, fenol-formol, poliésteres, siliconas y resinas epóxido. Son insolubles en disolventes orgánicos.⁽⁷⁾

2.- Origen de materias primas.

Las fuentes de obtención de materias primas de los polímeros sintéticos son: la hulla, el petróleo y el gas natural. De estos productos naturales se obtienen por procesos de extracción, fraccionación y destilación las sustancias orgánicas monómeras que sirven de punto de partida para obtener, las más variadas materias plásticas sintéticas.⁽⁷⁾

Tomando como base el carbón de hulla, se vá a considerar su proceso de transformación que conduce a las diversas sustancias monómeras de los polímeros sintéticos.⁽⁷⁾

La destilación seca de la hulla a 1000-1300°C., suministra cuatro fracciones principales: el gas, los líquidos amoniacales, el alquitrán y el coque. De estos, el alquitrán y el coque son las fuentes principales de obtención de monómeros polimerizables.⁽⁵⁾

El alquitrán de hulla constituye la gran fuente de productos aromáticos, mientras que del coque se obtiene el acetileno, del cual derivan los más diversos productos alifáticos no saturados.

3.- Estructura de los polímeros.

Si se considera la forma de las moléculas, los polímeros son clasificados como: lineales, ramificados y en red.⁽⁷⁾

3.1.- Polímeros lineales.

Están formados por largas cadenas no ramificadas, ordenadas más o menos paralelamente.



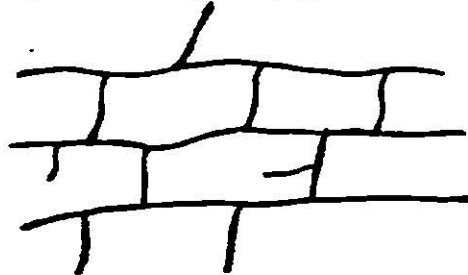
3.2.- Polímeros ramificados.

Están constituidos por moléculas en las que la cadena principal presenta una serie de ramificaciones laterales, resultantes de haber tenido lugar procesos de polimerización en alguno de los monómeros de la cadena principal. Estas cadenas laterales pueden asimismo estar más o menos ramificadas.



3.3.- Polímeros en red o entrecruzados.

Son aquellos en que las moléculas del polímero están unidas a otra en puntos que no sean el final de la cadena.



C A P I T U L O III

POLIETILENO.

I.- Historia e importancia.

El primer gran polímero del etileno fué descubierto en Inglaterra en 1933 durante un programa de investigaciones relacionadas con el efecto de presiones superiores a 1000 atm. sobre las reacciones químicas.⁽⁶⁾ Los primeros experimentos se hicieron en pequeñas autoclaves y por partidas; pero pronto se comprendió que la fabricación en gran escala sólo sería económica si pudiera idearse un procedimiento continuo. La producción continua en el laboratorio se inició en 1937, en 1938 se puso en marcha una pequeña planta piloto. La producción comercial en gran escala empezó en Inglaterra en 1939, cuando la polimerización del etileno para obtener productos de alto peso molecular se llevó a cabo en fase gaseosa, a presiones y temperaturas altas (1000-1500 atm. y 200-250°C.), en presencia de trazas de oxígeno (0.1 por 100) como catalizador.⁽⁶⁾ La mayor parte del producto obtenido se empleó en cables de alta frecuencia destinados a equipos de radar. En los Estados Unidos se hizo un trozo experimental de cable telefónico con polietileno importado de Inglaterra en 1940, y la producción en gran escala del polímero empezó en 1943. En Alemania se empezó hacer alguna producción en 1942. Además de la producción que continúa en estos tres países, se han construido fábricas (1952) en Canadá y en Italia y se ha formado una compañía para fabricar polietileno en Francia.

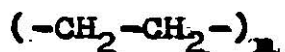
El polietileno se vende en Inglaterra con el nombre comercial de Alkathene, en los Estados Unidos como Alathon y Bakelita Polietilénica, y en Alemania se vende con el nombre de Lupolen.⁽⁶⁾

Este material ha sido empleado en la manufactura de innumerables artículos industriales, y recientemente en forma de películas en la Agricultura, en donde ha venido a dar una nueva fisonomía desde el punto de vista de producción agrícola.

2.- Fórmula estructural.

Por la polimerización del etileno, operación que suele

realizarse a temperaturas y presiones elevadas, pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas. Estos productos tienen en común la siguiente estructura química:⁽⁶⁾



3.- Propiedades generales.

El polietileno es un sólido blanco y translúcido. A las temperaturas ordinarias es tenaz y flexible. A medida que aumenta la temperatura, el sólido va haciéndose más blando y finalmente funde a unos 110°C., transformándose en un líquido transparente. La densidad del líquido a 120°C. es 0.80 g/cm³ y el coeficiente de dilatación cúbica es 0.00077 por °C.⁽⁶⁾

3.1.- Clasificación del Polietileno.⁽²⁾

Existen varios procesos para obtener polietileno, estos han originado la necesidad de una clasificación en dos tipos:

- a) Polietileno de presión alta o de baja densidad.
- b) Polietileno de presión baja o de alta densidad.

Cada tipo de polietileno posee diferentes propiedades físicas y mecánicas, pero en general las propiedades químicas permanecen constantes para cualquiera.

3.2.- Propiedades químicas y físicas.

3.2.1.- Propiedades químicas.⁽⁶⁾

A temperatura ambiente, los polietilenos son muy resistentes a los ácidos y álcalis débiles. No resisten a los ácidos fuertes, particularmente a los oxidantes, como el HNO₃ y el H₂SO₄, y son oxidados lentamente por el KMnO₄ y el H₂O₂ a temperaturas elevadas. El polietileno sólido ha mostrado una resistencia considerable al F₂ y al HF a temperaturas ordinarias, y

aunque el Cl_2 reacciona con el polietileno, el ataque se limita a la superficie. A temperaturas más altas, los halógenos - reaccionan con el polietileno por sustitución y se desprende el ácido correspondiente.(6)

Son generalmente insolubles en solventes orgánicos a temperaturas inferiores a 60°C ., a temperaturas más altas son solubles en hidrocarburos, aunque siguen siendo muy poco solubles en líquidos más polares, como alcoholes, ésteres, aminas, fenoles y nitrocompuestos.(6)

Cuando se pone polietileno sólido en contacto con un solvente, se produce absorción apreciable del líquido por polímero sólido e hinchazón apreciable del sólido.

En la siguiente tabla se dan algunas cifras de absorción por gramo de una lámina de polietileno de 1 mm en 48 horas a 20°C .(6)

Líquido	Volúmen absorbido, mL.
Ciclohexano	0.20
Tetracloruro de carbono	0.19
n-Heptano	0.15
Benceno	0.10
Eter etílico	0.08
Acetato de amilo	0.03
Nitrobenceno	0.015
Alcohol amílico	0.004

El polietileno es insoluble en agua y solo absorbe esta en un grado muy limitado.

3.2.2.- Propiedades físicas y mecánicas para cada tipo de polietileno.(7)

PROPIEDAD	POLIETILENO BAJA DENSIDAD.	POLIETILENO ALTA DENSIDAD.
Cristalinidad (%)	65	80
Densidad (g/cm ³)	0.9-0.935	0.94-0.97
Iniciación del reblandecimiento (°C)	105	125
Dureza (Shore D)	50	65
Elongación (%)	90	18
Resistencia a la tracción (kg/cm ²)	120	230
Módulo de elasticidad (Kg/cm ²)	2,600	10,000
Módulo de flexibilidad (lb/in ²)	8,000	100,000

a) Polietileno baja densidad.

Su densidad varía de 0.9 a 0.935 g/cm³, tiene pocas zonas cristalinas, y por lo cual es blando y elástico. Debido a su flexibilidad, se utiliza en la protección de cultivos en Agricultura. Tiene un peso molecular comprendido entre 10,000 y 40,000.(7)

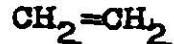
b) Polietileno alta densidad.

Su densidad varía de 0.94 a 0.97 g/cm³, de cristalinidad relativamente alta, por lo cual es más duro. Tiene un peso molecular comprendido entre 20,000 y 30,000.(7)

4.- Producción.

4.I.- Materias primas.

4.I.I.- Etileno.



Es un gas incoloro de olor ligeramente étereo. Peso molecular= 28.05. Es poco soluble en agua, pero muy soluble en alcohol y éter.⁽⁵⁾

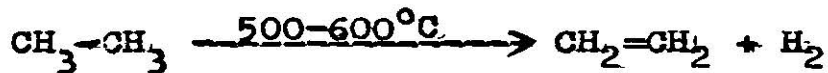
Densidad específica= 0.57⁽⁹⁾, punto de fusión= -169°C.⁽⁵⁾, punto de ebullición= -103°C.⁽⁵⁾

Se puede obtener:

a) Por cracking de alcanos.⁽⁵⁾

Esta operación se efectúa a una temperatura de 500-600°C. y una presión de 15 atm., en presencia de Cr₂O₃ como catalizador sobre soporte de sílice o alúmina.

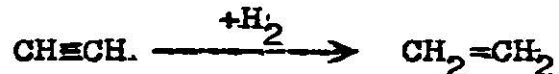
El cracking del etano consiste en la deshidrogenación y ruptura de su molécula, y da una mezcla de etileno e hidrógeno:



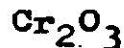
b) Por hidrogenación del acetileno.⁽⁵⁾

EL procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de acetileno e hidrógeno diluida con vapor de agua sobre paladio fijado en gel de sílice, a unos 200-250°C.

La reacción es:

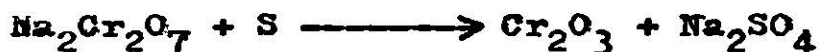


4.I.2.- Oxido de cromo.

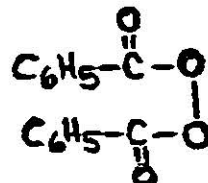
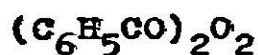


Es un sólido amorfo de color verde oscuro. Peso molecular= 152.02, punto de fusión= 1990°C.⁽⁹⁾, densidad relativa= 5.21.⁽⁹⁾

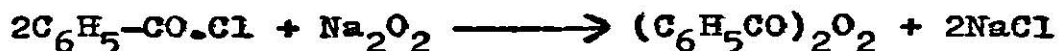
La producción de óxido de cromo en gran escala se efectúa calcinando una mezcla de azufre y dicromato de sodio en un horno de reverbero:⁽⁶⁾



4.1.3.- Peróxido de benzoilo.



