

Cinética de degradación química de residuos de polietileno de baja densidad (PEBD) por disolución en aceite esencial de *Eucalyptus globulus*

Kinetics of chemical degradation of low density polyethylene (LDPE) waste by dissolution in *Eucalyptus globulus* essential oil

Recibido: noviembre 11 de 2022 | Revisado: noviembre 13 de 2022 | Aceptado: noviembre 19 de 2022

RENÉ VIGNATI DUEÑAS¹
JOSÉ IANNAONE^{1,2}

RESUMEN

Los residuos plásticos pueden pretratarse para convertirse en residuos menos contaminantes o en insumos para producción de otros productos, y de esta manera lograr una economía circular. No obstante, la química verde viene creciendo, quedando mucho por investigar e innovar. En este trabajo se estudió la cinética de degradación de residuos de polietileno de baja densidad (PEBD), por disolución en aceite esencial de *Eucalyptus globulus* (AEEG). Las muestras de PEBD de 1 cm de ancho por 3 cm de largo, se disolvieron a 0,1% de AEEG, por un lapso de 10 h, obteniéndose cada hora una muestra, por triplicado. En las muestras de PEBD se determinaron las propiedades mecánicas y la pérdida de peso. Los datos se modelaron con tres ecuaciones de regresión: lineal, exponencial y polinómica cuadrática; y se compararon por su bondad de ajuste. Se obtuvo un modelo polinómico cuadrático para las propiedades mecánicas. Se caracterizaron por espectroscopía infrarroja transformada de Fourier (FTIR) tanto el PEBD y AEEG. Los espectros FTIR demostraron que hubo una mínima transferencia de masa del PEBD al AEEG, que produjo una reducción del espesor de PEBD. Aunque no hubo disolución completa de las muestras, hubo una degradación parcial y podría usarse como pretratamiento para biodegradarlas mediante compostaje.

Palabras clave: degradación de plásticos, eucaliptol, reciclar, resistencia a la tracción, tensión de rotura, tenacidad

ABSTRACT

Plastic waste can be pretreated to become less polluting waste or inputs for the production of other products, thus achieving a circular economy. However, green chemistry has been growing, there is still much to investigate and innovate. In this work, the degradation kinetics of low-density polyethylene (LDPE) was studied by dissolution in essential oil of *Eucalyptus globulus* (AEEG). The LDPE samples, 1 cm wide by 3 cm long, were dissolved in 0.1% AEEG for a period of 10 hours, obtaining a sample every hour in triplicate. Mechanical properties and weight loss were determined in the LDPE samples. The data was modeled with trend curves: linear, logarithmic, exponential and polynomial; and compared for their goodness of fit. It was obtained a quadratic polynomial model for the mechanical properties. Both LDPE and AEEG were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). FTIR spectra showed that there was minimal mass transfer from LDPE to AEEG, resulting in a reduction in LDPE thickness. Although there was no complete dissolution of the samples, there was a partial degradation, and it could be used as a pretreatment to biodegrade them through composting.

Keywords: breaking stress, eucalyptol, plastic degradation, recycling, tensile strength, toughness

¹ Escuela Universitaria de Posgrado (EUPG). Grupo de Investigación en Sostenibilidad Ambiental (GISA). Universidad Nacional Federico Villarreal, Lima-Perú

² Escuela de Posgrado (EPG) Grupo de Investigación "On Health". Universidad Ricardo Palma, Lima-Perú

Autor para correspondencia
E-mail: 2019319661@unfv.edu.pe
renevig@hotmail.com

© Los autores. Este artículo es publicado por la Revista Campus de la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de San Martín de Porres. Este artículo se distribuye en los términos de la Licencia Creative Commons Atribución No-comercial – Compartir-Igual 4.0 Internacional (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), que permite el uso no comercial, distribución y reproducción en cualquier medio siempre que la obra original sea debidamente citada. Para uso comercial contactar a: revistacampus@usmp.pe.

<https://doi.org/10.24265/campus.2022.v27n34.06>

Introducción

Ha habido muchos incidentes documentados del impacto del plástico en los ecosistemas y la vida silvestre (Fernández, 2020). Las publicaciones revisadas por pares sobre los impactos plásticos se remontan a la década de 1980 (Monteiro et al., 2018).

Una gran cantidad de desechos plásticos se ha vertido al medio ambiente en todo el mundo, lo que provoca el problema actual de contaminación blanca. Los plásticos de desecho acumulados en el medio ambiente pueden degradarse aún más en pequeñas piezas como microplásticos y nanoplásticos a través de la intemperie, lo que causará más daño al medio ambiente y a los humanos que los plásticos grandes. Por lo tanto, es necesario considerar la producción y eliminación de plástico (Noguchi et al., 1998a, 1998b).

Algunos de los métodos utilizados para gestionar los residuos plásticos incluyen: vertedero, incineración, reciclaje químico y procesos mecánicos (Hamad et al., 2013; Kan & Demirboğa, 2009; Thakur et al., 2018). La desventaja del vertido es la no degradabilidad o la lenta tasa de degradación de los plásticos. Con la incineración, durante el proceso se producen emisiones tóxicas como dioxinas, furanos, mercurio y bifenilos policlorados (Wu et al., 2014). El reciclaje mecánico permite la reutilización de los residuos sólidos plásticos para formar un nuevo producto con las mismas características inherentes (Garforth et al., 2004; Gertsakis & Lewis, 2003; Hong & Chen, 2017). Además, los métodos que incluyen procesos de disolución se encuentran entre los propuestos como los

más amigables y rentables con el medio ambiente (Zhao et al., 2018).

Por otro lado, los aceites naturales están compuestos principalmente por terpenos, sesquiterpenos y compuestos aromáticos. Los terpenos juegan un papel en los mecanismos de defensa de las plantas y atraen insectos para la polinización. Los terpenos poseen subunidades de isopreno; de los cuales se han identificado alrededor de 30 000 diferentes en raíces, rizomas, tallos, hojas, flores, frutos y semillas para una variedad de plantas. Estos incluyen madera de coníferas, bálsamos, cítricos, cilantro, eucalipto, limoncillo, clavel, alcaravea, especies de menta y pimienta, romero, salvia y tomillo, entre otros. Los terpenos son la causa de los conocidos olores agradables, sabores especiados y propiedades farmacológicas que exhiben las plantas antes mencionadas (Baser & Buchbauer, 2009; Breitmaier, 2006; Gil- Jasso et al., 2019; Stashenko, 2009; Wilbon et al., 2013). El limoneno, el componente principal de los aceites esenciales que se encuentran en las frutas cítricas, es supuestamente el terpeno más investigado (Gutiérrez et al., 2014; Nolzco-Cama et al., 2020). El limoneno disuelve las mismas cantidades de poliestireno expandido residual (WEP) que algunos disolventes orgánicos, pero tiene problemas de bajo rendimiento y alto costo de extracción. El uso de aceites naturales alternativos es una alternativa prometedora y respetuosa con el medio ambiente para reciclar plásticos para envases (Hattori et al., 2008). Puede considerarse un proceso ecológico porque el CO₂ las emisiones se reducen en comparación con otros métodos y ofrece la oportunidad de reutilizar el material; aunque esta es todavía un área en desarrollo (Rosen, 2018; Vaccaro, 2017).

