

Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables

Francisco Quiroz, Francisco Cadena, Luis Sinche, Iván Chango y Miguel Aldás

Departamento de Alimentos y Biotecnología (DECAB)

Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP)

francisco.quiroz@epn.edu.ec

Resumen

En el presente trabajo se estudió la degradación de dos clases de bolsas plásticas de polietileno usadas en supermercados: la primera clase formada de bolsas comunes y la segunda clase aquellas que contienen un aditivo pro-oxidante comercial. Los aditivos pro-oxidantes también llamados pro-degradantes se usan para generar una fragmentación acelerada del material plástico con el objetivo de disminuir su peso molecular, el tamaño de las cadenas del polímero, su carácter hidrófobo y para la formación de compuestos más livianos y lábiles a los metabolismos de los organismos microbianos como bacterias, hongos y algas, para facilitar su bio-asimilación después de pasado el proceso abiótico de degradación.

En una etapa inicial, se caracterizó las bolsas y se determinó por espectroscopía y calorimetría diferencial de barrido la existencia de polietileno de alta densidad con temperatura de fusión de aproximadamente 130 °C para todas las muestras. En etapas posteriores se sometió el material a ensayos de degradación a la intemperie, degradación térmica y degradación de envejecimiento acelerado por radiación UV. Se evaluó su evolución mediante las mismas técnicas instrumentales mencionadas anteriormente junto a la determinación de pérdida de propiedades mecánicas por ensayos de tensión.

De los ensayos realizados se constató la disminución abrupta de resistencia a la tracción y porcentaje de deformación, una fragmentación visual extrema del material, el crecimiento considerable de grupos carbonilos por oxidación de las cadenas poliméricas y disminución de temperatura de fusión con aumento de entalpía de fusión de las muestras aditivadas frente a las no aditivadas sometidas a los mismos niveles de radiación UV y temperatura en los mismos rangos de tiempo.

Palabras claves: Pro-oxidante, degradación acelerada, plásticos oxo(bio)degradables.

Abstract

In the present work the degradation of two types of polyethylene plastic bags used in supermarkets was studied: the first type consists of common bags and the second type those containing a commercial pro-oxidant additive. Pro-oxidant additives also called pro-degrading are used to generate an accelerated fragmentation of the plastic material in order to decrease its molecular weight, the size of the polymer chains, their hydrophobicity and the formation of shorter compounds and labile for microbial metabolism of organisms such as bacteria, fungi and algae, to facilitate bio-assimilation after abiotic degradation process.

At an early stage the bags were characterized, it was determined by spectroscopy and differential scanning calorimetry, the existence of high density polyethylene with a melting temperature of about 130 °C for all samples. In later stages the material was subjected to tests of weathering, thermal and accelerated aging by UV radiation. Its evolution was evaluated using the same instrumental techniques mentioned above and the determination of loss of mechanical properties by tensile testing.

Of these tests found the sharp decrease of tensile strength and percentage of deformation, extreme visual fragmentation of the material, considerable growth of carbonyl groups by oxidation of the polymer chains and decrease in melting temperature with increase in melting enthalpy of samples with additives versus non additived subject to the same levels of UV radiation and temperature at the same time ranges.

Keywords: Pro-oxidant, accelerated degradation, oxo(bio)degradable plastic.

1 Introducción

Con grandes facilidades de manejo, versatilidad, procesamiento y economía, el plástico ha sido el material más reconocido del siglo XX. A pesar de esto, su uso exten-

sivo ha generado un problema de residuos que presenta grandes desafíos a los sistemas de tratamiento de residuos [19]. La enorme cantidad de material que según la

Asociación Europea de Productores Plásticos llegó a los 300 millones de toneladas en el 2010 [12] sobrepasa con mucho las capacidades de reciclamiento energético, químico o mecánico existentes en la actualidad [24] por lo que ni siquiera Europa ha logrado tratar el 50% de sus residuos plásticos [12].

La gran desventaja del plástico es, al mismo tiempo, uno de sus puntos fuertes y radica en el hecho de tener una extremadamente baja capacidad para oxidarse y degradarse para poder luego bio-degradarse en el medioambiente. Sin embargo, desde mediados del siglo XX, se sugirió que con pre-tratamientos (UV, exposición al calor, etc) o con el uso de aditivos pro-oxidantes que actúen como iniciadores de una foto-oxidación se podría promover la fragmentación del polímero para facilitar el ataque microbiano posterior [15], [1].

El principio básico de cualquier estrategia que se ha estudiado hasta ahora para provocar la fragmentación se resume en acelerar las reacciones naturales de degradación. No se debe pensar que los aditivos añadidos generan reacciones ajenas al proceso de degradación natural de los plásticos, sino que, al usarlos se produce en un corto tiempo lo que duraría siglos e inclusive dependiendo de la cantidad de aditivo usada, se puede inducir una fragmentación extrema del material en semanas, aunque esto no es lo ideal, por lo que se debe manejar con mucho cuidado el tema de la dosificación adecuada según los requerimientos del producto [10], [22], [1].

Aunque se han estudiado muchas opciones para producir la fragmentación como la copolimerización con monómeros que contengan grupos carbonilos, incorporación de enlaces hidrolizables dentro de las cadenas, la incorporación de insaturaciones y otras más, el uso de pro-oxidantes se ha desarrollado vertiginosamente debido en principio a que no se requiere cambiar la maquinaria de procesamiento del material plástico [23], [1].

Los pro-oxidantes usados son compuestos en cuya estructura se encuentran metales de transición que son altamente eficientes para la descomponer homolíticamente los hidroperóxidos en dos radicales altamente reactivos. Se presentan en forma de carboxilatos o acetilacetonas o con cualquier compuesto orgánico que sirva como ligante. Los metales más usados son Mn^{2+} , Fe^{3+} y Co^{2+} para aditivos usados en la industria de los empaques plásticos y Ni^{2+} para la industria de las películas plásticas agrícolas [23],[22].