Es un sólido cristalino e incoloro. Peso molecular= 242.22. Es insoluble en agua, pero soluble en alcohol, éter y acetona. Punto de fusión= 103°C.⁽⁹⁾ a 108°C. se descompone. Se prepara agitando cloruro de benzoilo con una solución de peróxido de sodio a 0°C.⁽³⁾



4.2.- Obtención del polietileno.

4.2.1.- Proceso a alta presión.

Se emplean pequeñas cantidades de peróxido de benzoilo como catalizador (iniciador de reacción), debe ser agregado cuidadosamente para evitar explosiones violentas y a la vez llegar a una velocidad de reacción óptima. La concentración de peróxido adicionado es de 10-100 p.p.m.⁽²⁾

Se utiliza una presión de 1000-1500 atm. y una temperatura de 150-300°C.⁽²⁾

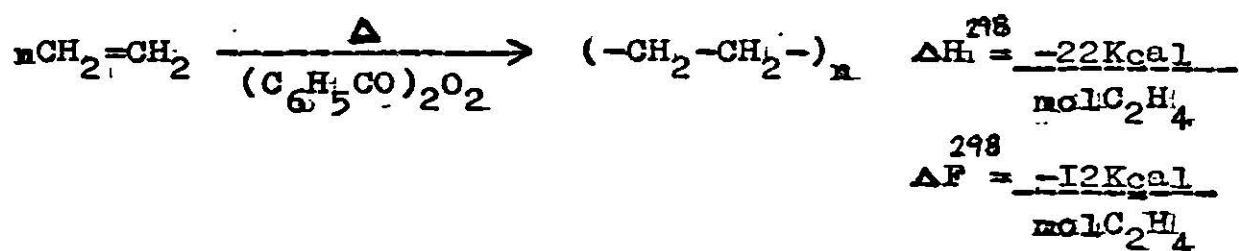
La producción de polietileno exige una fuente de etileno puro, equipo de compresión adecuado para trabajar a 1000-1500 atm. y un reactor de alta presión para realizar la polimerización rápida y altamente exotérmica bajo control.⁽⁶⁾

El polímero que suele producirse a una temperatura en que es líquido, tiene que separarse del etileno que no ha reaccionado

en una cámara de separación a una presión intermedia, desde la cual el etileno recircula al recipiente de polimerización y el polímero se solidifica y peletiza para su comercialización.⁽⁶⁾

El polietileno de alta presión se encuentra ramificado, la presencia de estas ramificaciones no permiten que las moléculas del polímero se acomoden entre sí en forma compacta: esto dá origen a la baja densidad.⁽²⁾

La formación del polietileno se representa así:⁽⁶⁾



4.2.2.- Proceso a baja presión.

En este proceso, la polimerización se lleva a cabo en solución. La reacción es catalizada con óxidos metálicos (Cr_2O_3 , MoO_3), utilizando alúmina como soporte.

Las condiciones de operación son: 35 atm. de presión y temperatura de 60-200°C.⁽²⁾

El catalizador es agregado en una proporción de 0.1 g. por 50 ml. de solvente (benceno).⁽²⁾ El polietileno se obtiene en forma de sólido, y después se peletiza para su comercialización. Las moléculas de polietileno obtenido mediante este proceso son lineales y se pueden acomodar en forma compacta, con lo que se obtiene un polietileno de alta densidad.⁽²⁾

4.3.- Usos.

- a) El polietileno de alta presión se emplea en la fabricación de películas para protección de cultivos en Agricultura, como aislamiento para alambre eléctrico, así como para tubos y botellas flexibles.⁽⁷⁾
- b) El polietileno de baja presión se utiliza en conducciones de agua, en sustitución de las tuberías de hierro galvanizado, en la fabricación de utensilios domésticos, juguetes, tubos.⁽⁷⁾

Además, se han usado con éxito revestimientos de polietileno en tanques de galvanoplastia, en el almacenamiento y manipulación de soluciones de blanqueo en la industria textil, en los tanques de almacenaje y fermentación de la industria de la cerveza.⁽⁶⁾

Se usa también como barrera para la humedad en la construcción de edificios.⁽⁶⁾

4.4.- Mecanismo de polimerización por Radicales Libres.

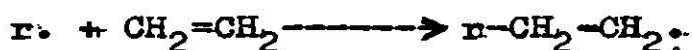
Una vez obtenido el monómero, es polimerizado mediante una reacción vía radicales libres que es iniciada por acción de catalizadores (promotores de radicales libres). Así, el doble enlace del etileno se rompe por la acción del iniciador dando un nuevo radical, el cual reacciona con otro etileno monómero formando un nuevo radical mayor, que a su vez adiciona otro etileno, y así sucesivamente.

Esta serie de reacciones consecutivas en cadena constituyen la reacción de crecimiento del polietileno.

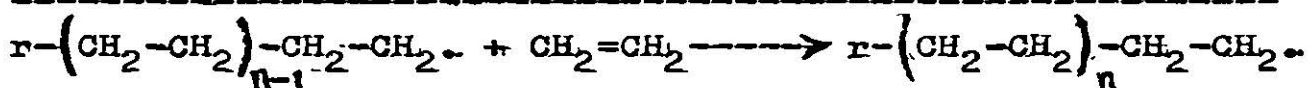
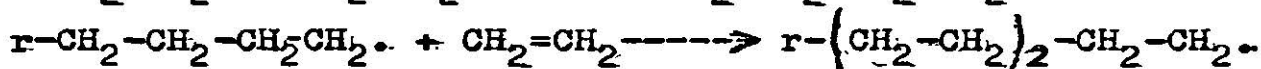
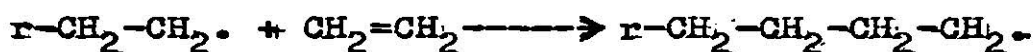
El crecimiento de la cadena polietilénica termina con las reacciones de ruptura, en las que se desactivan los macrorradicales por recombinación, uniéndose dos radicales por un enlace covalente.

El mecanismo es el siguiente: ⁽⁷⁾

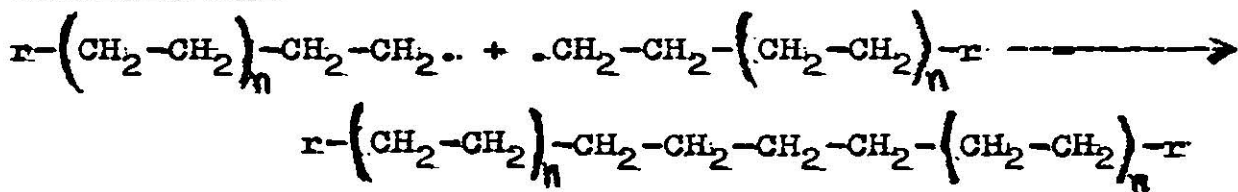
a) Iniciación:



b) Crecimiento:



c) Terminación:



5.2.- Riesgos y medidas de seguridad en el manejo de etileno y polietileno.⁽²⁾

El principal riesgo en una planta de polietileno se asocia a la presencia de etileno a altas presiones, que puede originar una descomposición explosiva a C e H o C y metano.

Los límites de inflamabilidad del etileno en el aire son 3-30% en volumen.

El polietileno finamente dividido constituye un riesgo explosivo. Depende de las medidas de las partículas y de la naturaleza de la fuente de ignición, el límite inferior de inflamabilidad se encuentra entre 85 y 370 mg. de polvo de polietileno x lt de aire y temp. de ignición entre 625-650°C.

Aproximadamente el 93% de etileno no convertido que pasa del reactor se recupera en el separador de 300 kg/cm² y antes de regresarlo al gas de carga se enfría a una temperatura de 40°C. en cambiador de calor.

La instalación de sistemas de detección de etileno es indispensable. Estos dispositivos operan una alarma cuando las concentraciones de etileno-aire alcanza 20% de los límites bajos de explosión.

Los recipientes de almacenamiento que contienen polietileno el cual se ha peletizado dentro de 12 horas anteriores, se ventilan para dispersar acumulaciones de etileno con los gránulos. Estos recipientes se adaptan con alarmas audibles dando aviso de una falla del sistema de ventilación, tales medidas disminuyen los riesgos de ignición de la mezcla etileno-aire.

6.- Fabricación de la película.

Para obtener la película de polietileno, se utiliza el moldeo por extrusión.⁽⁶⁾

Este método es un proceso continuo y seco, el cual se realiza en una máquina de tornillo sin fin. El material en gránulos introducido en la máquina es empujado por un husillo contra la pared del cilindro, donde es plastificado por fricción y por el calor de la camisa de vapor.⁽⁶⁾