Esta preocupación lleva a plantear interrogantes sobre qué hacer al respecto, y entonces fruto de una exhaustiva revisión de literatura se encontró un tratamiento “verde” de plásticos que permita reducir el impacto ambiental por su uso (Zhang et al., 2019). Esta alternativa viene a ser el uso de aceites esenciales para la degradación de plásticos, pues diversos trabajos han mostrado su efectividad (Gil-Jasso et al., 2019; Zhao et al., 2018).

Por ende, el uso de polímeros existentes y ampliamente comercializados se convierten en un problema de eliminación debido al tiempo que tardan en descomponerse de forma natural y al impacto que tienen en el medio ambiente durante el proceso de degradación (Xiu et al., 2003). Varias metodologías y acciones se han propuesto para abordar este problema, que va desde el desarrollo de materiales biodegradables hasta métodos de reciclaje más sostenibles (Hong & Chen, 2017). El uso de aceites esenciales se ha probado en poliestireno expandido con buenos resultados, pues se pudo reciclar tanto el plástico como el aceite esencial para volverlo a reusar (Noguchi et al., 1998a, 1998b).

El objetivo de la presente investigación fue determinar la cinética de degradación química de residuos de polietileno de baja densidad (PEBD) por disolución en aceite esencial de *Eucalyptus globulus* (AEEG).

Método

Extracción de aceite esencial: se usó la técnica de arrastre de vapor con un equipo con capacidad de 8 kg por lote de material acero inoxidable de fabricación artesanal (Tisserand & Young, 2013).

Propiedades mecánicas: Se empleó el equipo denominado TA.HD plus C Texture Analyser, para medir las propiedades mecánicas del polietileno de baja densidad usando la norma ASTM D882 (Jordan et al., 2016). Los parámetros establecidos de prueba fueron: modo: tensión, velocidad de prueba: 8,33 mm/s, velocidad post prueba: 10 mm/s, distancia: 200 mm y con una sensibilidad de rotura: 0,5 g.

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier – Reflectancia total atenuada: los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (ATR-FTIR) del aceite esencial y del polietileno de baja densidad tratado, se obtuvieron utilizando el espectrómetro de transformación infrarroja de Fourier Nicolet iS50 (Thermo Scientific, Alemania) equipado con un accesorio de rebote ATR Miracle Diamond 3 (Thermo Scientific) (Petit & Puskar, 2018). Los parámetros de medida (Gulmine et al., 2002) fueron: AEEG: 128 barridos, número de onda de 600 a 4000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} a cada 0,15 mL de muestra. Para el **PEBD:** 128 barridos, número de onda de 600 a 3500 cm^{-1} , y una resolución de 2 cm^{-1} .

Procedimiento

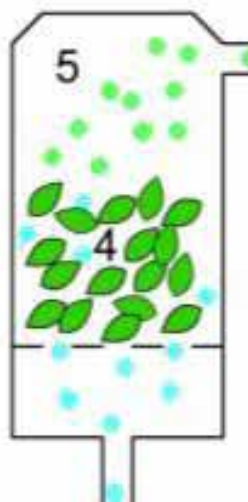
Recolección de materia prima: la hora de recojo inició a las 6.00 a.m. en la que se concentra mejor los AEEG. Se recolectaron hojas tiernas del eucalipto, de edad de dos a tres años durante el mes de abril de 2022. La zona de recolección fue el bosque de eucaliptos del sector el Calvario del distrito y provincia de Acobamba, Huancavelica, Perú (12° 50' 34" LS, 74° 34' 10" LO). La cantidad de hojas de eucalipto recolectada fue de 20

kg. En adición, se recolectaron opérculos y hojas secas del suelo, para obtener el rendimiento en aceite esencial.

Extracción del AEEG: se utilizó el método de destilación con agua – vapor. Para ello, se añadió 5 Kg de hojas frescas en un tanque de extracción de acero inoxidable de capacidad de 15 L, esto es un lote de extracción. Estas hojas yacen en el tanque en una canastilla suspendida sobre 2 L de agua potable, evitando que las hojas tengan contacto con el agua, como se aprecia en el Esquema 1 (Figura 1).

Figura 1

Esquema para la extracción del aceite esencial de eucalipto

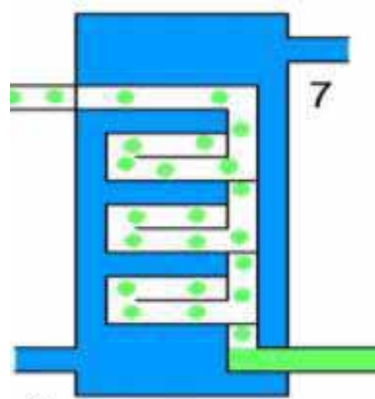


Mediante la adición de calor por medio de una hornilla a gas, el agua se llevó a temperatura de 83 a 85 °C, hasta vaporizar, para obtener aceite esencial mediante el arrastre de vapor de agua. En la Figura 1, se aprecian burbujas azules que representan el vapor de agua y las burbujas verdes, constituyen burbujas de agua arrastrando el AEEG (Figura 1). El tanque de extracción de acero inoxidable está conectado con un tanque refrigerante que consiste en un tubo de cobre de ¼” enrollado, sumergido en agua fría. Por

este condensador para la mezcla de vapor de agua y aceite esencial con la finalidad de que se condensen los vapores y se puedan recuperar. Esto ocurre de manera similar como se aprecia en el esquema de la Figura 2.

Figura 2

Esquema 2 para la extracción del aceite esencial de eucalipto



Finalmente, se obtuvo un líquido separado en dos fases: una acuosa y otra aceitosa. Luego, el aceite esencial fue separado utilizando una pera de decantación. Se envasó en un frasco ámbar para evitar su oxidación y posteriormente almacenó a 4 °C. Para el cálculo del rendimiento (R), se utilizó la siguiente fórmula, $R (\%) =$

$$\frac{\text{Cantidad de aceite (g)}}{\text{Cantidad de material vegetal (g)}} \times 100.$$

Disolución de plástico: para cada experimento, se colocó 1 g de aceite esencial en viales de vidrio de 5 mL. Luego, se agregaron diferentes cantidades de PEBD (0,1 % en peso) y anotaron los datos de las variables dependientes cada h hasta un máximo de 10 h. Todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (19 °C).

Recuperación del PEBD. Para recuperar el PEBD disuelto, se retiró

el plástico degradado y añadió 1 mL de etanol al plástico y agitó durante dos minutos. A continuación, se lavó tres veces con 1 mL de isopropanol. Finalmente, el sólido blanco se exprimió entre capas de papel de filtro y dejó secar a temperatura ambiente por 1 h.

Caracterización: Los datos infrarrojos (IR) se recopilaron utilizando el espectro FTIR. Se analizó, en primera instancia, cada espectro por separado, y posteriormente se compararon ambos espectros (AEEG y PEBD).