El proceso degradativo se puede resumir en dos etapas: una oxidación abiótica y un ataque biótico.

El aditivo añadido durante el proceso de fabricación en determinadas concentraciones es activado por algún factor abiótico, especialmente luz y/o calor para reaccionar con el oxígeno ambiental y formar radicales libres, fundamentalmente peróxidos e hidroperóxidos que reaccionan con el polímero favoreciendo la producción de macro radicales poliméricos que volverán a reaccionar con el oxígeno para generar la rotura de cadenas mediante reacciones Norrish tipo I y II que produ-

cirán productos de peso molecular bajo como cetonas, aldehídos, alcoholes, lactonas, ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, alcanos y alquenos de bajo peso y otros que en su conjunto son susceptibles al ataque enzimático de los microorganismos [23], [21].

Con compuestos de peso molecular inferior a los 40000 g/gmol, el carácter hidrófobo que hace bio-inerte al plástico disminuye a tal punto que diversos investigadores han estudiado el ataque de la flora microbiana [11], [14].

Pasado el proceso abiótico, la etapa biótica se lleva a cabo mediante la bio-asimilación de los compuestos oxidados del plástico, en especial los que contengan grupos carbonilos que pueden ser atacados, oxidados e hidrolizados biológicamente por hidroxilasas y oxigenasas y ser usadas en los procesos de respiración en el cual entran en el ciclo denominado TCA o de los ácidos tricarbónicos para terminar en CO_2 y H_2O [23], [1]. Un esquema general de todo el proceso se muestra en la Figura 1.

El funcionamiento del aditivo dependerá fuertemente de la estructura del material, de su grado de cristalinidad, sus ramificaciones, entrecruzamientos, complejidad, cantidad de impurezas, entre otros debido a que los puntos sensibles del material facilitarán el proceso global de degradación.

2 Material y Métodos

2.1 Material

El estudio se realizó sobre dos clases de bolsas plásticas de polietileno usadas en las principales cadenas de supermercados de Quito: en la primera clase se tomaron bolsas comunes y en la segunda clase se tomaron bolsas con un aditivo pro-degradante.

2.2 Métodos

Las mediciones experimentales en los ensayos de exposición a la intemperie, radiación UV y térmico se realizaron tomando muestras a intervalos definidos de tiempo para evaluación de propiedades mecánicas, espectroscopía (FT-IR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.2.1 Exposición a la intemperie

Para evaluar la degradación a la intemperie se construyó muebles metálicos adecuados y protegidos con pintura anticorrosiva bajo las normas ASTM D 5272-08 "Práctica estándar para ensayo de exposición en el exterior de plásticos fotodegradables" y ASTM G 7-05 "Práctica estándar para ensayo de exposición a condiciones atmosféricas de materiales no metálicos" en las que se colocaron las bolsas plásticas que serían expuestas a las condiciones ambientales de calor, lluvia, polvo y demás en la ciudad de Quito como se muestra en la Figura 2.