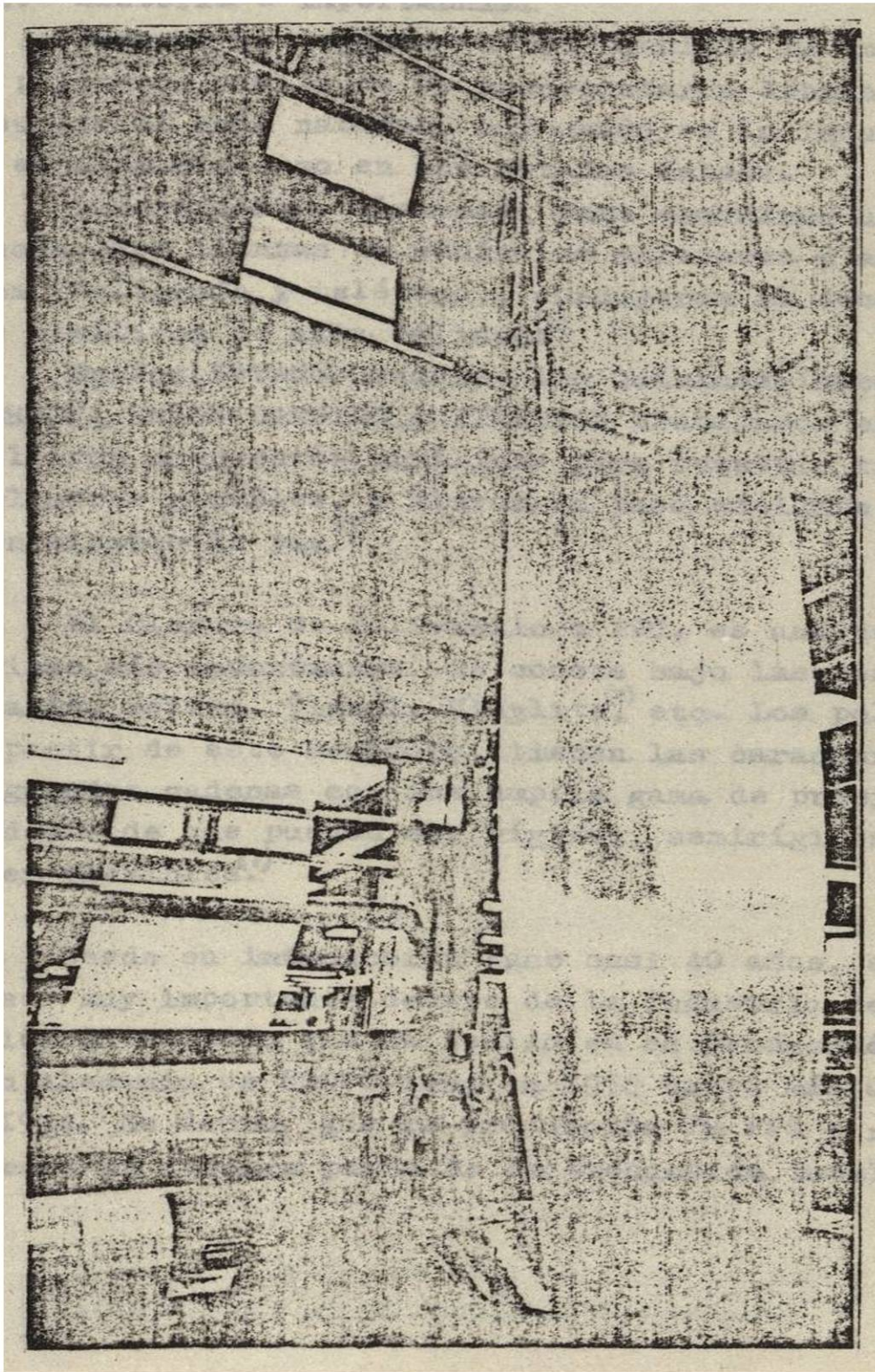
El plástico fundido alimenta continuamente una matriz que le da la forma, el cual sale de ella en estado blando y es llevado sobre una banda transportadora hasta que se enfría suficientemente. Generalmente se disponen chorros de aire o baños de agua para enfriar el artículo.⁽⁶⁾

El polietileno se suministra generalmente a la tolva de la máquina en forma de gránulos de unos 3 mm de diámetro, con un antioxidante y fotoestabilizador apropiados.

La temperatura de extrusión varía considerablemente, según la naturaleza del producto terminado, - entre temperaturas próximas al punto de fusión para secciones gruesas y temperaturas próximas a la temperatura de descomposición (300°C) cuando el objeto es de sección delgada y puede enfriarse rápidamente sin que se deforme.⁽⁶⁾



En esta fotografía se ve emerger una enorme película continua de polietileno expulsada por una matriz.



CLORURO DE POLIVINILIO.

I. - Historia e importancia.

Durante la Segunda Guerra Mundial, la investigación sobre los polímeros vinílicos se incrementaron debido a la necesidad de suplir al hule natural, muy usado en la industria bélica, tanto en Alemania como en los Estados Unidos.

Los esfuerzos alemanes, para encontrar un sustituto del caucho para llantas de vehículos militares y aislamiento de alambres (telégrafo y teléfono), condujeron al desarrollo de compuestos vinílicos de alta calidad.⁽⁶⁾

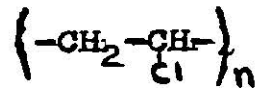
En los Estados Unidos, los Químicos-Investigadores de BF GOODRICH, UNION CARBIDE, y FIRESTON, trabajaron en lo mismo. Se desarrollaron compuestos vinílicos para revestir tiendas de campaña, alambres y cables, y dieron un paso adelante para ganar mercados en tiempos de paz.⁽⁶⁾

El Cloruro de Polivinilo, o PVC, es una de las materias plásticas más importantes. Se conoce bajo las designaciones de Hotalit, Solvic, Vinnol, Vinyllite,⁽⁷⁾ etc. Los polímeros obtenidos a partir de este monómero, tienen las características de formar grandes cadenas con una amplia gama de propiedades mecánicas, además de que pueden ser rígidos, semirígidos, hasta llegar a ser flexibles.⁽⁷⁾

Desde su introducción hace casi 40 años, el PVC ha llegado a ser muy importante dentro de la industria de los plásticos; debido al aumento que ha tenido en su producción, por ejemplo, en Alemania de 80000 ton. en 1956 hasta más de 800000 ton. para 1974. Es decir, que la producción de PVC a nivel mundial es casi la tercera parte de la producción total de plásticos.

2.- Fórmula estructural.

El cloruro de polivinilo es un polímero que se obtiene a partir del cloruro de vinilo $\left(\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)$, y presenta la siguiente estructura química.⁽⁶⁾



3.- Propiedades generales.

Es un sólido blanco que empieza a reblandecer hacia los 80°C. y a descomponerse a los 140°C.⁽⁷⁾

Debido a que la temperatura de reblandecimiento del PVC está muy próxima a su temperatura de descomposición, al ser procesado a temperaturas elevadas presenta baja estabilidad, lo que puede ser evitado mediante el uso de estabilizadores, otra razón por la cual son utilizados, es la resistencia que le dan a las películas expuestas a la intemperie.⁽⁷⁾

3.1.- Propiedades químicas.

Tiene gran resistencia a los ácidos y álcalis débiles, sales inorgánicas a temperaturas hasta 71°C. La resistencia a algunos compuestos orgánicos como acetaldehído, alcohol butílico, tetracloruro de carbono, etanol, metanol, y glicerol es también excelente.⁽⁶⁾

El polímero es muy difícilmente soluble, para disolverlo hay que acudir a disolventes especiales, como ftalato de dibutilo, fosfato de tricresilo y benzoato de bencilo.

Para obtener una mayor solubilidad en mayor número de disolventes es frecuente someter el PVC a un tratamiento ulterior, el cual consiste en clorarlo.

3.2.- Propiedades físicas y mecánicas.⁽⁶⁾

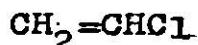
Densidad (g/cm^3)..... 1.4
 Coeficiente de dilatación cúbica por °C. 8.1×10^{-5}

Resistencia a la tracción (kg/cm ²).....	630
Resistencia a la compresión (kg/cm ²)....	770
Resistencia al choque (kg/cm).....	3.265
Módulo de elasticidad (kg/cm ²).....	35000

4.- Producción.

4.I.- Materias primas.

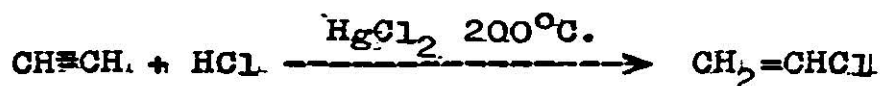
4.I.I.- Cloruro de vinilo.



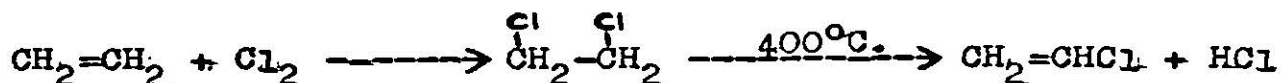
Es un gas incoloro de olor etéreo agradable. Peso molecular= 62.50. Ligeramente soluble en agua, completamente soluble en alcohol y éter. Punto de fusión= $-154^{\circ}\text{C}.$ ⁽⁹⁾, punto de ebullición= $-13.8^{\circ}\text{C}.$ ⁽⁹⁾

Se puede obtener:

- a) Por adición de ácido clorhídrico al acetileno, utilizando cloruro mercuríco como catalizador sobre carbón activado, a la temperatura de $200^{\circ}\text{C}.$ ⁽⁷⁾:



- b) A partir del etileno, que con cloro dá 1,2-dicloroetano, el cual a una temperatura de $400^{\circ}\text{C}.$ y en presencia de carbón activado separa cloruro de hidrógeno, formándose cloruro de vinilo⁽⁷⁾:



4.I.2.- Peróxido de benzóilo.

Refiérase al punto # 4.I.3. pág. 10.

4.2.- Obtención del PVC.

4.2.I.- Polimerización en suspensión.⁽⁶⁾

En este proceso, el cloruro de vinilo es mantenido en suspensión en un medio líquido no disolvente (agua). El polímero obtenido queda en forma de esferitas de tamaño regular. Para evitar la aglomeración se añaden pequeñas cantidades de sustancias estabilizadoras que se adhieren a la superficie de las esferas y se pueden eliminar fácilmente por lavado.

Como agente estabilizador se utiliza el alcohol polivinílico.

Como catalizador se utiliza el de tipo peroxídico (promotor de radicales), como el el peróxido de benzóilo, el de laurilo, etc.

El tamaño de la perla se puede variar: por la velocidad del agitador mecánico, por la proporción monómero-medio de suspensión y por el pH del sistema.

Para evitar un descenso de pH (formación de HCl) durante la polimerización se adiciona un amortiguador alcalino, pudiendo utilizarse el Na_2CO_3 , NaHCO_3 o Na_3PO_4 , y así mantener el pH entre 6 y 8.

La polimerización en suspensión se lleva a cabo en reactores provistos de agitador mecánico y condensador de reflujo. El polímero se separa por tamizado y se lava para eliminar el estabilizador, y finalmente se seca.

4.3.- Usos.

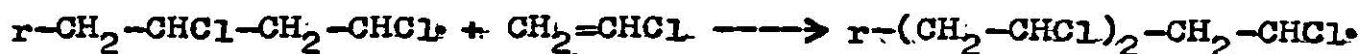
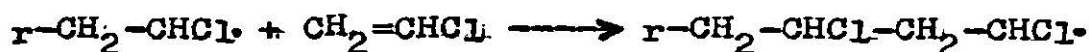
En revestimientos para cables, en tubos flexibles para mangueras de jardín, en la manufactura de bandas de transportadores para trabajos en minas, se utiliza también en la fabricación de películas para la protección de cultivos agrícolas.⁽⁶⁾

4.4.- Mecanismo de polimerización por Radicales Libres⁽⁷⁾

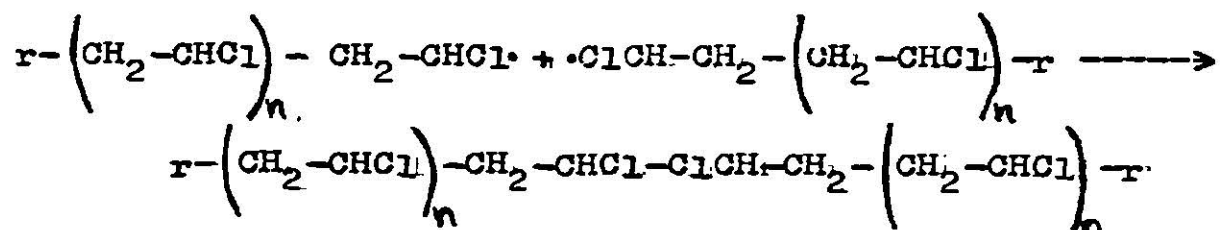
a) Iniciación:



b) Crecimiento:



c) Terminación:



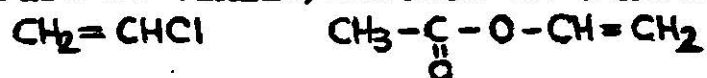
4.5.- Copolimerización.