Análisis de datos: Se determinó el análisis de varianza con un diseño completo al azar para los datos de propiedades mecánicas del PEBD a un $p < 0.05$. Posteriormente, se aplicó la prueba de Tukey y determinó el rendimiento como:

$$\eta = \frac{\text{volumen de aceite (mL)}}{\text{Peso de muestra (g)}} \times 100.$$

El análisis de regresión entre el tiempo de disolución, las propiedades mecánicas y la pérdida de peso se ejecutaron con el programa MS Excel. Primero se graficó las variables dependientes con la dependiente, y posteriormente, añadió la línea de tendencia, probando todas las que ofrece el programa hasta que se encontró el modelo con mejor bondad de ajuste (coeficiente de determinación, R^2). Los tres modelos que se obtuvieron con el MS Excel fueron: Lineal: $Y = a + bX$; Exponencial: $Y = e^b$ y Polinómico cuadrático: $Y = aX^2 + bX + c$.

Resultados

Extracción del AEEG

El análisis de varianza del rendimiento de AEEG fue significativo entre los tres

tratamientos ($F=117,44$; $p < 0,05$). El tratamiento A corresponde a hojas frescas, el tratamiento B a hojas secas y finalmente el tratamiento C a opérculos. Se observaron diferencias significativas entre todos los tres tratamientos (Tabla 1). El mejor tratamiento fue el A. Por esta razón, se continuó la siguiente fase del trabajo con el tratamiento de mayor rendimiento puesto que el costo de extracción demanda una mayor capacidad de extracción.

Tabla 1

*Rendimiento de extracción de tres tratamientos con base al aceite esencial de *Eucalyptus globulus* (AEEG).*

Tratamiento	Rendimiento (%)
A	0,763 ± 0,091 ^a
B	0,610 ± 0,046 ^b
C	0,060 ± 0,010 ^c

Las medias que no comparten una letra en la misma columna son significativamente diferentes según la prueba de Tukey. Tratamiento: a = hojas frescas, b = hojas secas, y c = opérculos.

Cinética de la pérdida de peso

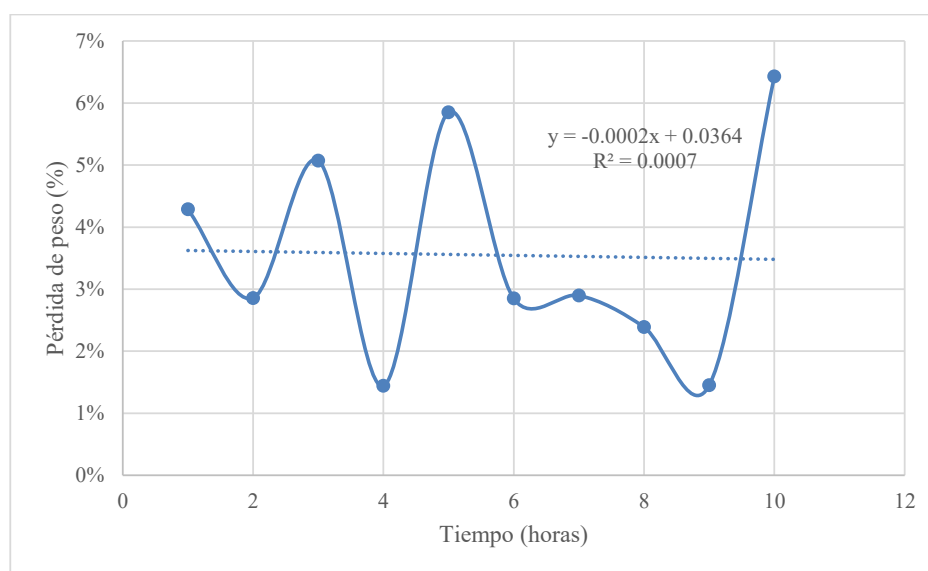
La Tabla 2, corresponde a la cinética de la pérdida de peso del PEBD tratado con AEEG. Las pérdidas se midieron cada hora, y los valores no presentaron pérdidas significativas, y tampoco mostraron alguna tendencia definida.

Tabla 2*Cinética de pérdida de peso del polietileno de baja densidad (PEBD).*

Tiempo (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pérdida de peso (%)	4	3	5	1	6	3	3	2	1	6

La Figura 3 revela que no existe una tendencia definida de la pérdida de peso a través del tiempo. Incluso se observa que, el modelo lineal prácticamente no

explica la variación de la pérdida de peso en el tiempo ($R^2 = 0,0007$), así como otros modelos (exponencial y polinomial) no representan esta cinética.

Figura 3*Cinética de la pérdida de peso del polietileno de baja densidad (PEBD)*

Cinética de las propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas del PEBD evaluadas también fueron objeto de estudio ya que no hubo disolución del plástico y era probable que, al menos su estructura se haya visto debilitada por el tratamiento con AEEG. Los parámetros evaluados fueron tres: “Strength”, “Breaking strain” y “Toughness”. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para estos tres parámetros, y el análisis de datos que permiten discernir si existe una cinética de degradación a

este nivel. La Tabla 3 corresponde a los resultados de los parámetros mecánicos, donde se observan a cada tiempo (h) tratado con AEEG. El tratamiento 1 es el testigo y a partir del tratamiento 2 al 11 son las muestras de PEBD tratados por 10 h. La muestra se midió a cada h para ver el efecto en cada uno de los tres parámetros de estudio. De acuerdo con el análisis de varianza, en todos los parámetros se encontraron diferencias significativas entre las muestras, y se aplicó la prueba de Tukey.

Tabla 3

Parámetros mecánicos del polietileno (PEBD) tratado con aceite esencial de Eucalyptus globulus AEEG con base al “strength”, “Breaking strain” y “Toughness” durante 10 h.

Tratamiento	Parámetros mecánicos		
	Strength	Breaking strain	Toughness
	MPa	%	MJ/m ³
1 (Testigo)	21,92 ± 1,96 ^{a, b}	194,02 ± 14,62 ^a	25,96 ± 1,30 ^a
2	21,60 ± 1,70 ^{a, b}	180,99 ± 17,33 ^a	26,00 ± 5,72 ^a
3	25,68 ± 2,18 ^a	148,11 ± 4,65 ^b	18,84 ± 2,43 ^b
4	20,72 ± 1,07 ^{a, b, c}	133,02 ± 3,61 ^{b, c}	14,42 ± 2,49 ^b
5	20,61 ± 2,12 ^{b, c}	141,08 ± 10,63 ^b	13,62 ± 0,60 ^{b, c}
6	19,84 ± 2,26 ^{b, c}	99,73 ± 9,26 ^d	6,71 ± 0,71 ^{d, e}
7	19,86 ± 1,82 ^{b, c}	138,94 ± 2,16 ^b	12,82 ± 0,80 ^{b, c, d}
8	20,17 ± 1,28	83,56 ± 6,56 ^d	3,84 ± 0,32 ^e
9	20,15 ± 0,90 ^{b, c}	91,87 ± 2,55 ^d	6,07 ± 0,54 ^e
10	19,16 ± 2,02 ^{b, c}	96,04 ± 14,01 ^d	4,92 ± 0,97 ^e
11	16,38 ± 0,92 ^c	106,34 ± 2,45 ^{c, d}	7,60 ± 1,31 ^{c, a, e}