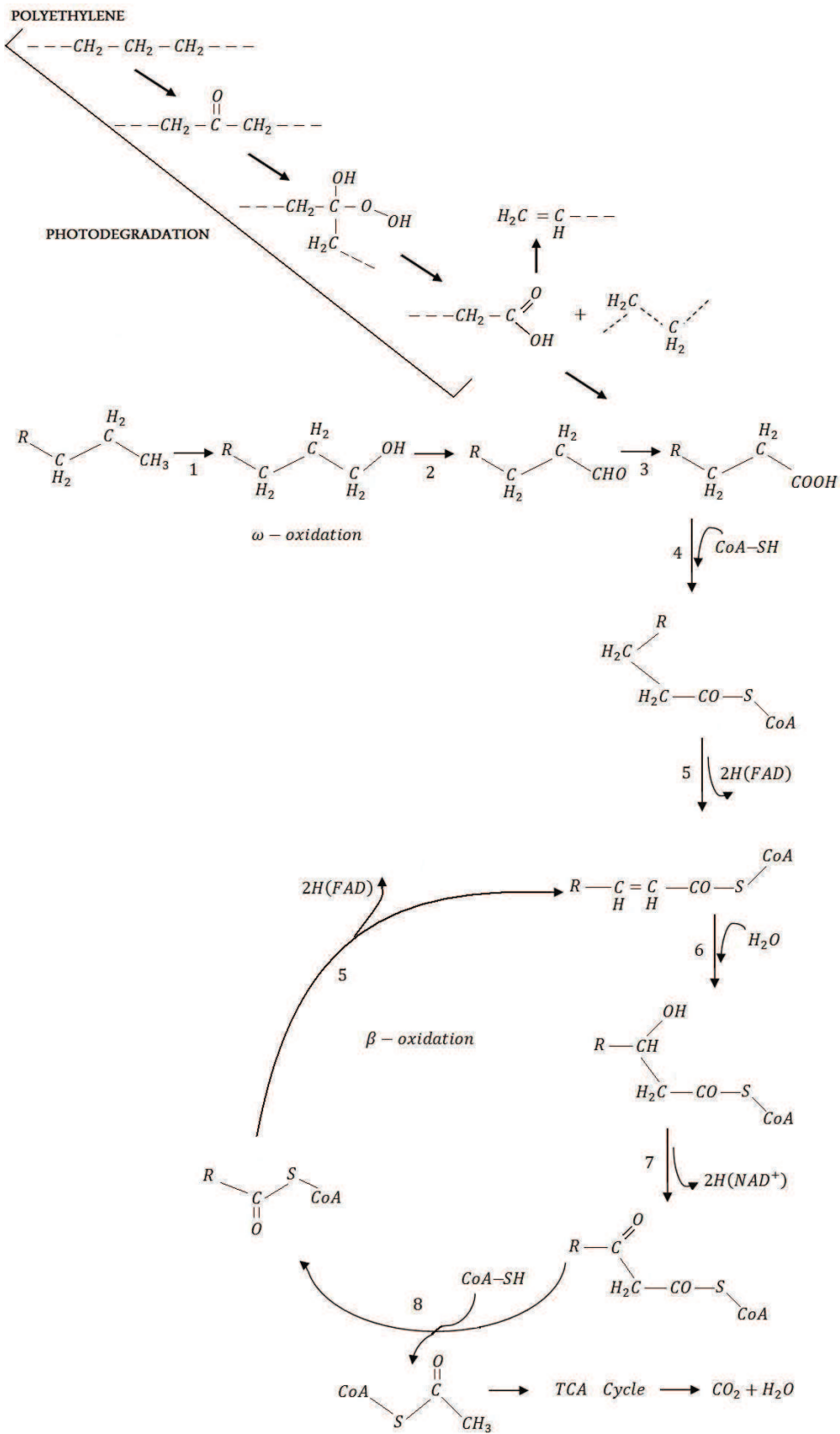


Figura 1. Mecanismo de biodegradación del polietileno. (Arutchelvi et al., 2008)

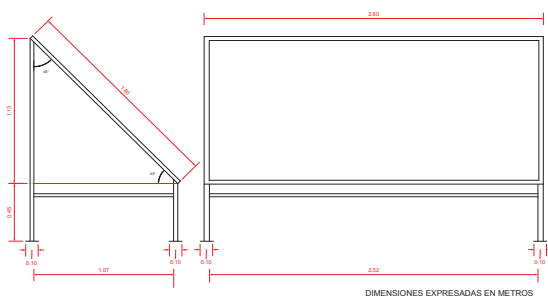


Figura 2. Mesa de exposición de las fundas plásticas expuestas a la intemperie en la ciudad de Quito.

La toma de muestras para evaluación de nivel de degradación se realizó a los 0, 2, 4, 6 y 12 meses.

2.2.2 Exposición a radiación UV

La exposición a radiación UV se realizó en una cámara de envejecimiento acelerado de luz de arco de xenón modelo QSUN Xe 1S capaz de emitir radiación en el rango requerido del espectro de la luz solar (300 – 400 nm) y con capacidad de simulación de exposición a la luz diurna, ciclos de oscuridad (noche) y lluvia.

El ensayo se guió bajo la norma ASTM D 5071-06 “Práctica estándar para la exposición de plásticos fotodegradables en un aparato de arco de xenón”, de la cual se escogió el primer ciclo de exposición con luz continua sin periodos de oscuridad ni rocío de agua a una temperatura de 63 °C, radiación UV de 340 nm con una potencia de 0,35 J/sm².

La toma de muestras para evaluación de propiedades mecánicas se realizó a las 0, 24, 48, 72, 96, 120 y 150 horas de exposición y a las 200, 500, 800 y 1000 horas para evaluación por FT-IR y DSC.

2.2.3 Exposición a degradación térmica

Se sometió el material a degradación térmica en una estufa programable marca VENTICELL a la misma temperatura de 63 °C usada en la cámara de envejecimiento, que está acorde a la norma ASTM D 6954-04 “Guía Estándar para Exposición y Ensayo de Plásticos que se Degradan en el Ambiente por una Combinación de Oxidación y Biodegradación” en la parte correspondiente al ensayo térmico.

Se tomaron trozos de cada tipo de bolsa de un tamaño 20 × 20 cm que se colocaron en una bandeja plástica forrada con papel aluminio para evitar contaminación.

La toma de muestras para evaluación de propiedades mecánicas, FT-IR y DSC se realizó a las 0, 100, 200, 400, y 600 horas de exposición.

2.2.4 Evaluación de propiedades mecánicas

Los ensayos de tracción se realizaron bajo la norma ASTM D 882 “Método estándar de prueba para propiedades tensiles de láminas plásticas delgadas”.

Se troquelaron probetas rectangulares de 10 cm de largo y 1 cm de ancho cuyo espesor fue medido con un micrómetro MITUTOYO.

El ensayo de tracción se realizó en una máquina de ensayos universales marca LLOYD. La separación de las mordazas se fijó en 50 mm y se empleó una velocidad de deformación constante de 500 mm/min. El valor promedio de los resultados y la desviación estándar se expresan mediante ensayo a 5 probetas.

2.2.5 Espectroscopía por infrarrojos

La identificación del material y el seguimiento fundamental de su degradación, se lo realizó por espectroscopía de infrarrojo por transmitancia y por Reflectancia Total Atenuada Horizontal (HATR) usando un espectrofotómetro marca PERKIN ELMER (modelo Spectrum).

Se evaluó la zona de los carbonilos (1800 cm⁻¹ a 1600 cm⁻¹) y los hidroperóxidos (3554 /cm⁻¹ a 4310 cm⁻¹)[20].

2.2.6 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas se analizaron mediante la norma ASTM D 3418 “Método estándar de prueba para temperaturas de transición de polímeros por calorimetría diferencial de barrido”, empleando un calorímetro de flujo de calor marca NETZSCH, modelo DSC 204F1 Phoenix. El calentamiento se realizó a una tasa de 10 °C/min desde 20 °C hasta 190 °C.

3 Resultados y discusión

3.1 Caracterización inicial

Las bolsas plásticas fueron codificadas para ser analizadas por FT-IR, DSC y propiedades mecánicas antes de ser sometidas a los ensayos degradativos. Los resultados de la caracterización se indican en la Tabla 1 y las Figuras 3 y 4.

La temperatura de fusión (T_m) que en promedio es de 130 °C y la ausencia de picos de absorbancia en 1378 cm⁻¹ y su existencia en 1368 cm⁻¹ indican que el polímero usado en la fabricación de las bolsas es polietileno de alta densidad cuya estructura corresponde a un polímero de cadenas lineales que facilitan la cristalización.

Bolsa plástica	Aditivo Pro-oxidante	T _m (°C)	Banda 1378 cm ⁻¹	Banda 1368 cm ⁻¹
A1	Si	132,3	Nula	Existente
A3	Si	129,6	Nula	Existente
N2	No	134,2	Nula	Existente

Tabla 1. Caracterización inicial de las bolsas plásticas.