La copolimerización se produce principalmente para rebajar la temperatura de reblandecimiento del producto (esencial para los procesos de transformación)⁽⁷⁾.

Los procesos de transformación de los copolímeros de PVC son más fáciles que los del polímero, por la fluidez del material reblandecido, mejorándose además la solubilidad en disolventes orgánicos. La copolimerización puede llevarse a cabo en agua (proceso en suspensión)⁽⁷⁾.

4.5.I.- Copolímeros del Cloruro de Polivinilo.

a) Cloruro de vinilo/acetato de vinilo.⁽⁷⁾



Con un porcentaje de acetato del 5-15%; se emplea en la industria de barnices y en la transformación de plásticos.

b) Cloruro de vinilo/acrilonitrilo.⁽⁷⁾



Con 35-45 por 100 de acrilonitrilo, su principal aplicación es en la industria textil.

c) Cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno.⁽⁶⁾



Alexander y Tucker han preparado copolímeros con solubilidad equivalente y contenidos de cloro análogos, pero con estabilidad considerablemente mayor; por copolimerización del cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, en sistemas en suspensión catalizados por el peróxido de benzofl.

Una serie de estos copolímeros con distintas solubilidades tienen propiedades algo mejores, en cuanto a estabilidad, tracción y elongación que los cloruro de polivinilo posclorados.

4.6.- Envío y seguridad en el manejo de cloruro de vinilo.⁽⁶⁾

Aunque el cloruro de vinilo no se polimeriza sino es en presencia de radicales libres, normalmente se estabiliza para su almacenamiento y envío; se usa como estabilizador el fenol o la hidroquinona en concentraciones que varían entre 50 y 500 p.p.m. Antes de la polimerización se elimina el estabilizador por lavado con álcali cáustico.

El cloruro de vinilo es relativamente atóxico. La concentración máxima permisible aceptada para una exposición de 8 horas es de 500 p.p.m.

Explosiones e incendios son los riesgos mayores de las mezclas de cloruro de vinilo y aire. Los límites de inflamabilidad son 4-22% en volúmen.

La máxima densidad de llenado es 84% para cilindros y 87% para vagones tanque.

4.7.- Especificaciones y transporte del peróxido de benzoílo.⁽⁶⁾

Las especificaciones para el peróxido de benzoílo exigen que el material esté en gránulos blancos, que rinda un mínimo de 96% de peróxido y un mínimo de 6% de oxígeno activo y que tenga un punto de fusión de 103°C.

Las principales impurezas son: cloruro de sodio, ácido benzoíco y humedad.

Como el peróxido es inflamable y oxidante, tiene que envasarse en recipientes de fibra de un contenido neto no mayor de una lb.

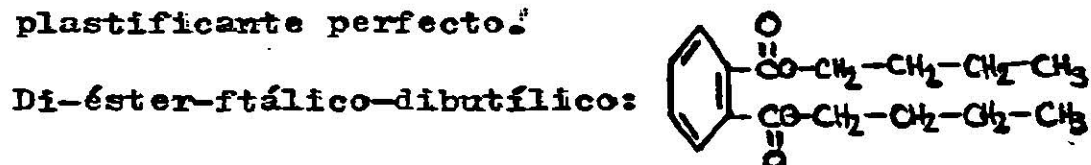
5.- Fabricación de la película.

Para obtener la película de PVC, se utiliza el molde por extrusión. La temperatura empleada en esta operación depende del intervalo de ablandamiento del producto, que es, a su vez, función del grado de cloración. Evidentemente el moldeo se realiza a temperaturas en las que todavía no se descomponga el polímero.⁽⁶⁾

5.I.- Formulación de una película vinílica.^(4,6)

- a) Copolímero. Obtenido por el método en suspensión.
- b) Plastificantes. Tienen la propiedad de modificar la flexibilidad, tenacidad, dureza, etc. del plástico; por su poca volatilidad, le proporciona también una magnífica resistencia al calor.

En la actualidad, los ésteres ftálicos han respondido mejor a varias de las características del plastificante perfecto.



- c) Estabilizadores. Se usan para evitar la descomposición del copolímero cuando es sometido a temperaturas altas durante el proceso o la vida en servicio. También ayudan a evitar la degradación por la luz U.V.

(Sales de Ba, Cd, Sn)

- d) Cargas. Se agregan generalmente para mejorar las propiedades físicas y mecánicas. Entre los más usados figuran el asbesto, el corcho, las fibras de algodón y de vidrio, los carburos metálicos y el grafito.

C A P I T U L O IV.

CONTROL DE CALIDAD.

En todo proceso productivo, el Control de Calidad constituye un aspecto primordial del mismo, además es un hecho que, de nada sirve poseer la maquinaria y construcciones más sofisticadas, si el personal operante carece de la motivación y adiestramiento necesarios para desempeñar correctamente sus funciones.

La importancia de éstos dos factores, sobresale en la industria del plástico, donde es imperativo conjugar los esfuerzos de todas las personas que se encuentran involucradas en la elaboración y control de productos que, por su propósito y destino se deben ajustar a las normas más rigurosas de calidad.

En el importante proceso de los plásticos son bien conocidas las estrictas medidas de seguridad, las cuales deberán observarse durante toda su manufactura, con el fin de obtener la calidad correcta del producto. Para cumplir con tales exigencias, debe llevarse un control que comprende la planeación del producto, control de materias primas, control de proceso y control de producto terminado.

Además es necesario poseer el material y equipo adecuados, debiendo contarse además como un factor imprescindible, un personal capacitado, responsabilizado y motivado en su trabajo, con el fin de que esté siempre dispuesto a obtener la calidad especificada del producto que elabora.

El sistema más confiable del control de calidad, es el de la vigilancia diaria y continua por parte de todos los individuos que se encuentran involucrados directa o indirectamente en cada una de las facetas de la producción del plástico. Por consiguiente, la capacitación adecuada del personal que labora en el proceso de los plásticos, debe considerarse como una necesidad de primera importancia.

I.- Control de Materias Primas.

I.I.- Etileno.

a) Identificación.

Cuando se hace burbujear etileno en agua de bromo en frío, ésta se decolora rápidamente:



etileno

I,2-dibromoetano

El bromo se fija rápidamente en frío, con desprendimiento de calor, sobre el doble enlace etilénico para formar el I,2-dibromoetano.⁽⁵⁾

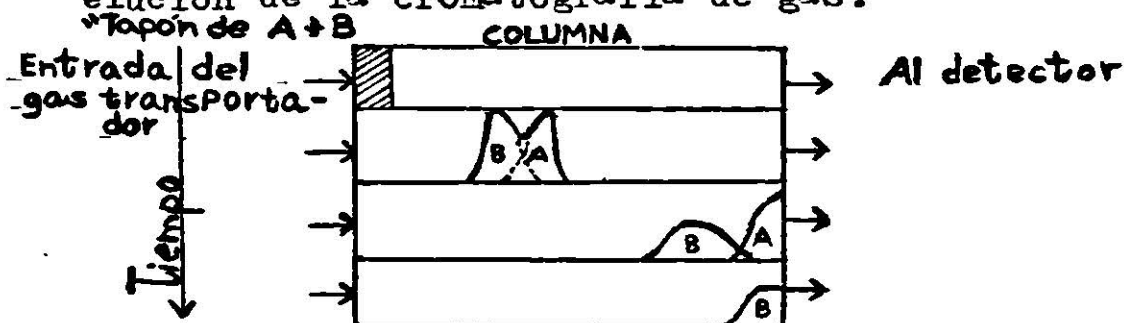
b) Cromatografía de Gas.⁽¹²⁾

La cromatografía es un método físico para la separación de componentes en una mezcla. La base del proceso descansa dentro de la columna de separación, la cual normalmente es una tubería de diámetro pequeño, empacada con una fase estacionaria de gran área de superficie. Una fase móvil se filtra a través de la fase estacionaria. El nombre de "Cromatografía de gas" denota que la fase que se mueve es un gas. "Cromatografía de gas-sólido" es el término específico aplicado al proceso cuando la fase estacionaria es un adsorbente sólido activo.⁽¹²⁾

En el método de elución (separación de los componentes que comprende la muestra) de cromatografía de gas, una corriente de gas transportador fluye a través de la columna. Una muestra se inyecta dentro del gas transportador como un "tapón" de vapor que es arrastrado dentro de la columna cromatográfica empacada. La separación de los componentes que comprende la muestra, resulta de una diferencia en las múltiples fuerzas por las cuales los materiales de la columna tienden a retener cada uno de los componentes. "La naturaleza de la retención es por adsorción"⁽¹²⁾

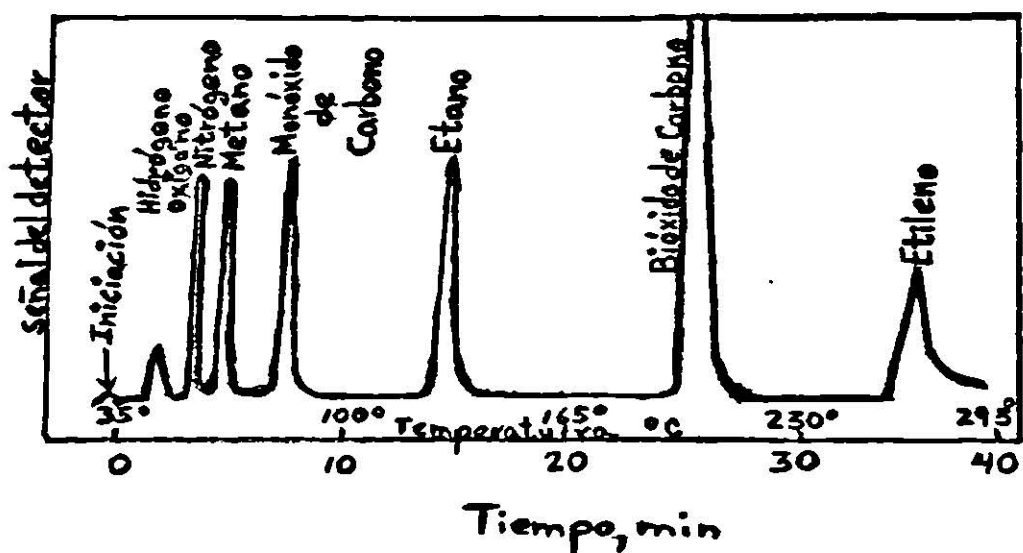
Cuando en la fase gas los componentes se mueven hacia la salida de la columna, son selectivamente retenidos por la fase estacionaria. Por lo tanto, todos los componentes pasan a través de la columna a velocidades variables y emergen en orden inverso a su retención en los materiales de la columna.