Parámetros mecánicos

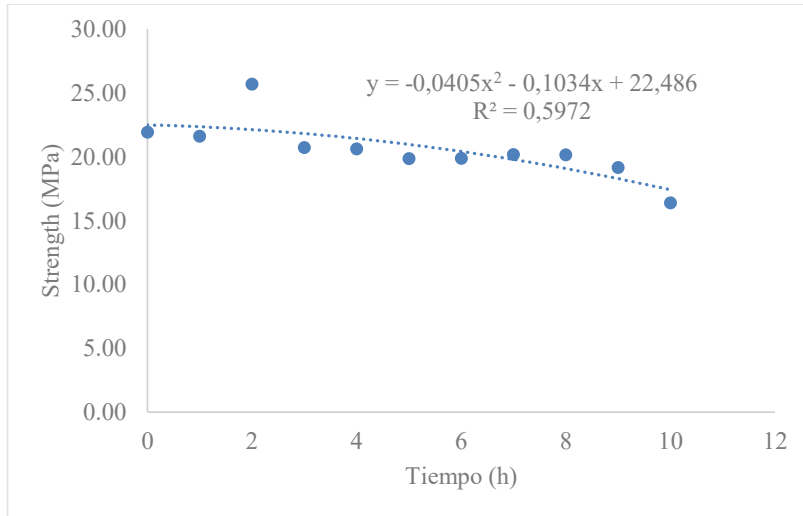
Las medias que no comparten una letra en la misma columna son significativamente diferentes según la prueba de Tukey.

Parámetro “Strength” (resistencia a la tracción)

El análisis de varianza del parámetro “Strength” mostró diferencias entre las horas de exposición ($p < 0,05$) (Tabla 3). Por otro lado, se muestra cierta tendencia de esta propiedad a disminuir con el tiempo. El coeficiente de determinación fue bajo ($R^2 = 0,69\%$). La Figura 4 presenta como el parámetro “Strength”

disminuyó con el tiempo; sin embargo, hay dos cosas que deben observarse. La primera que el valor a las 3 h de tratamiento se aparta de esta tendencia, lo que impacta en el coeficiente de determinación, y lo hace muy bajo. La segunda es la elevada dispersión que presentan estos valores a cada tiempo, lo que indica que, este parámetro no es muy confiable para indicar la cinética de degradación. El modelo matemático de un polinomio cuadrático con los datos obtenidos de “Strength” tuvo un mayor R^2 , mas no fue suficiente para considerarlo como el modelo que explica la cinética de este parámetro durante el tratamiento de PEBD con AEEG.

Figura 4
Cinética del parámetro “Strength”.

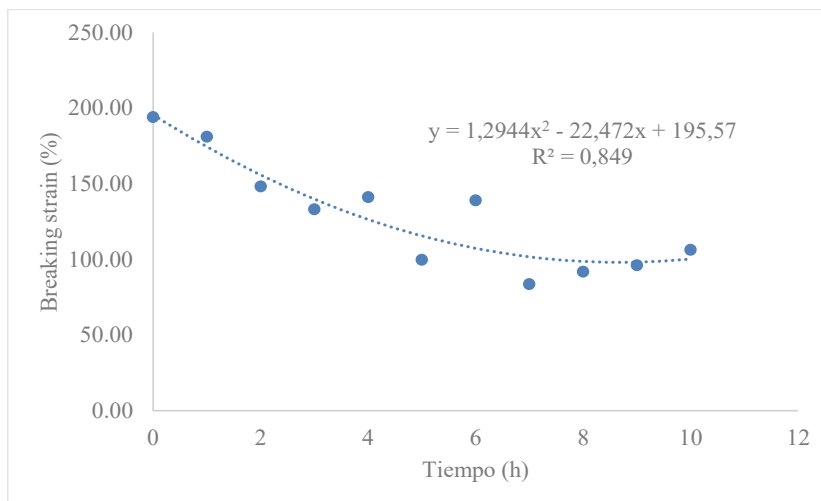


Parámetro “Breaking strain”
(alargamiento a la rotura “deformación”)

El análisis de varianza del parámetro “Breaking strain” resultó significativo entre los tiempos de tratamiento ($p < 0,05$). El alto valor del coeficiente de determinación permite afirmar que hay una asociación entre esta variable “Breaking strain” y el tiempo de tratamiento. La Figura 5 refleja una proporcionalidad inversa de este parámetro con el tiempo de tratamiento, a pesar de que se observa cierta dispersión

de datos a 1, 2, 5, 8 y 10 h de tratamiento; así como una desviación en la medida a 7 h. Como consecuencia del análisis de datos y gráfico, se buscó un modelo que pueda explicar la cinética del parámetro “Breaking strain”, hallándose como el mejor el modelo polinómico cuadrático (Figura 5). Este modelo presentó un $R^2 = 0,849\%$, es decir que, el tiempo de tratamiento explica el 84,9% de la variación del “Breaking strain” con base a la ecuación de regresión cuadrática.

Figura 5
● Cinética del parámetro “Breaking strain”

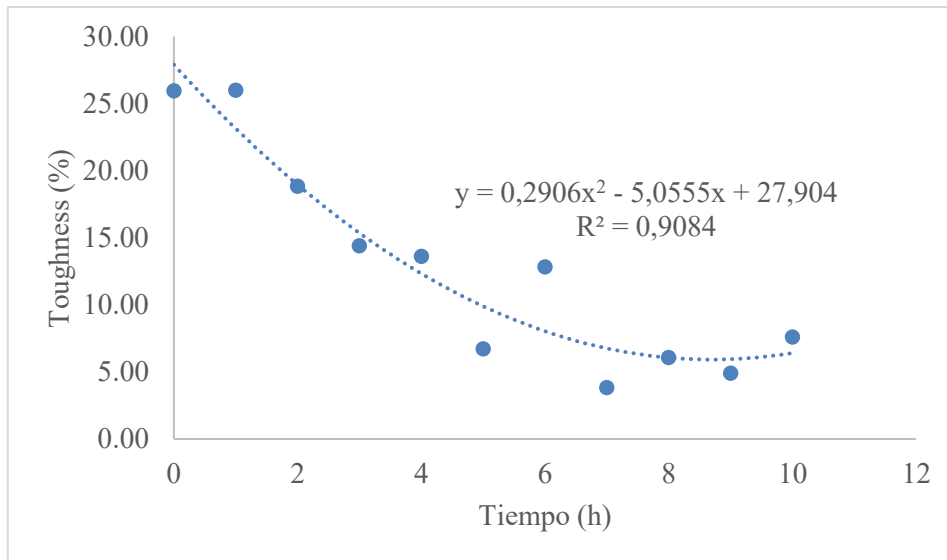


Parámetro “Toughness” (capacidad de un material para absorber energía durante la deformación hasta la fractura)

El análisis de varianza del parámetro “Toughness” fue significativo entre las h de exposición ($p < 0,05$). Se observó un alto coeficiente de determinación lo que permite afirmar que, hay una relación entre el tiempo de tratamiento y el parámetro en estudio con base a la ecuación de regresión cuadrática. El

parámetro “Toughness” muestra una fuerte tendencia a disminuir con el tiempo de tratamiento (Figura 6), a pesar de que en el tiempo 2, 3 y 4 h hay una alta dispersión de los datos. Esto obliga a buscar un modelo que pueda explicar este comportamiento particular. Por otro lado, al probar diferentes modelos, el modelo polinómico cuadrático es el que mejor en explicar la variación de “Toughness” (Figura 6) con el tiempo de tratamiento ($R^2 = 0,9084\%$).