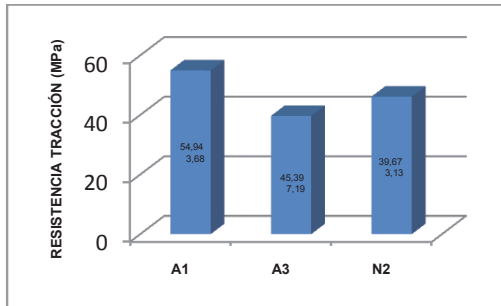


Figura 3. Resistencia a la tracción del material inicial.

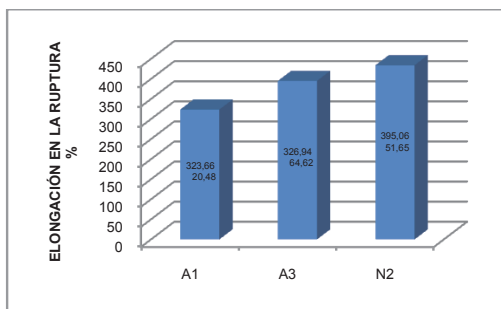


Figura 4. Porcentaje de deformación del material inicial.

3.2 Exposición a la intemperie

La exposición a las condiciones medioambientales fue directa como se muestra en la Figura 5. En el transcurso de doce meses de exposición, se advierte una marcada decoloración de los logotipos de impresión, así como una fragilidad y fragmentación de las muestras aditivadas acumulando incluso material particulado medioambiental debido a la rugosidad y doblamientos de la superficie como se muestra en la Figura 6.



Figura 5. Mueble de exposición a la intemperie de bolsas plásticas en la ciudad de Quito.



Figura 6. Muestra de la bolsa plástica A1 expuesta a la intemperie durante 12 meses.

3.2.1 Propiedades mecánicas

Las curvas Fuerza vs. Elongación mostraron la tendencia indicada en la Figura 7, en la cual se puede advertir la transformación de un material dúctil inicial en uno frágil luego de la exposición a la intemperie.

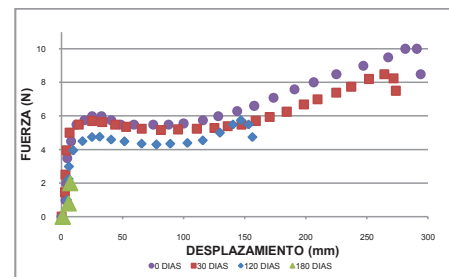


Figura 7. Curva Fuerza vs. Desplazamiento para la bolsa A3 a distintos tiempos de exposición a la intemperie en la ciudad de Quito.

En las Figuras 8 y 9 se muestra el cambio porcentual de los valores iniciales de resistencia a la tracción y porcentaje de deformación a la ruptura. Los valores a los 4 y 6 meses para la bolsa N2 no pudieron ser evaluados y no se presentan en los gráficos.

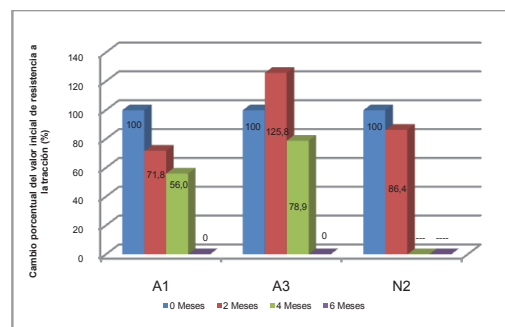


Figura 8. Cambio porcentual del valor inicial de resistencia a la tracción.

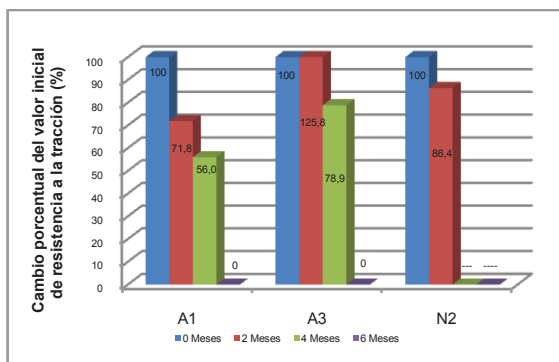


Figura 9. Cambio porcentual del valor inicial de porcentaje de deformación a la ruptura.

De estos resultados se advierte un cambio en las propiedades mecánicas poco acentuado durante los prime-

ros 4 meses aunque el cambio estético sea evidente. Esto garantizaría el desempeño de las bolsas plásticas durante un período de tiempo útil al consumidor.

3.2.2 Espectroscopía FT-IR

Los espectros obtenidos en muestras después de 12 meses de exposición no indican cambios. No existen picos de absorbancia de la región de los carbonilos (1800 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}) por lo que no existe indicios de formación de compuestos oxidados. Tampoco existen picos ubicados a los 3554 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} por lo que se comprueba la ausencia de hidroperóxidos como indica la Figura 10.

3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas del material ensayado no presentaron cambios significativos en su temperatura de fusión como se muestra en la Figura 11.