A continuación se ilustra un diagrama esquemático del método de elución de la cromatografía de gas:



Al emerger de la columna, la fase gaseosa entra inmediatamente a un detector contiguo a la columna. Aquí los componentes individuales registran una serie de señales que aparecen como una sucesión de picos arriba de la línea base en la curva registrada o cromatograma.

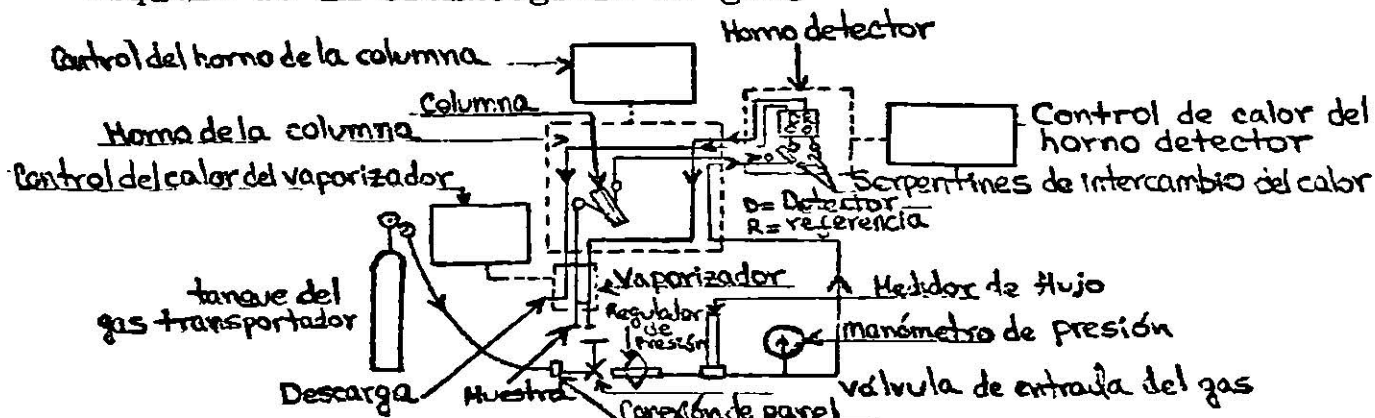
En la siguiente figura se muestra un cromatograma de temperatura lineal programada en columna de 4 pies de criba molecular 5A. Temperatura programada a $6.4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 35° a 291°C .⁽¹²⁾



Un cromatógrafo de gas consta fundamentalmente de :

- 1.- El regulador de presión y medidor de flujo para el abastecimiento del gas transportador.
- 2.- Un sistema de inyección de la muestra.
- 3.- La columna de separación.
- 4.- El compartimiento térmico.
- 5.- El sistema de detección.
- 6.- Un registrador de cinta gráfica.

Esquema de un cromatógrafo de gas.

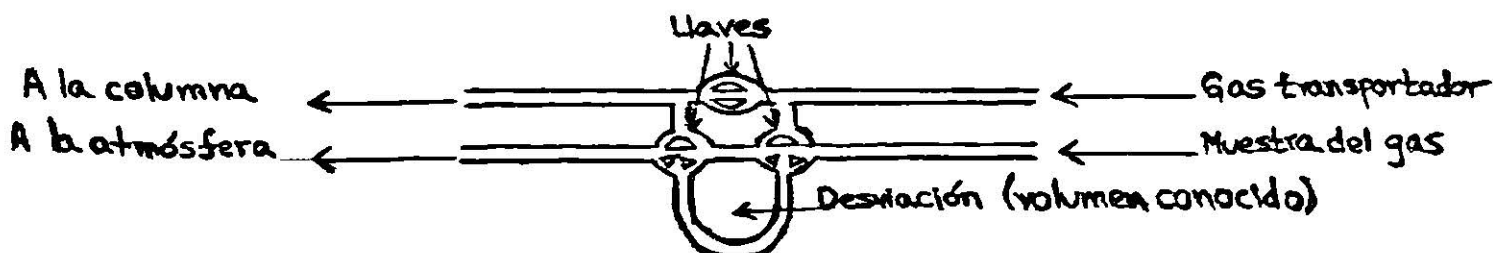


1.- Regulador de presión y medidor de flujo.

La eficiencia de un cromatógrafo depende del mantenimiento de una velocidad de flujo del gas transportador muy constante. El gas transportador, procedente del tanque, pasa a través de una válvula de palanca, un medidor de flujo, con un margen de 0-200 ml/min., indica la velocidad de flujo en el lado de referencia de la celda de conductividad térmica, y un manómetro de presión de 0-4 atm.

2.- Sistema de inyección de la muestra.

Las muestra de gas se inyectan por medio de una válvula de muestreo de gas, llamada divisora de corriente.



En la forma más simple esto es sencillamente un sistema - de vidrio de tres tapones, entre dos de los cuales, hay - un volumen estándar en donde el gas es atrapado. El gas de este circuito capilar de paso, se introduce dentro de la columna, desplazando o haciendo girar una válvula para conectar el circuito con la corriente del gas transportador.

3. Columna cromatográfica.

La columna empacada del cromatógrafo en la cual se efectúa la separación, comúnmente es un tubo de 4 mm (d.i.), de acero inoxidable, cobre, cuproníquel, o vidrio, ya sea doblada en forma de U o en serpentín.

Dentro de la variedad de soportes sólidos disponibles, los derivados de tierras diatomáceas son los más populares, y se preparan de una tierra diatomácea calcinada que ha sido mezclada con un ligante de arcilla, cocido, comprimido y - tanizado. Los soportes sólidos se emplean como fase estacionaria en la cromatografía gas-sólido.

El margen del tamaño de la partícula del material debe mantenerse a un mínimo, tal vez de 60/80, 80/100, o aún de 100/120 mallas.⁽¹²⁾

El gas transportador puede ser nitrógeno, helio, hidrógeno, o argón, para un análisis particular cuando se emplean celdas de conductividad térmica para la detección. Se prefiere al helio debido a su alta conductividad térmica.

4. Compartimiento térmico.

Es un requisito el control preciso de la temperatura de la columna, si lo que se intenta es mantener una temperatura invariable o proveer de una temperatura programada; la programación de la temperatura asegura una separación mejor de los picos de los componentes.

5. Detectores.

Para las columnas empacadas, el detector será un alambre caliente (o termistor) de celda de conductividad térmica.

ANALISIS DE LA CORRIENTE DE ETILENO QUE ENTRA AL PROCESO DE POLIMERIZACION EN LA PLANTA DE REYNOSA, TAMPS. (13)

Técnica Empleada: Cromatografía gas-sólido.

1a. Columna empleada: 2 mts por 1/8" de poropak Q, 80-100 malla.

Condiciones de operación:

Temperatura, ambiente.

Flujo: 50 ml/min.

Amperaje en los filamentos: 200 ma.

Detector: conductividad térmica.

Orden del efluente: metano, etano, bióxido de carbono y -
etileno mezclados.

2a. Columna empleada: 1.5 mts por 1/8" de porasil A., 80-100 ma.
llas.

Condiciones de operación: Las mismas.

Orden del efluente: metano, etano, bióxido de carbono y -
etileno mezclados.

Tomando como estándar interno el metano se pueden calcular las cantidades de etileno presentes en la atmósfera, que en forma general en esta Planta es del orden de 99.99%

I.2.- Oxido de cromo. (Catalizador)

Determinación.(8)

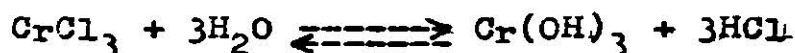
El cuanteo del cromo al estado de óxido tiene como base la precipitación del hidróxido, del cual se obtiene - aquél por calcinación:



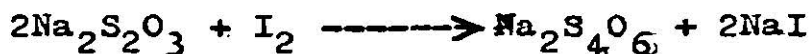
a) Precipitación del hidróxido de cromo por el método de Stock, con yoduro y yodato de potasio.

La solución neutra o ligeramente ácida se trata con un exceso de una solución preparada mezclando partes iguales de solución al 25% de KI y otra al 7% de KIO₃. En la reacción que se verifica se pone yodo en libertad, el cual se elimina adicionando solución de Na₂S₂O₃ al 20%, hasta decoloración; se agregan unos ml más de la solución de yoduro-yodato, con el fin de asegurar la completa precipitación del hidróxido. El precipitado obtenido se filtra, se lava con solución al 2% de NH₄NO₃ caliente, y se calcina juntamente con el papel, y finalmente se pesa como Cr₂O₃.

La precipitación del hidróxido de cromo es debida a un fenómeno hidrolítico:



para que la reacción sea completa, el yodo puesto en libertad se elimina por medio del Na₂S₂O₃:



Cálculos:

$$\frac{F \times P \times 100}{M} = \%$$

$$\text{Factor} = \frac{2\text{Cr}}{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0.6841$$

F=factor gravimétrico

P=peso del precipitado

M=peso de la muestra.

I.3.- Peróxido de Benzóilo⁽⁶⁾ (catalizador)

El peróxido de benzóilo libera yodo del yoduro de potasio:



Esta reacción se produce rápida y cuantitativamente en los disolventes orgánicos que disuelven los dos reactivos. Valorando el yodo libre con tiosulfato sódico I N, se determina la cantidad de peróxido de benzóilo.

Cálculos:

I ml solución N. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0.127 g. de I.

I ml solución N. de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ = 0.121 g. de $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$

$$\text{g } (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2 = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times \text{ml } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times \text{meq } (\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$$

2.- Control de proceso.

Puesto que las variables que controlan el proceso son: presión y temperatura, es indispensable controlarlas y registrarlas durante todo el proceso.

Los datos mínimos requeridos son:

- temperatura en el reactor
- temperatura del producto
- temperatura en el condensador
- presión en el reactor

Además, durante el proceso del Cloruro de Polivinil lo es indispensable controlar el pH, evitando de esta manera la formación de HCl.