Figura 6
Cinética del parámetro “Toughness”



La Figura 7 señala que en el eje de las abscisas se encuentra la deformación (%) y en el eje de las ordenadas el esfuerzo (MPa). En todos los tratamientos se observa una línea que llega un pico y luego se curva. Esa línea es la línea proporcional de la Ley de Hooke. Luego aparece una curvatura, que llega a un punto conocido como límite elástico y es donde termina la zona de elasticidad. Luego del límite elástico el esfuerzo tiene un comportamiento casi lineal al que se denomina “deformación plástica” y que termina en un punto llamado “punto de

fractura”, donde el esfuerzo cae a cero. Por otro lado, con respecto al esfuerzo se observa un grupo con que requiere un esfuerzo mayor (> 22 MPa) conformado por: 2 y 4 h; otro grupo que requiere un esfuerzo intermedio (18 a 22 MPa) conformado por: Testigo, 1, 3, 6, 7, 8 y 9 h; y otro grupo que requiere un esfuerzo menor (< 18 MPa) conformado por: 5 y 10 h. Con respecto a la deformación, se aprecia un grupo que presenta una deformación alta (> 150 %) conformado por: Testigo, 1 h y 2 h, otro grupo que muestra una deformación intermedia

(100 a 150 %) conformado por: 3, 4 y 6 h; y, finalmente, un grupo que presenta una deformación baja (<100%) conformador por: 5, 7, 8, 9 y 10 h.

Las líneas 1 y 2 por defecto el software del equipo de medición las inserta y no se puede omitir, estas señalan comportamientos atípicos del PEBD, pues se observa que, la elasticidad y la plasticidad son bajas; en otras palabras: sin mucho esfuerzo, el plástico se fractura.

La flecha que se incorporó en el gráfico, desplazado de derecha a izquierda fue para resaltar como el punto de fractura se fue reduciendo, con el tiempo de tratamiento del PEBD con AEEG.

Finalmente, es observable que, el tratamiento de PEBD con AEEG sí tuvo un efecto significativo y negativo, sobre la deformación del material (Strain), así como en el esfuerzo requerido para fracturarlo (Stress) (Figura 8).

Figura 7
Comparación de stress (MPa) a 10 diferentes tiempos de tratamiento

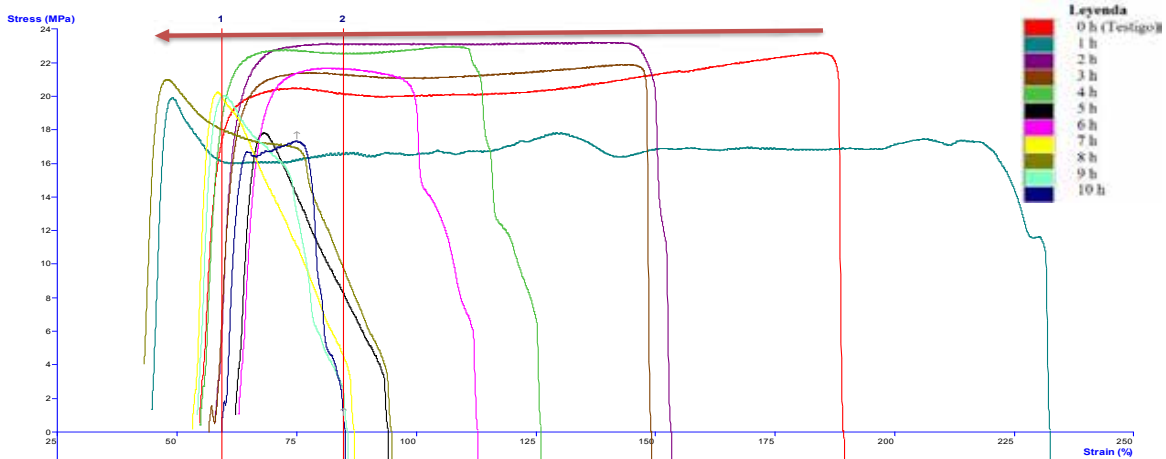
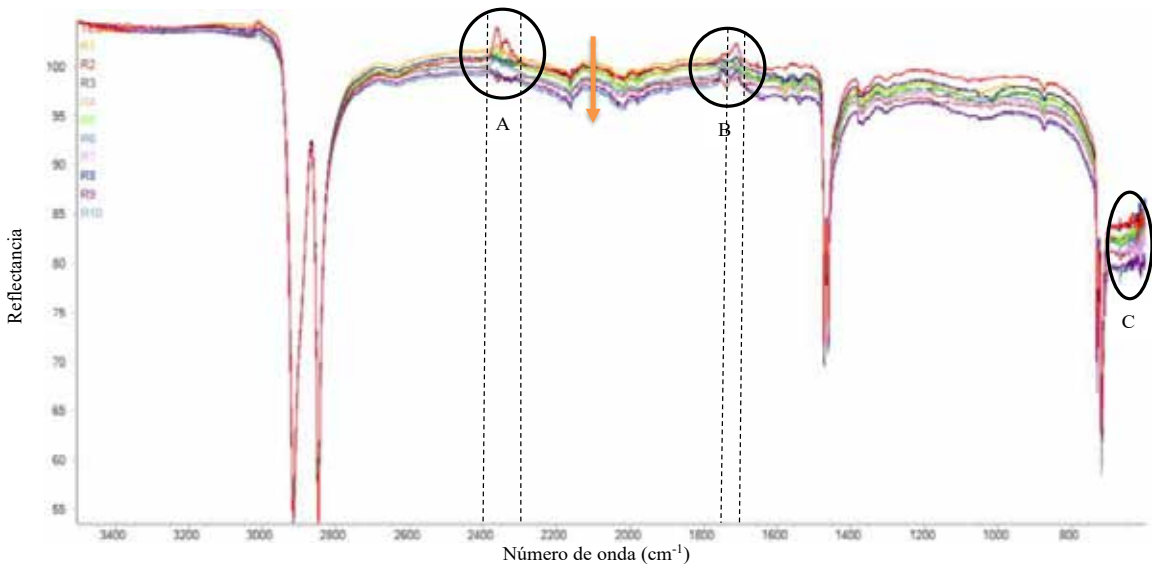


Figura 8
Comparación de espectros FTIR del PEBD a diferentes tiempos de tratamiento. R1 a R10 representan de 1 a 10 horas de tratamiento