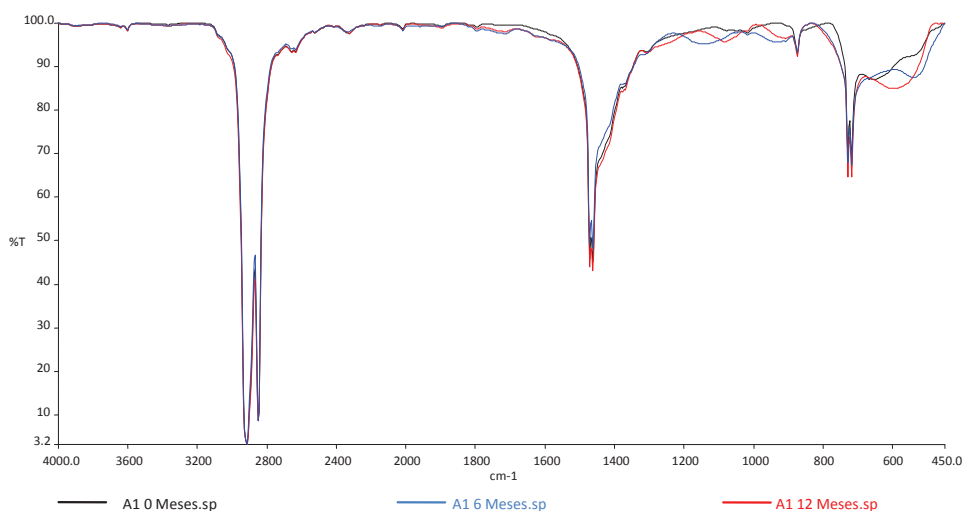


Figura 10. Espectros de muestras de la bolsa A1 expuesta a la intemperie en la ciudad de Quito.

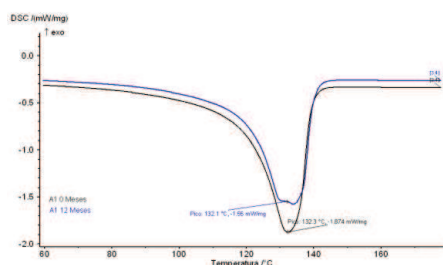


Figura 11. Evaluación de la temperatura de fusión de A1 por DSC.

Estos resultados indican en su conjunto que el mate-

rial es relativamente estable a los agentes medioambientales.

La ausencia de procesos oxidativos puede deberse también a la capa de sedimento que se acumuló sobre la superficie de las bolsas y que actúa como protector impidiendo la incidencia directa de la radiación solar y la difusión del oxígeno ambiental que son fundamentales para iniciar las reacciones degradativas [16].

3.3 Exposición a radiación UV

Este ensayo fue el más relevante pues se usó una cámara de envejecimiento que permitió simular una exposición de largo tiempo y evaluar sus efectos sobre el material.

3.3.1 Propiedades mecánicas

En las Figuras 12 y 13 se muestra el cambio porcentual de los valores iniciales de resistencia a la tracción y porcentaje de deformación a la ruptura.

En este caso, la diferencia entre el material aditivado y el no aditivado es clara. Las propiedades mecánicas de A1 y A3 caen rápidamente día a día mientras N2 permanece inalterada.

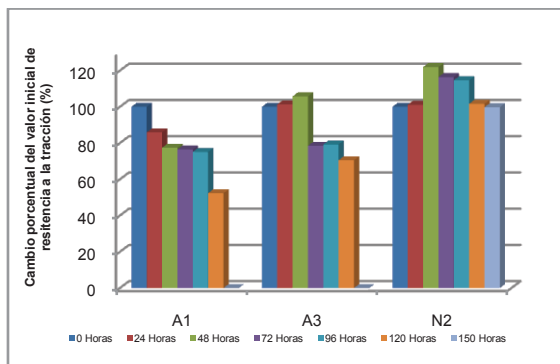


Figura 12. Cambio porcentual del valor inicial de resistencia a la tracción.

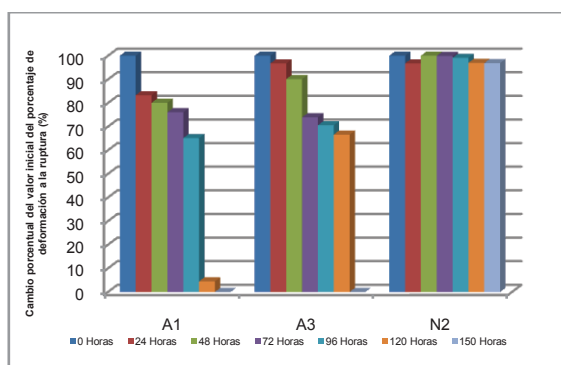


Figura 13. Cambio porcentual del valor inicial de porcentaje de deformación a la ruptura.

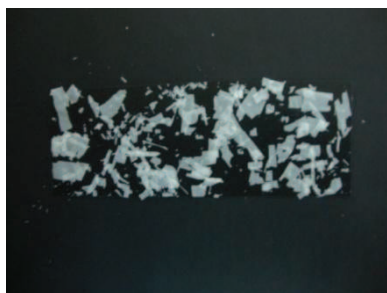


Figura 14. Muestra A1 envejecida 1000 horas.

Visualmente el efecto de la radiación y la temperatura es evidente y tal como se muestra en las Figuras 14, 15 y 16, su efecto sobre el material aditivado es muy intenso.



Figura 15. Muestra A3 envejecida 1000 horas



Figura 16. Muestra N2 envejecida 1000 horas.

3.3.2 Espectroscopía FT-IR

Los espectros obtenidos en muestras después de 200, 500, 800 y 1000 horas de exposición indican cambios profundos. Los picos de absorbancia de la región de los carbonilos (1800 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}) crecen conforme aumenta el tiempo por lo que hay evidencia de formación de compuestos oxidados.

Las bandas entre 3554 cm^{-1} y 3410 cm^{-1} crecen comprobándose la presencia de grupos OH e hidroperóxidos como indica la Figura 21.

Para evaluar el grado de oxidación, se puede calcular el índice de carbonilo y para poliolefinas como el polietileno se usa la relación entre la altura de absorbancia a los 1710 cm^{-1} y un pico de referencia estable durante la oxidación a los 1465 cm^{-1} [21].

La Figura 17 muestra la evolución del índice de carbonilo en el tiempo mientras las Figuras 18, 19 y 20 indican el espectro ampliado de la región de carbonilos.