3.- Control de producto terminado.

El lote del producto terminado que se ha sometido al proceso del plástico, se almacena en un lugar adecuado, hasta conocer los resultados de las pruebas de los procesos de control verificadas en muestras representativas para obtener la calidad correcta del producto y, mientras tanto no se puede disponer de ninguna de las unidades que lo forman.

Para lograr la calidad correcta del producto, debe llevarse un control que comprende: la dureza, elasticidad, flexibilidad, resistencia a la tracción y elongación del plástico.

Una vez que se conozcan los resultados de las pruebas y el producto se haya aprobado, se pasará al departamento de acondicionamiento para almacenarse.

C A P I T U L O V

I. TIPOS DE DEGRADACION QUE SE PRESENTAN EN EL POLIETILENO Y ESTABILIZACION APROPIADA.

El polietileno presenta tres tipos de degradación: principalmente la termoxidativa y fotooxidativa, y en menor escala la degradación térmica.⁽⁶⁾

I.1.- DEGRADACION TERMICA.

En ausencia completa de oxígeno, el polietileno es estable hasta 290°C. Entre 290 y 350°C. se descompone y dá polímeros de peso molecular más bajo, que son normalmente termoplásticos y con poca producción de etileno.⁽⁶⁾

A. temperaturas superiores a 350°C. se producen productos gaseosos en cantidad creciente, pero el producto principal no es el etileno, sino el butileno. En este respecto, el polietileno difiere del poliestireno, que dá el monómero como producto principal de la degradación.⁽⁶⁾

I.2.-DEGRADACION TERMOXIDATIVA.

En presencia de oxígeno, el polietileno es menos estable. Se han observado cambios en las propiedades físicas y químicas que indican oxidación y degradación de las moléculas del polímero a 50°C.⁽⁶⁾

Los principales efectos de la oxidación del polietileno son variaciones en el peso molecular que se manifiestan por cambios en la viscosidad; cuando son más intensos por deterioro en la resistencia mecánica, desarrollo de olor rancio y cambio de color al amarillo, pardo, y en casos extremos al negro.⁽⁶⁾

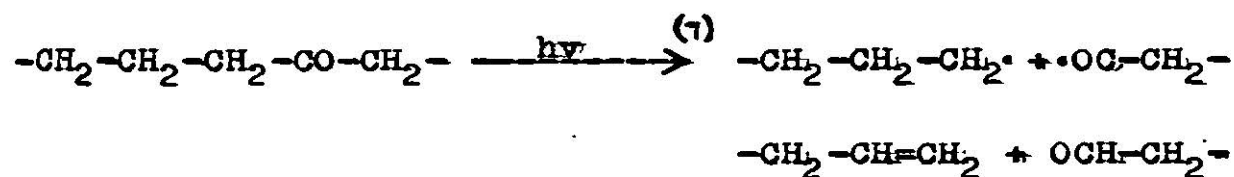
El primer cambio químico que se aprecia mejor examinando el espectro infrarrojo, es la aparición de carbonilos cetónicos, alteración acompañada de un aumento en el peso de la muestra.

El proceso de la oxidación es autocatalítico; aumenta la rapidez de la oxidación a medida que aumenta la cantidad de oxígeno absorbido. La velocidad de oxidación varía de una muestra a otra y es mayor cuando la ramificación de cadena es grande.⁽⁶⁾

La oxidación ocurre principalmente en la superficie de la película, pero después de un extenso intervalo de tiempo, la oxidación se extiende a través del volumen.

I.3.- DEGRADACION FOTOXIDATIVA.

La fotooxidación es producida por radiación de longitudes de onda inferiores a 3000 Å⁽⁶⁾ y los efectos generales son semejantes a los de la oxidación térmica, aunque hay diferencias poco importantes; por ejemplo: en el tipo de la doble ligadura que se forma durante la degradación.



La fotooxidación produce coloración, deterioro en las propiedades físicas y pérdida de resistencia mecánica, que conduce al agrietamiento y ruptura de las muestras sometidas a tensión.

2.- ESTABILIZACION.

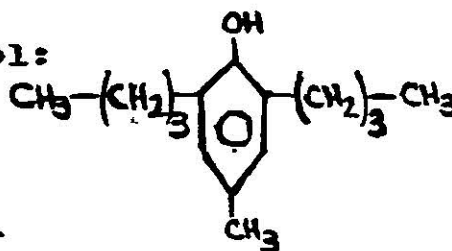
2.1.- Estabilización contra la oxidación térmica.

La oxidación térmica del polietileno puede suprimirse mediante la incorporación de un antioxidante; en general, se pueden utilizar fenoles o aminas.⁽⁶⁾

Al elegir un antioxidante, se prestará atención a puntos como: la ausencia de color y olor, y a la baja volatilidad, para evitar pérdidas durante el tratamiento a temperaturas altas.

Los antioxidantes que se han usado con éxito son:

a) el 2,6-dibutil-4-metilfenol:



b) la p-fenilendiamina:



2.2.- Estabilización contra la degradación fotooxidativa.

La oxidación fotocatalizada del polietileno expuesto a la luz del sol es un problema más grave, ya que la protección no se consigue con tanta facilidad como en el caso de la oxidación térmica.⁽⁶⁾

Los antioxidantes normales son de poca utilidad y la protección más satisfactoria se obtiene incorporando aproximadamente 2% de negro de humo.⁽⁶⁾

La efectividad del negro de humo depende de dos factores principalmente: tamaño de la partícula y grado de dispersión en el polímero.

Sin embargo, cuando el pigmento adicionado excede de un 3% en peso, el polímero presenta pérdida de propiedades mecánicas (elongación, resistencia a la tracción).

TIPOS DE DEGRADACION QUE SE PRESENTAN EN EL CLORURO DE POLIVINI- NILO Y ESTABILIZACION APROPIADA.

I.- Tipos de degradación presentes en el PVC.

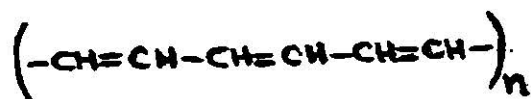
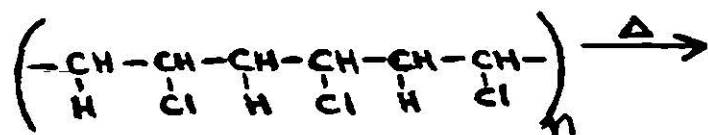
El cloruro de polivinilo es susceptible al igual que el polietileno a las degradaciones termoxidativa y fotoxi-
dativa; pero este polímero sufre un deterioro mayor bajo la -
acción de la temperatura, es decir, es mucho más susceptible a
la degradación térmica.⁽¹⁰⁾

I.I.- DEGRADACION TERMICA.

La degradación se acelera con el incremento de la
temperatura y es un problema que se presenta en el procesamien-
to de la película de PVC, debido a la acción corrosiva del HCL
que se libera durante la degradación, que además produce un de-
coloramiento indeseable. Así también, las propiedades físicas y
mecánicas del polímero se pierden poco a poco, aumentando la -
fragilidad hasta un punto en el cual el plástico se desintegra.⁽¹⁰⁾

Con la liberación de HCL del PVC se originan las -
estructuras poliénicas, que son las responsables de la colora-
ción que adquiere el plástico degradado.

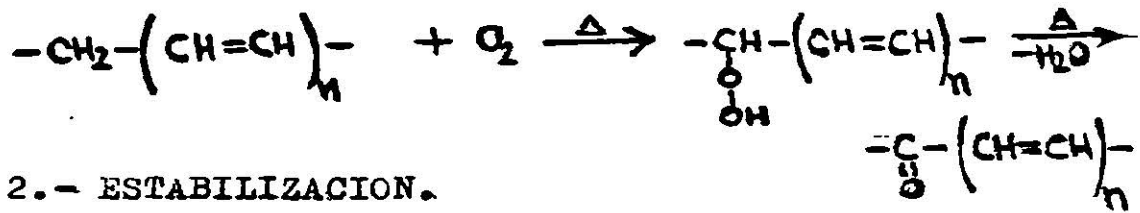
Esto puede explicarse mediante el siguiente meca-
nismo:⁽¹⁰⁾



I.2.- DEGRADACION TERMOXIDATIVA.

La degradación se lleva a cabo en los carbonos vecinos al carbón con doble ligadura. Estos grupos adyacentes CH_2 y CH-Cl reaccionan con facilidad con el oxígeno, con formación de grupos carbonilo.⁽⁹⁾

Esto se explica mediante el siguiente mecanismo:⁽¹⁰⁾



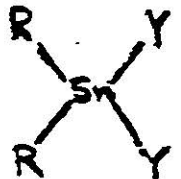
2.- ESTABILIZACION.

2.1.- Estabilización contra la degradación térmica.

Se ha hablado anteriormente del deterioro que sufre el PVC bajo la acción de la temperatura, y de los efectos producidos como la liberación de HCl y la formación de secuencias polieno; para prevenir esto, son usados estabilizadores hechos a base de compuestos organoestannosos.⁽¹⁰⁾

Por ejemplo:

Estabilizador de estaño:



R= grupo alquilo, como n-butil o n-octil.

(Los de n-octil son de baja toxicidad, por lo que son muy usados).

Y= grupo mercapto unido al estaño a través de un átomo de azufre. Este grupo es un éster de ácido mercapto carboxílico.

2.2.- Estabilización contra la degradación termoxidativa.

Se utiliza el mismo sistema que para el polietileno.

C A P I T U L O V

APLICACIONES EN LA AGRICULTURA.

I.- Generalidades.

Entre las principales formas en que se emplean - los productos agroplásticos están: películas, que pueden ser de diferentes espesores, por lo general transparentes; tuberías, que tienen varios usos, donde el principal es el manejo del agua (riego y drenaje)⁽¹⁾.

I.1.- Películas de PVC y polietileno en la producción agrícola.

Estas películas tienen multitud de usos en el campo agrícola entre los que podemos citar: acolchados, túneles, invernaderos, canales de conducción de riego, silos⁽¹⁾, etc..

A continuación se hablará acerca de los efectos - que producen las películas en sus diferentes aplicaciones, así como algunas consideraciones sobre sus aspectos técnicos y económicos.

I.2.- Acolchado de suelos.

El acolchado consiste en tender sobre el suelo ya sembrado películas flexibles cuyo efecto es proteger a la cosecha de la suciedad y de las heladas; estas películas pueden ser de largo, ancho y espesor variables, según convenga al cultivo⁽¹⁾.

Esta técnica ha venido a substituir a los materiales empleados antiguamente como las hojas secas o paja larga.