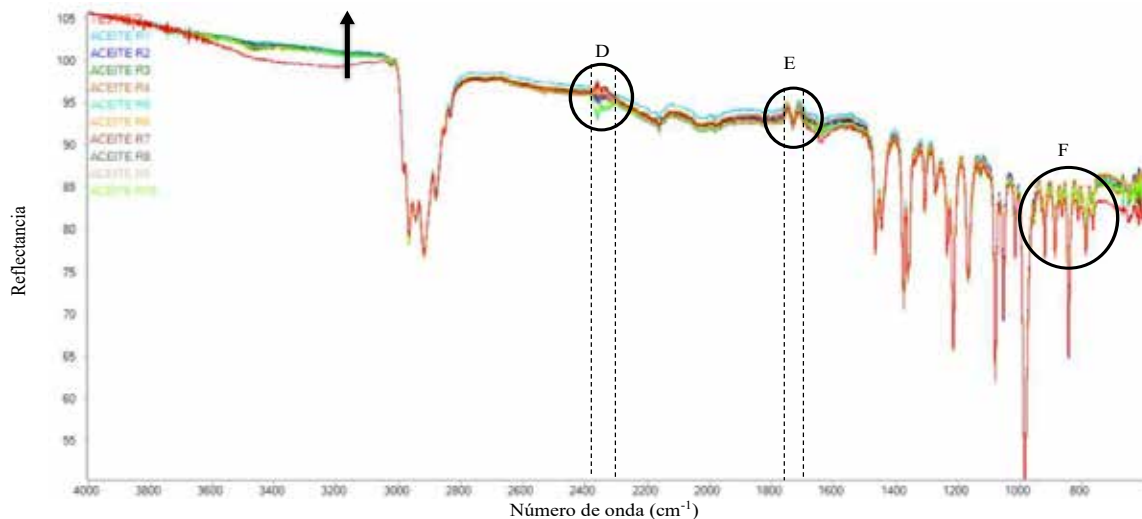
Espectroscopía FTIR de las muestras de aceite esencial

El AEEG de cada tratamiento fue sometido a espectroscopía FTIR y los espectros se pueden observar en la Figura 9. En primer lugar, se puede apreciar que, en concordancia con los espectros FTIR del PEBD, todos los espectros son paralelos; es decir, poseen similar reflectancia, salvo en las zonas demarcadas “D”, “E” y “F”; y en contraposición, se nota que todos los tratamientos, a pesar de tener similar reflectancia, varían

en términos de intensidad, es decir se desplazan por arriba del Testigo; esto se atribuye a que cuando el plástico fue disminuyendo de espesor, transfirió parte de su masa al AEEG durante el tratamiento. Por otro lado, en las zonas “D” y “E” existe una coincidencia en el número de onda entre los espectros FTIR del PEBD y el AEEG, en el rango de 2300 a 2400 cm^{-1} (Zona A y D) y en el rango de 1700 a 1750 cm^{-1} (Zona B y E). Del mismo modo, que la zona “C”, en el caso del AEEG, la zona “F” no debería tomarse en cuenta, por ser ruido.

Figura 9

Comparación de espectros FTIR del aceite esencial de eucalipto (AEEG) a diferentes tiempos de tratamiento. R1 a R10 representan de 1 a 10 horas de tratamiento



Discusión

Los resultados de la presente investigación han sido organizados con la finalidad de poder analizar paso a paso la cinética de degradación del PEBD por acción del AEEG.

La extracción de AEEG se decidió realizarla a partir de las hojas frescas, porque fue la fuente que mostró mayor rendimiento de extracción. Las hojas frescas tienen mayor contenido de

humedad que el opérculo y las hojas secas, lo que está estrechamente relacionado con el costo y el gasto energético. Moreno et al. (2010) señalan que la variable que más influye en el costo es la humedad, debido a que a menor humedad se requiere mayor gasto energético.

En cuanto a la cinética de pérdida de peso mostrada por el PEBD tratado con AEEG, no mostró un modelo matemático que pueda ayudar a predecir, el tiempo necesario para que el PEBD sea disuelto.

Algunos de los métodos utilizados para gestionar los residuos plásticos incluyen: vertederos, incineración, reciclaje químico y procesos mecánicos (Hamad et al., 2013; Kan & Demirboğa, 2009; Sasse & Emig, 1998; Thakur et al., 2018). Los métodos que incluyen procesos de disolución se encuentran entre los propuestos como los más amigables con el medio ambiente y rentables (Zhao et al., 2018). El proceso de disolución se ve afectado por los tipos de polímeros y solventes (Achilias et al., 2007; Hadi et al., 2014), tamaño del polímero, peso molecular del polímero (Gutiérrez et al., 2013), temperatura de disolución, tiempo de disolución (Achilias et al., 2009; Gutiérrez et al., 2013; Hadi et al., 2014) y concentración (Achilias et al., 2009). Termodinámicamente, dos procesos de transporte están involucrados durante la disolución del polímero, la difusión del solvente y el desenredado de la cadena (Miller-Chou & Koenig, 2003). Durante el desenredo de la cadena, la autodifusión del polímero juega un papel importante (Martini et al., 2009).

Las propiedades mecánicas, a diferencia de la pérdida de peso, sí mostraron una cinética definida, en especial en dos parámetros “Breaking strain” y “Toughness”. El parámetro “Strength”, se refiere a la resistencia a la tracción y puede relacionarse con la dureza de los productos. Cuanto mayor sea la resistencia a la tracción que posee un producto, más difícil o resistente es estirarlo. Se observó que, a las 3 h, este dato se elevó para luego caer a las 4h. Este fenómeno, aparentemente inexplicable, se debió a que, cuando se disuelve el PEBD, tempranamente se presenta un aumento en el peso molecular del polímero, la disolución se vuelve controlada por

desenredado en lugar de controlada por difusión (Narasimhan & Peppas, 1996), luego esto cambia.

El parámetro “Breaking strain” es alargamiento a la rotura (deformación) y se calcula a partir de la relación entre el cambio en la longitud de la muestra (ΔL) y su longitud original (L) (Jordan et al., 2016). El tratamiento con AEEG logró debilitar al PEBD con el paso del tiempo, pues su elongación era menor con el paso del tiempo, se rompía con mayor facilidad y con menor esfuerzo. Poulakis & Papaspyrides (1995) demostraron que al usar tolueno/acetona como solvente/no solvente potencial para el reciclaje de polietileno, los reciclados exhibieron una fuerte retención del índice de fluidez, peso molecular, cristalinidad, desempeño mecánico y tamaño de grano. Al contrario, en el presente trabajo, el PEBD reciclado exhibió menor índice de fluidez y desempeño mecánico.

El parámetro “Toughness” es en esencia, la capacidad de un material para absorber energía durante la deformación hasta la fractura (Callister & Rethwisch, 2018). La pérdida de tenacidad tuvo un alto coeficiente de determinación ($R^2 = 0,9084\%$) para el modelo polinómico cuadrático. El punto de rotura se desplaza hacia la izquierda conforme pasa el tiempo de tratamiento con AEEG. Para películas independientes relativamente gruesas, la tenacidad a la fractura se puede medir directamente utilizando el método de tracción de acuerdo con la norma ASTM E-399 (Zhang et al., 2005).