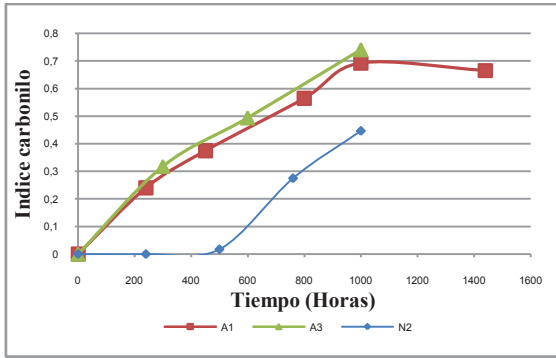


Figura 17. Evolución del índice de carbonilo durante el envejecimiento acelerado.

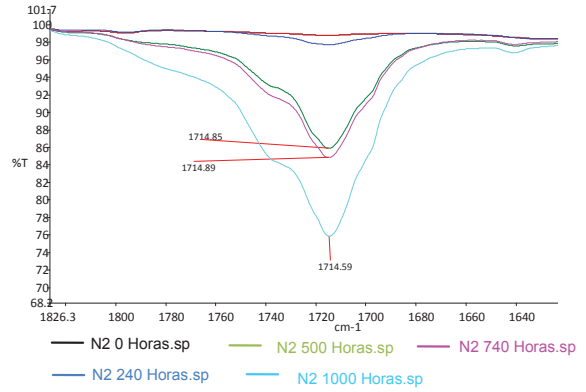


Figura 20. Espectro ampliado de la muestra N2.

La Figura 22 muestra un crecimiento moderado de la banda en 1710 cm^{-1} en comparación a A1 en la Figura 21 para los mismos intervalos de tiempo. Esto indica que sin el aditivo, las reacciones de degradación son más lentas pero de cualquier modo se darán si existe el tiempo suficiente tal como se indicó en el capítulo 1.

El análisis por HATR se realizó para determinar el comportamiento del material en ambas caras. Teóricamente, la degradación en polímeros es un fenómeno de superficie y por ende se espera que las caras expuestas directamente a los agentes degradativos, en este caso la radiación sean afectados más rápido que las no expuestas [21].

La Figura 23 muestra la diferencia en el nivel de oxidación de la bolsa A3 envejecida 300 horas para ambos lados de su superficie.

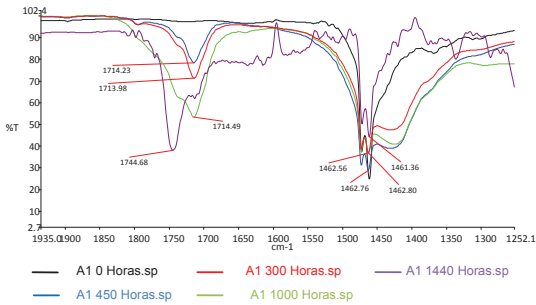


Figura 18. Espectro ampliado de la muestra A1.

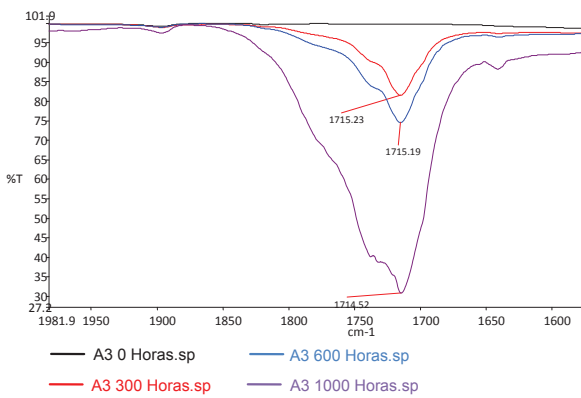


Figura 19. Espectro ampliado de la muestra A3.

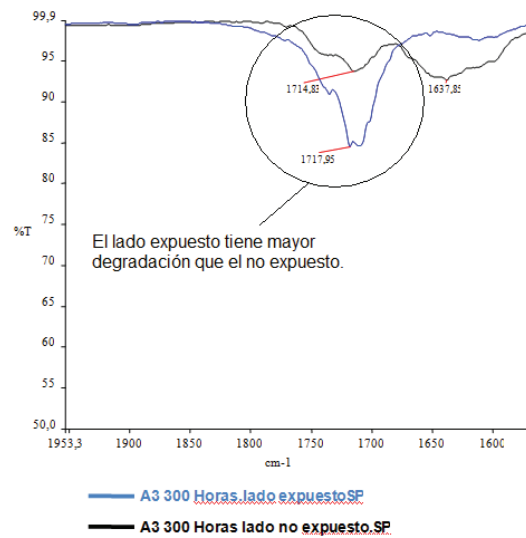


Figura 21. Espectro ampliado de la muestra A3 envejecida 300 horas.

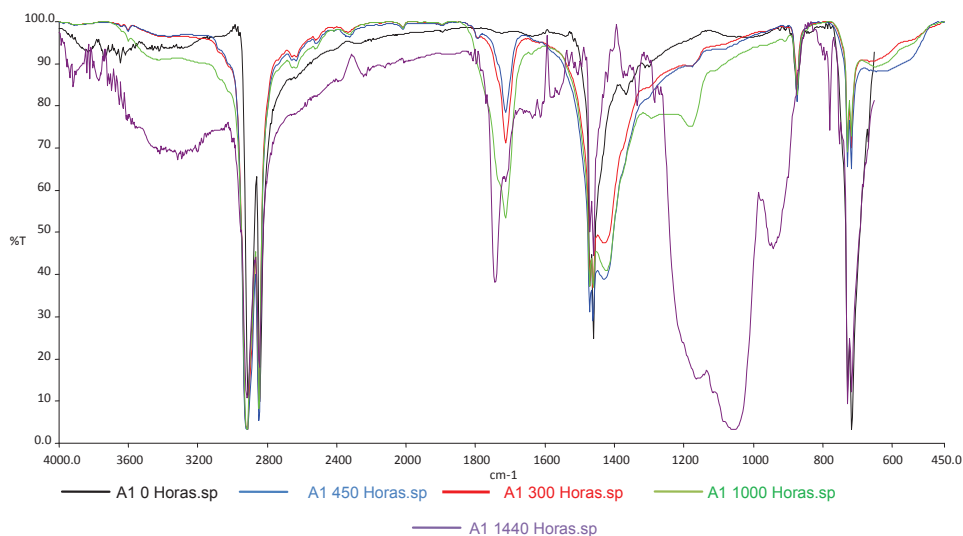


Figura 22. Espectro de la muestra A1 envejecida con radiación UV a distintos intervalos de tiempo.