La colocación de la película resulta sumamente sencilla e inclusive puede mecanizarse.

1.3.-Estudio teórica.

El espesor de una película que puede ser tanto de polietileno como de PVC destinada al acolchonamiento, en general es del orden de 40 a 50 micras.⁽¹⁾

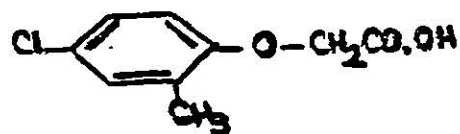
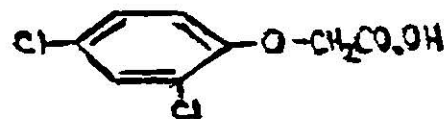
Debido a que uno de los objetivos del acolchonamiento es el de controlar la temperatura del cultivo - tanto en el día como por la noche, la película de plástico se comporta como un filtro de doble efecto, donde durante el día ha de transmitir al suelo el máximo de calorías y por la noche conservarlas; lo que producirá el efecto de evitar las heladas.

Para este fin se producen películas transparentes.

a.) Película transparente.

Debido a que la transmisión al suelo de las radiaciones visibles supera al 80% en esta película, también posee una excelente transmisión de las ondas caloríficas, lo que provoca el calentamiento del suelo y por consiguiente acelera la germinación de las plantas y da precocidad en la producción;⁽¹⁾ tiene la desventaja de favorecer el crecimiento de las hierbas malas, lo que puede evitarse mediante el uso de herbicidas, ejemplo: el sulfato de cobre, el sulfato ferroso, el 2,4-diclorofenoxiacético,

el 2-metil-4-clorofenoxiacético:



1.4.-Aspectos económicos.

Además de las propiedades técnicas que poseen los acolchonamientos, pueden citarse las siguientes propiedades que dan por resultado una disminución en los gastos de cultivo:⁽¹⁾

- a) Existe un mayor aprovechamiento de los elementos naturales (agua y temperaturas) lo que origina una disminución en la mano de obra.⁽¹⁾
- b) Las labores superficiales como son: la cava, abono y riego se llevan a cabo sólo una vez, es decir, antes del acolchado; pudiendo más tarde rotar cultivos utilizando las mismas instalaciones, o sea que es posible sembrar por temporadas diferentes cultivos, limitándose la operación a recolectar y plantar.⁽¹⁾
- c) Se obtienen mayores ganancias ya que en muchas ocasiones las cosechas aumentan de un 25 a un 100%.

-Ejemplos de acolchonamiento.

1.5.-Cultivo de la fresa.

La fresa es uno de los cultivos más laboriosos y difíciles que existen; con la ayuda del acolchonamiento con películas de polietileno transparentes, el problema se ha reducido, obteniéndose aumento en la producción de la primera cosecha de casi un 100%.

La anchura del film usado, normalmente es de 1 mt. para así poder acolchar pasillos de 80 cms. de ancho.

En Estados Unidos se hicieron ensayos para la siembra de fresa que en un principio, con el suelo desnudo se obtenían aproximadamente 2.25 tons/Ha.; y después con la ayuda del acolchonamiento se alcanzan rendimientos hasta de 9 a 20 ton/Ha., lo que da una idea de la enorme ventaja lograda con esta técnica.⁽¹⁾

-Cultivo del tabaco.

Es otro de los cultivos favorecidos por la técnica de acolchonamiento.

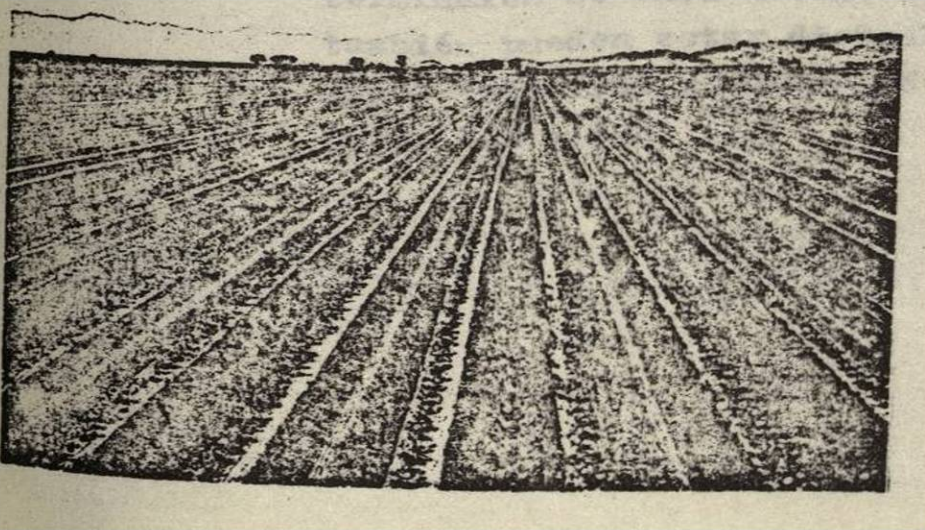
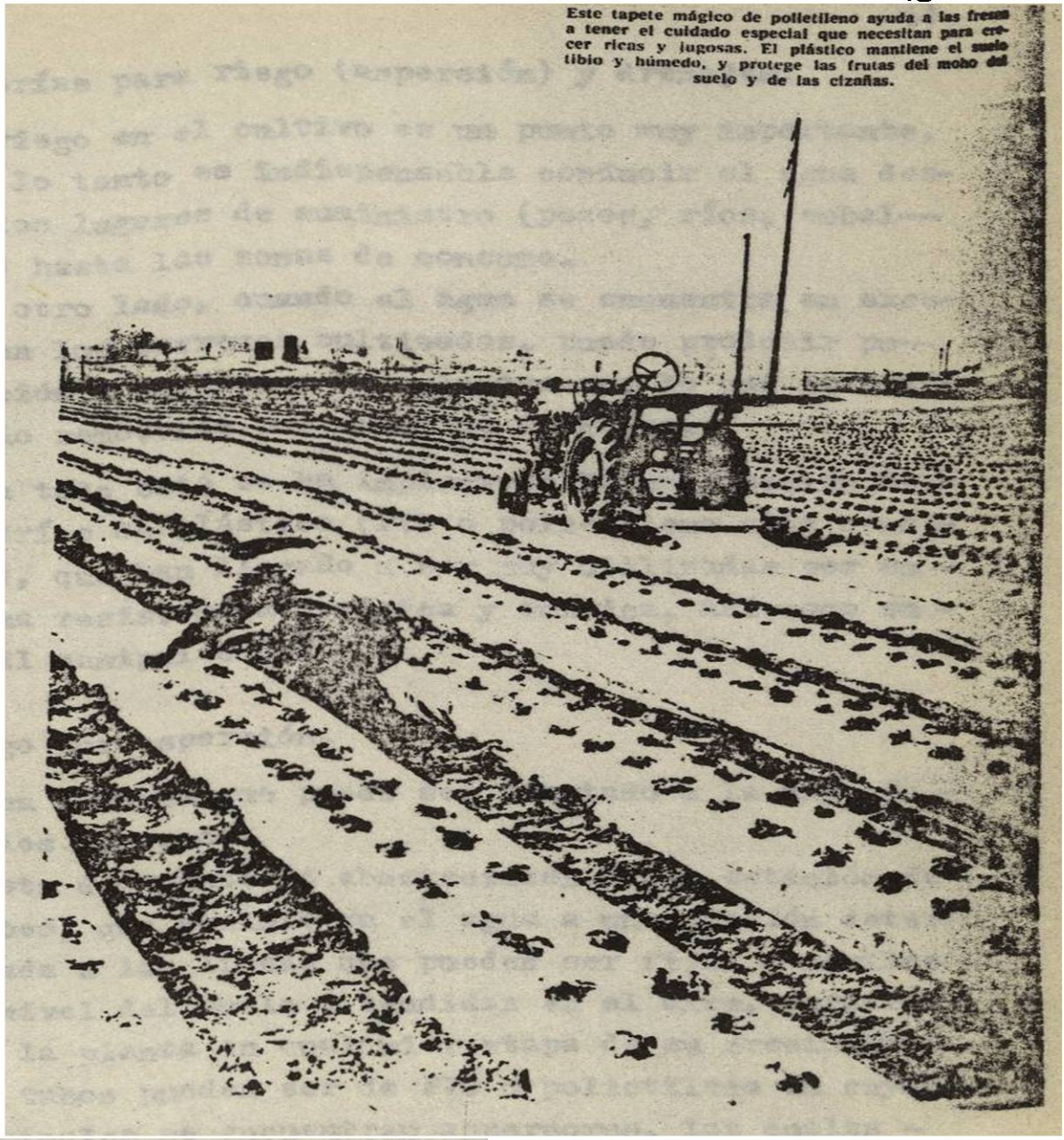
Para este cultivo se recomienda una película de 1.4 mts. de ancho, disponiendo las plantas a una distancia de 50 cms. entre ellas.⁽¹⁾

1.6.-Tiempo de vida útil de las películas.

Las películas pueden llegar a tener una vida útil de varios meses, pero es importante que el agricultor conozca sus requerimientos de tiempo, ya que de esta manera el técnico en aditivos y estabilización puede formular para llegar a completar tales requerimientos. La duración de las películas también depende del cuidado tenido durante su instalación.⁽¹⁾

Las películas transparentes son recomendadas para una temporada, pero si la formulación de estabilización es apropiada, tiene más tiempo de duración.

Este tapete mágico de polietileno ayuda a las frutas a tener el cuidado especial que necesitan para crecer ricas y jugosas. El plástico mantiene el suelo tibio y húmedo, y protege las frutas del moho del suelo y de las cizañas.



2.- Tuberías para riego (aspersión) y drenajes.

El riego en el cultivo es un punto muy importante, por lo tanto es indispensable conducir el agua desde los lugares de suministro (pozos, ríos, embalses) hasta las zonas de consumo.

Por otro lado, cuando el agua se encuentra en exceso en los terrenos cultivados, puede producir pudrición o asfixia a las plantas por lo que es necesario removerla por medio de drenajes.