Las propiedades físicas del PEBD dependen, en primer lugar, de los constituyentes químicos y la configuración de las macromoléculas y

también de las relaciones entre las cadenas (morfología) que definen los parámetros como la cristalinidad y la segregación de fases (Valadez-Gonzalez et al., 1999). La espectroscopia FTIR es quizás la más utilizada debido a su versatilidad para determinar la composición, conformación, cristalinidad, entre otras (Noda et al., 1999). El espectro FTIR del PEBD y del AEEG mostraron una coincidencia en la banda de 1700 a 1750 cm^{-1} , donde se encuentra el carbonilo acetato de amilo (Balik & Simendinger III, 1998). Los aceites esenciales se consideran una fuente eficaz de antioxidantes de origen natural (Lal, 2018), por lo tanto, donan iones como el hidrógeno (H^+) o el hidroxilo (OH^-), por otro lado, la capacidad de interacción como aceptor del amilacetato es mayor que el anisol y la anilina (Krishnamurthi & Balamuralikrishnan, 2010). Es por esta razón, que la interacción del PEBD y el AEEG fue más pronunciada a este rango de número de onda, y del mismo modo en el rango de 2300 a 2400 cm^{-1} , en otros compuestos no reconocidos.

La bibliografía refiere que algunos plásticos como el poliestireno cuando fueron tratados con AEEG, sufrieron una disolución; y, por lo tanto, una transformación en su composición química (García et al., 2009; Hattori, 2015; Hattori et al., 2008; Thakur et al., 2018). Este trabajo de investigación partió de esta expectativa; sin embargo, no ocurrió este fenómeno de disolución. Es por esta razón, que se tuvo que aplicar una técnica instrumental que permita observar, que pasó con la composición química del PEBD y el AEEG después del tratamiento. La técnica de espectroscopía de infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) es muy útil para caracterizar estos plásticos.

Se compararon los espectros FTIR de todos los PEBD sometidos al tratamiento con AEEG. En primer lugar, se puede apreciar que, todos los espectros son paralelos, es decir poseen similar reflectancia, salvo en las zonas demarcadas “A”, “B” y “C”; esto puede explicar, por qué no hubo una disolución del polímero PEBD. En segundo lugar, se considera que todos los tratamientos, a pesar de tener similar reflectancia, varían en términos de intensidad, es decir se desplazan por debajo del Testigo, excepto el tratamiento 1 h, en especial; esto se atribuye a que el espesor del plástico fue disminuyendo. Esto también explicaría por qué el tratamiento 1 h mostró mayor resistencia a la deformación.

Finalmente, las zonas “A” y “B”, muestran las variaciones más resaltantes en la reflectancia de las muestras. Es probable que se deba a diferencias entre su grado de ramificación, es decir, el número y tamaño de las ramificaciones, debido al tratamiento. En adición, se puede deber a la pérdida de peso, aunque no significativa, influyó levemente en su composición, de acuerdo con estas zonas “A” y “B”. La zona “C” es la zona llamada “ruido” y que, por lo general, en trabajos posteriores se recomienda ignorar.

La integridad aparente del PEBD se mantuvo por mucho tiempo (más de cinco meses), de acuerdo con el proceso de formación de capas superficiales descrito por Ueberreiter (1968), los solventes acarrear el polímero hinchado hacia el solvente, y una infiltración más elevada del solvente en el polímero, incrementa la capa superficial hinchada hasta que se alcanza un estado de cuasi-estabilidad. Cinéticamente, la disolución del PEBD depende del tamaño del PEBD y del

volumen libre de la fase de gel (Wang et al., 2021). Los tiempos de disolución se reducen al disminuir el tamaño de las partículas y el aumento de la difusividad de los polímeros, debido a la mayor tasa de transferencia de masa (Miller-Chou & Koenig, 2003). De hecho, los mecanismos de disolución de polímeros son muy complejos. Por lo tanto, los fenómenos de disolución se resumen en términos cualitativos.

Conclusiones

Las hojas frescas son la mejor materia prima para la extracción de aceites esenciales de *E. globulus* (AEEG) que las hojas secas y el opérculo, debido a su

humedad inicial, lo que reduce los costos de producción. No existe un modelo de la cinética de la pérdida de peso de residuos de polietileno de baja densidad (PEBD) por disolución en AEEG. La cinética de las propiedades mecánicas de residuos de PEBD por disolución en AEEG, corresponde a un modelo polinómico cuadrático. La composición del PEBD fue afectada por el tratamiento con AEEG en una reducida proporción, de acuerdo con el espectro FTIR en dos rangos de número de onda, de acuerdo con el espectro FTIR en dos rangos de número de onda. La degradación del PEBD fue detectada en un rango de 1700 a 1750 cm^{-1} y 2300 a 2400 cm^{-1} .

Referencias

- Achilias, D. S., Antonakou, E. v, Koutsokosta, E., & Lappas, A. A. (2009). Chemical recycling of polymers from waste electric and electronic equipment. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(1), 212–221.
- Achilias, D. S., Roupakias, C., Megalokonomos, P., Lappas, A. A., & Antonakou, E. v. (2007). Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP). *Journal of Hazardous Materials*, 149(3), 536–542.
- Balik, C. M., & Simendinger III, W. H. (1998). An attenuated total reflectance cell for analysis of small molecule diffusion in polymer thin films with Fourier-transform infrared spectroscopy. *Polymer*, 39(20), 4723–4728.
- Barrionuevo-Castro, Y. M. (2020). *Evaluación de la degradación de plásticos biodegradables y convencionales distribuidos en las principales cadenas de supermercados de la ciudad de Arequipa–2019*. [Tesis Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa].
- Baser, K. H. C., & Buchbauer, G. (2009). *Handbook of essential oils: science, technology, and applications*. CRC press.
- Breitmaier, E. (2006). *Terpenes: flavors, fragrances, pharma, pheromones*. John Wiley & Sons.
- Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: an introduction* (Vol. 9). Wiley New York.
- Fernández, Á. L. (2020). *La era del plástico*. Guadalmazán.