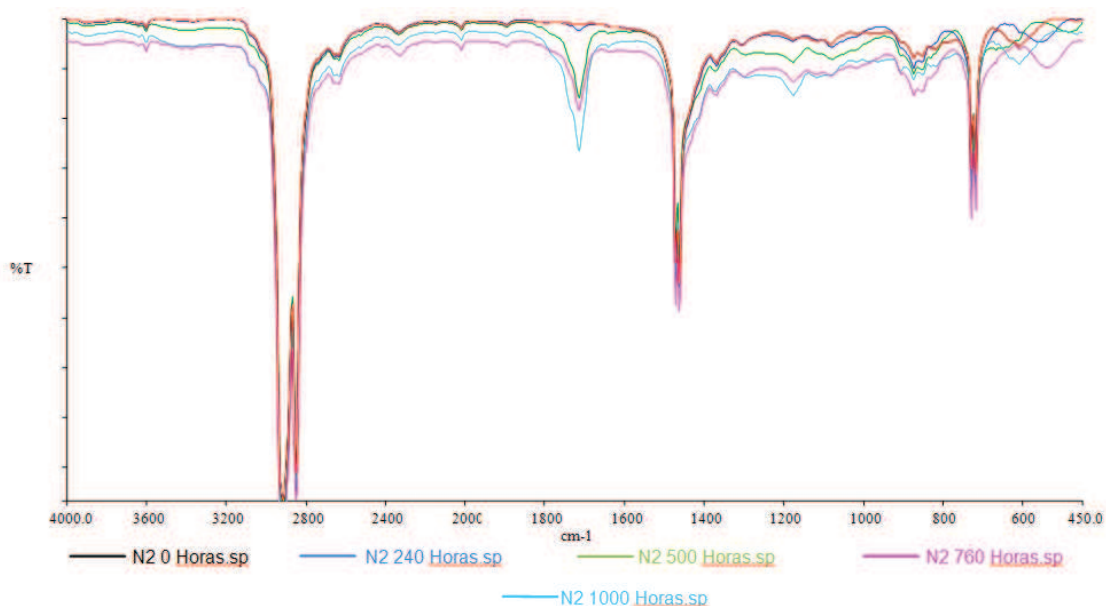


Figura 23. Espectro de la muestra N2 envejecida con radiación UV a distintos intervalos de tiempo.

3.3.3 Calorimetría diferencial de barrido

Las propiedades térmicas del material fueron afectadas debido a la oxidación. La rotura de cadenas y la depolimerización afectan la temperatura de fusión como se muestra en la Tabla 2 y en la Figura 24 en la que se comparan las tres bolsas plásticas antes (a) y después (b) de ser expuestas a la radiación UV.

La temperatura de fusión fue determinada en la se-

gunda corrida de calentamiento para eliminar la historia térmica del material. La disminución de su valor se debe a la rotura de las cadenas de polietileno iniciales que se funden, disminuyendo el peso molecular promedio.

La cristalinidad también se vio favorecida por el mismo efecto y se incrementó debido a la movilidad de cadenas más cortas frente a las de altos pesos iniciales. Con el aumento del grado de cristalinidad, subió también la entalpía de fusión [21].

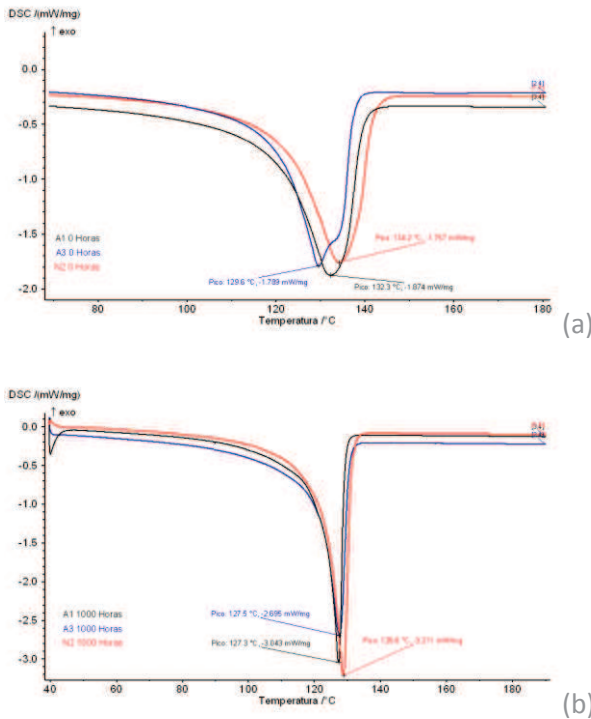


Figura 24. Evaluación de la temperatura de fusión de A1, A3 y N2 por DSC: a) antes y b) después de ser expuestas a radiación UV por 1000 horas.

Bolsa plástica	Tm inicial (°C)	Tm final (°C)	ΔT (°C)
A1	132,3	127,3	5,0
A3	129,6	127,5	2,1
N2	134,2	128,8	5,4

Tabla 2. Temperatura de fusión de las muestras A1, A3 y N2 después de 1000 horas de exposición a radiación UV.

3.4 Exposición a degradación térmica

Al colocar las muestras en la cámara de envejecimiento acelerado se simuló una degradación foto-térmica, en la cual, las variables controladas fueron la potencia y longitud de onda de la radiación y la temperatura a 63 °C. Teóricamente, los pro-oxidantes se activan con energía calórica o radiante pero para evaluar cuál de los dos agentes es en la práctica más eficiente al momento de iniciar la degradación se sometió al material a una degradación netamente térmica a la misma temperatura de 63 °C, en la oscuridad y con flujo de aire constante en una estufa.