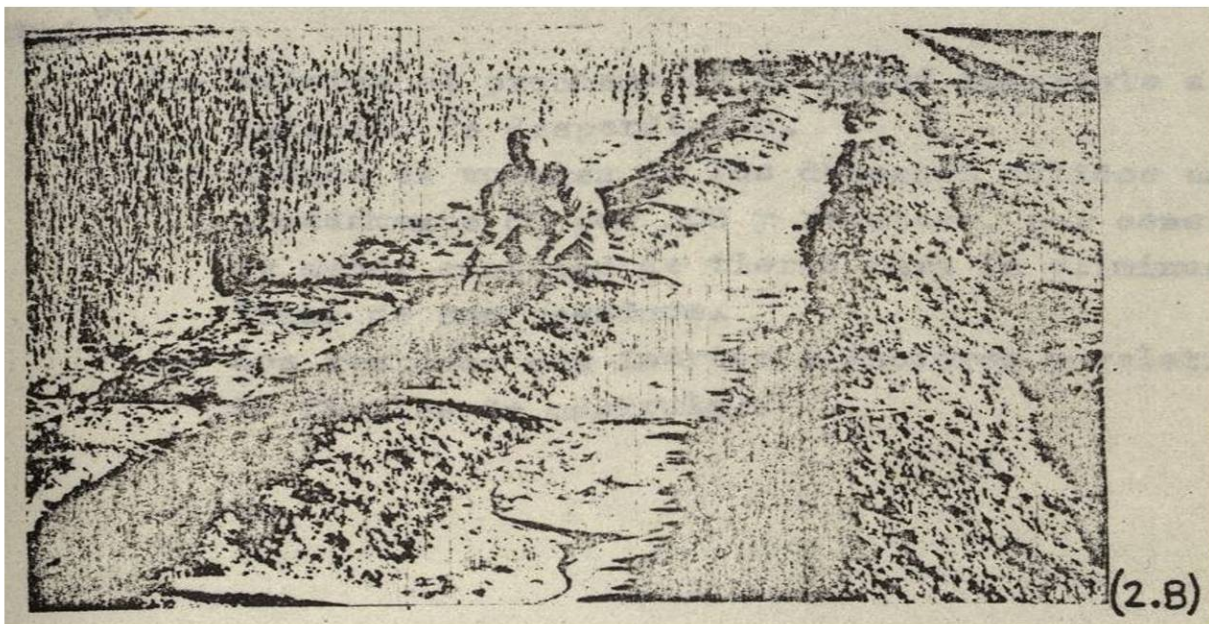
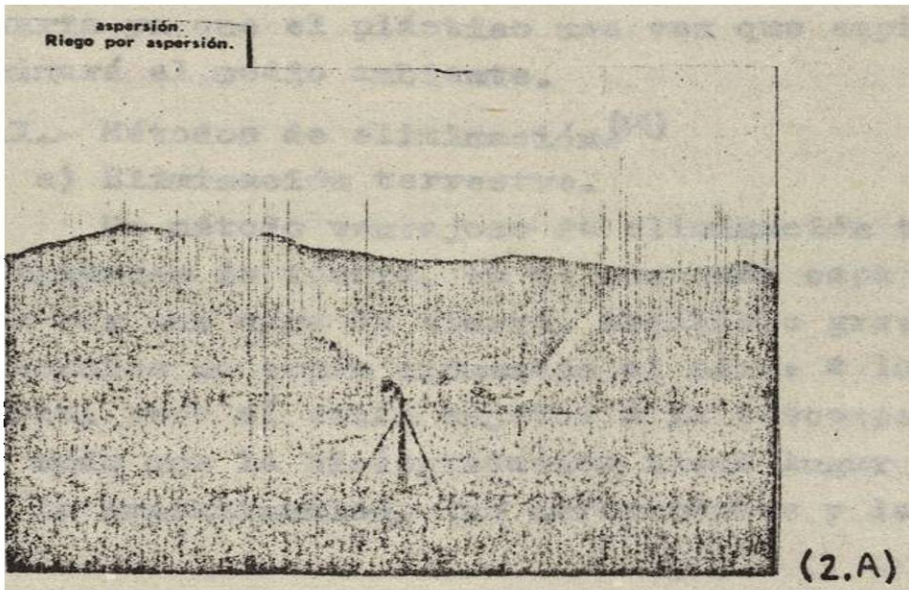
Para todo esto se ha implantado la utilización de tuberías de plástico (PVC o polietileno alta densidad), que han llegado a ser muy utilizadas por su buena resistencia mecánica y química, así como su fácil manipulación.⁽¹⁾

2.I.- Riego por aspersión.

Es un sistema que puede ser adaptado a la mayoría de los terrenos.

Consta de fuente de abastecimiento con estación de bombeo, que suministra el agua a una presión determinada a las líneas que pueden ser fijas o móviles al nivel del suelo o tendidas en el aire, para regar la planta en cualquier etapa de su crecimiento. Los tubos pueden ser de PVC o polietileno en cuyas terminales se encuentran aspersores, los cuales también pueden estar distribuidos a lo largo de la línea principal y controlados automáticamente.⁽¹⁾

(Fig. 2.A y 2.B)



3.- CONTAMINACION.-

Una vez ya quitada la película del cultivo, deberá llevarse a un lugar adecuado para su eliminación, la cuál es muy necesaria ya que el plástico una vez que empiece a degradarse se contaminará el medio ambiente.

3.1.- Métodos de eliminación.⁽¹⁴⁾

a) Eliminación terrestre.

Un método ventajoso de eliminación terrestre es el relleno higiénico de tierra, en el que cada capa de desechos es recubierta por una capa de tierra, arcilla o grava. En esta forma, los desechos no están expuestos al aire, a los bichos o a los roedores, pero sí están sujetos a la descomposición bacteriana, de modo que la biodegradación tiene lugar en una forma que evita la contaminación, las enfermedades y la fealdad.⁽¹⁴⁾

b) Incineración.

Un método cada vez más utilizado es el de la incineración.

El proceso de incineración presenta las siguientes ventajas:⁽¹⁴⁾

- 1.- Elimina el problema de la salud inherente a la acumulación de desperdicios.
- 2.- Reduce el volumen de los desechos sólidos en aproximadamente 80 por 100 y requiere, por consiguiente menor cantidad de tierra para la eliminación final de sus residuos.
- 3.- Los residuos son inertes e inodoros y relativamente fáciles de manipular.

CONCLUSIONES.

A. continuación y para ilustrar aún más la importancia mundial que tienen los agroplásticos, se presentan algunos datos estadísticos de los países que consumen en mayor cantidad estos materiales para fines agrícolas.

CONSUMO ESTIMADO EN 1979⁽ⁱⁱ⁾

Japón.	350,000 tons.
U.S.A.	145,000 tons.
Alemania Occidental	130,000 tons.
Italia.	105,000 tons.
Francia.	98,000 tons.
Inglaterra.	67,000 tons.
España.	58,000 tons.

Se ve que Japón es uno de los países que ha alcanzado un mayor desarrollo en el uso de estos materiales, en comparación con México, el Japón emplea más PVC y polietileno en el campo que todo lo que nuestro país emplea en diferentes aplicaciones; lo que da una idea clara de la gran importancia que tienen los agroplásticos en ese país, que desde su más remota antigüedad ha sido agricultor.

Entre los países con mayores cultivos protegidos con acolchado se encuentran:⁽ⁱⁱ⁾

1979

Japón	300,000 Has.
U.S.A.	150,000 Has.
Francia.	72,000 Has.
Italia.	48,750 Has.
España.	40,050 Has.

Las razones por las cuales se justifica la adopción de las técnicas de los agroplásticos son:

- a) Incrementar la producción.
- b) Explotación de tierras de temporada, aún fuera de ésta.
- c) Almacenaje de cosechas y alimentos de animales en zonas de pocos recursos.
- d) Protección de las cosechas contra las inclemencias del tiempo.
- e) Conducción del agua hasta las zonas de explotación.
- f) Pérdidas mínimas de agua y nutrientes por medio de la dosificación directa (riego por goteo).

Cada día se tecnificará la agricultura empleando materiales que para el campesino son ahora nuevos, pero que las industrias tendrán que promover haciendo un esfuerzo y una planeación a nivel nacional, ya que la mayor parte de nuestro territorio es desértico.

Los técnicos agrícolas deben ser capacitados con el conocimiento de las nuevas técnicas en las que trabajan Japón y Estados Unidos principalmente.

BIBLIOGRAFIA.

1. HEINZ. BAUMANN.
APLICACION. DE LOS PLASTICOS A LA AGRICULTURA.
ED. BLUME, BARCELONA-MADRID, 1968
2. GLORIA BOCARDI PEREZ.
ESTUDIO DE LOS RIESGOS Y MEDIDAS DE SEGURIDAD EN EL MANEJO
DE ETILENO Y POLIETILENO.
TESIS PROFESIONAL.
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE MEXICO.
MEXICO, D.F. 1972.
3. J. BRYANT CONANT.
QUIMICA DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS.
ED. AGUILAR; S.A., ESPAÑA, 1963, p. 485-486.
4. GREGORY R. CHOPPIN.
QUIMICA.
PUBLICACIONES CULTURAL, S.A., MEXICO, D.F., 1970, p. 642-643
5. G. DEVORE
QUIMICA ORGANICA.
PUBLICACIONES CULTURAL, S.A., MEXICO, D.F., 1969, p. 195,
201, 209, 372.
6. KIRK RAYMOND E., y OTHMER DONALD F.
ENCICLOPEDIA DE TECNOLOGIA QUIMICA.
ED. UTHERA, MEXICO, 1966, TOMO III, p. 149. TOMO VI, p. 97.
TOMO XII, p. 585. p. 845-857. TOMO XVI, p. 51-57.

7. P. MARTINEZ de las MARIAS.
QUIMICA Y FISICA DE LOS ALTOS POLIMEROS.
ED. ALHAMBRA, ESPAÑA, 1972, p. 2, 4, 12, 13, 72, 82, 112, 113, 114.
8. FERNANDO OROZCO D.
ANALISIS CUANTITATIVO
ED. PORRUA, S.A., MEXICO, 1973, p. 99.
9. PERRY, JHON. F.
MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO.
ED. UTHERA, MEXICO, D.F., 1976, Vol. I. p. 177, 182, 186.
10. PLASTICOS Y RESINAS.
ED. COSMOS, U.S.A., 1960, MARZO-ABRIL #4, p. 18, 19, 20, 21.
11. SECRETARIA DE COMERCIO.
ANUARIO ESTADISTICO DE PLASTICOS.
IMPRESO EN MEXICO, 1980.
12. HOBART H. WILLARD
METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS
COMPANIA ED. CONTINENTAL, MEXICO, D.F., 1965, p. 615, 616,
617, 618, 619, 620, 621, 622, 623.
13. INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO.
14. TURK. TURK. WITTES
ECOLOGIA-CONTAMINACION-MEDIO AMBIENTE
NUEVA ED. INTERAMERICANA, MEXICO, D.F., 1973, p. 147-149.