- García, M., Duque, G., Gracia, I., de Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2009). Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11(1), 2–5.
- Garforth, A. A., Ali, S., Hernández-Martínez, J., & Akah, A. (2004). Feedstock recycling of polymer wastes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8(6), 419–425.
- Gertsakis, J., & Lewis, H. (2003). *Sustainability and the waste management hierarchy*. EcoRecycle Victoria. http://www.helenlewisresearch.com.au/wp-content/uploads/2014/05/TZW_-_Sustainability_and_the_Waste_Hierarchy_2003.pdf
- Gil-Jasso, N. D., Segura-González, M. A., Soriano-Giles, G., Neri-Hipolito, J., López, N., Mas-Hernández, E., Barrera-Díaz, C. E., Varela-Guerrero, V., & Ballesteros-Rivas, M. F. (2019). Dissolution and recovery of waste expanded polystyrene using alternative essential oils. *Fuel*, 239, 611–616.
- Gulmine, J. v, Janissek, P. R., Heise, H. M., & Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. *Polymer Testing*, 21(5), 557–563.
- Gutiérrez, C., García, M. T., Gracia, I., de Lucas, A., & Rodríguez, J. F. (2013). The selective dissolution technique as initial step for polystyrene recycling. *Waste and Biomass Valorization*, 4(1), 29–36.
- Gutiérrez, C., Rodríguez, J. F., Gracia, I., De Lucas, A., & García, M. T. (2014). Preparation and characterization of polystyrene foams from limonene solutions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 88, 92–104.
- Hadi, J. A., Najmuldeen, F. G., & Ahmed, I. (2014). Quality restoration of waste polyolefin plastic material through the dissolution-reprecipitation technique. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 20(2), 163–170.
- Hamad, K., Kaseem, M., & Deri, F. (2013). Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works. *Polymer Degradation and Stability*, 98(12), 2801–2812.
- Hattori, K. (2015). Recycling of expanded polystyrene using natural solvents. Dimitris S. Achilias (ed.). *Recycling Materials Based on Environmentally Friendly Techniques*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/59156>
- Hattori, K., Naito, S., Yamauchi, K., Nakatani, H., Yoshida, T., Saito, S., Aoyama, M., & Miyakoshi, T. (2008). Solubilization of polystyrene into monoterpenes. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 27(1), 35–39.
- Hernández-Sampieri, R., Fernández-Collado, C., & Baptista-Lucio, M. del P. (2014). *Metodología de la Investigación* (6th ed.). McGraw-Hill Interamericana.

- Hong, M., & Chen, E. Y.-X. (2017). Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. *Green Chemistry*, 19(16), 3692–3706.
- Jordan, J. L., Casem, D. T., Bradley, J. M., Dwivedi, A. K., Brown, E. N., & Jordan, C. W. (2016). Mechanical properties of low density polyethylene. *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2(4), 411–420.
- Kan, A., & Demirboğa, R. (2009). A new technique of processing for waste-expanded polystyrene foams as aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(6), 2994–3000.
- Krishnamurthi, P., & Balamuralikrishnan, S. (2010). FT-IR Spectroscopic Studies of Donor- Acceptor (OH... N and OH... O) Complexes. *Asian Journal of Chemistry*, 22(7), 5144.
- Lal, M. (2018). Jor Lab L-8 (IC0619026; INGR16020), a lemon grass (*Cymbopogon flexuosus*) germplasm with high herbage yield with high essential oil content. *Indian Journal of Plant Genetic Resources*, 31(1), 117–118.
- Martini, R. E., Brignole, E. A., & Barbosa, S. E. (2009). Dissolution mechanism of polymers in high pressure–high temperature n-alkanes—Application to blends separation. *Polymer Engineering & Science*, 49(3), 602–612.
- Miller-Chou, B. A., & Koenig, J. L. (2003). A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*, 28(8), 1223–1270.
- Monteiro, R. C. P., do Sul, J. A. I., & Costa, M. F. (2018). Plastic pollution in islands of the Atlantic Ocean. *Environmental Pollution*, 238, 103–110.
- Moreno, J., López, G., & Jara, R. S. (2010). Modelación y optimización del proceso de extracción de aceite esencial de eucalipto (*Eucalyptus globulus*). *Scientia Agropecuaria*, 1(2), 147–154.
- Narasimhan, B., & Peppas, N. A. (1996). On the importance of chain reptation in models of dissolution of glassy polymers. *Macromolecules*, 29(9), 3283–3291.
- Noda, I., Story, G. M., & Marcott, C. (1999). Pressure-induced transitions of polyethylene studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, 19(2), 461–465.
- Noguchi, T., Miyashita, M., Inagaki, Y., & Watanabe, H. (1998a). A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 11(1), 19–27.
- Noguchi, T., Miyashita, M., Inagaki, Y., & Watanabe, H. (1998b). A new recycling system for expanded polystyrene using a natural solvent. Part 1. A new recycling technique. *Packaging Technology and Science: An International Journal*, 11(1), 19–27.

- Nolazco-Cama, D., Villanueva-Quejia, E., Hatta-Sakoda, B., & Tellez-Monzon, L. (2020). Extracción y caracterización química del aceite esencial de Eucalipto obtenido por microondas y ultrasonido. *Revista de Investigaciones Altoandinas*, 22(3), 274–284.
- Petit, T., & Puskar, L. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89, 52–66.
- Poulakis, J. G., & Papaspyrides, C. D. (1995). The dissolution/precipitation technique applied on high-density polyethylene: I. Model recycling experiments. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 14(3), 237–242.
- Rosen, M. A. (2018). Environmental sustainability tools in the biofuel industry. *Biofuel Research Journal*, 5(1), 751–752.
- Sasse, F., & Emig, G. (1998). Chemical recycling of polymer materials. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 21(10), 777–789.
- Stashenko, E. E. (2009). *Aceites esenciales*. Universidad Industrial de Santander.
- Thakur, S., Verma, A., Sharma, B., Chaudhary, J., Tamulevicius, S., & Thakur, V. K. (2018). Recent developments in recycling of polystyrene based plastics. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 13, 32–38.
- Tisserand, R., & Young, R. (2013). *Essential oil safety-e-book: A guide for health care professionals*. Elsevier Health Sciences.
- Ueberreiter, K. (1968). Diffusion in Polymers. J. Crank, G.S. Park (Eds.). In *The solution process* (pp. 219–257). Academic Press.
- Vaccaro, L. (2017). Biofuels and green chemistry-a common journey ahead. *Biofuel Research Journal*, 4(4), 713–714.
- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., & Veleza, L. (1999). Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*, 63(2), 253–260.
- Wang, H., Apostolidis, P., Zhu, J., Liu, X., Skarpas, A., & Erkens, S. (2021). The role of thermodynamics and kinetics in rubber-bitumen systems: a theoretical overview. *International Journal of Pavement Engineering*, 22(14), 1785–1800.
- Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37.
- Wu, C., Nahil, M. A., Miskolczi, N., Huang, J., & Williams, P. T. (2014). Processing real- world waste plastics by pyrolysis-reforming for hydrogen and high-value carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, 48(1), 819–826.

- Xiu, Z., Zhu, X., Zhang, D., Yin, J., Wang, D., & An, L. (2003). A new way for chemical degradation of plastic by natural volatile constituents of *Ledum palustre*. *Chinese Science Bulletin*, 48(16), 1718–1721.
- Zhang, G., & Coello-Cedeño, D. (2019). Una nueva forma de degradación del plástico film por los componentes volátiles naturales de los jabones de Illari. *Boletín de Ciencia*, 48(16), 1718–1722.
- Zhang, S., Sun, D., Fu, Y., & Du, H. (2005). Toughness measurement of thin films: a critical review. *Surface and Coatings Technology*, 198(1–3), 74–84.
- Zhao, Y.-B., Lv, X.-D., & Ni, H.-G. (2018). Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review. *Chemosphere*, 209, 707–720.