3.4.1 Propiedades mecánicas

En las Figuras 25 y 26 se muestra el cambio porcentual de los valores iniciales de resistencia a la tracción y porcentaje de deformación a la ruptura.

En este caso, la diferencia entre el material aditivado y el no aditivado es menos apreciable. Las propiedades mecánicas de A1 caen en un tiempo mucho más amplio pero llegan a cero y el material se fragmenta como se muestra en la Figura 27. Las propiedades de A3 y N2 en un principio aumentan debido seguramente al proceso de entrecruzamiento que se da en el polietileno durante su degradación térmica [13].

La bolsa plástica A3 no tiene suficiente tiempo para fragmentarse profundamente lo cual puede indicar un menor contenido del pro-oxidante.

3.4.2 Espectroscopía FT-IR

Los espectros obtenidos en muestras después de 200, 400 y 600 horas de exposición muestran cambios significativos únicamente para la muestra A1. Existen picos de absorbancia en 1710 cm^{-1} como se muestra en la Figura 28. Los espectros de A3 y N2 no muestran cambios importantes en comparación a A1 como se muestra en la Figura 29.

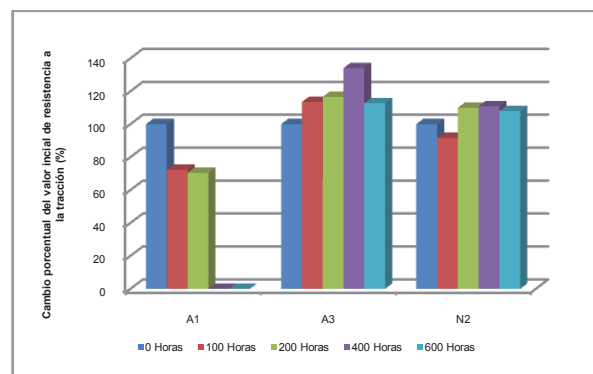


Figura 25. Cambio porcentual del valor inicial de resistencia a la tracción.

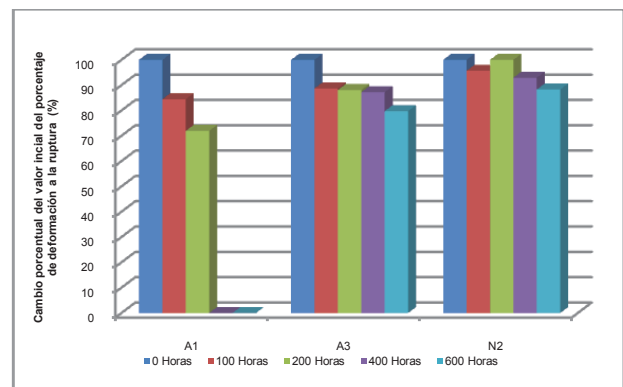


Figura 26. Cambio porcentual del valor inicial de porcentaje de deformación a la ruptura.



Figura 27. Muestra A1 sometida a degradación térmica durante 600 Horas a 63 °C.

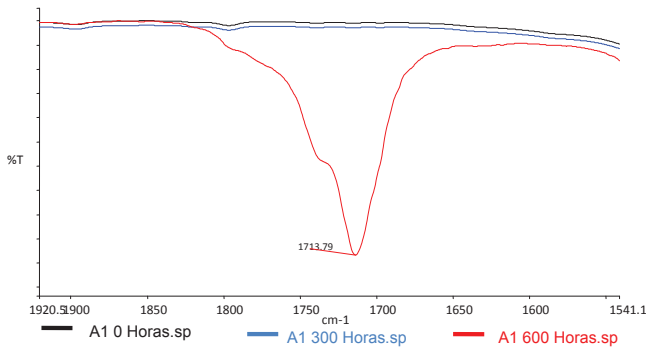


Figura 28. Espectro ampliado de la muestra A1 expuesta a degradación térmica a 63 °C.

Los cambios en A3 deberían darse con más tiempo y, en general, aunque la degradación también se produce con energía térmica como agente, sus efectos no son tan fuertes como al usarse junto con radiación UV.

3.4.3 Calorimetría diferencial de barrido.

Las propiedades térmicas de la bolsa A1 fueron afectadas debido a la oxidación, la disminución en la temperatura de fusión fue de 5 °C, igual a la prueba realizada en la cámara de envejecimiento como se observa en la Figura 30.

La bolsa A3 no sufrió cambios en el tiempo ensayado, lo que indicaría una concentración menor del prooxidante mientras la bolsa N2 no fue afectada lo cual indica que el efecto térmico tiene menor eficiencia en generar los radicales libres cuando no están presentes agentes catalizadores como los pro-oxidantes.

Del análisis de FT-IR y DSC se evidencia que un efecto nulo sobre la bolsa A3 y N2 para un tiempo de 600 horas de exposición a una temperatura relativamente alta de 63 °C comparado con el efecto de la radiación UV al mismo tiempo de degradación es un indicativo de una mayor capacidad de la radiación para atacar los sitios sensibles de las cadenas.

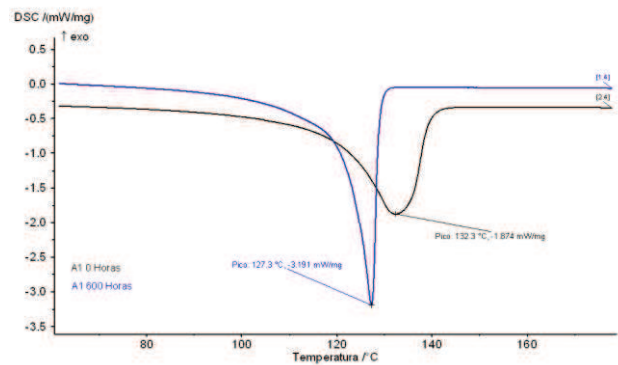


Figura 29. Evaluación de la temperatura de fusión de A1 por DSC en una muestra expuesta a degradación térmica.

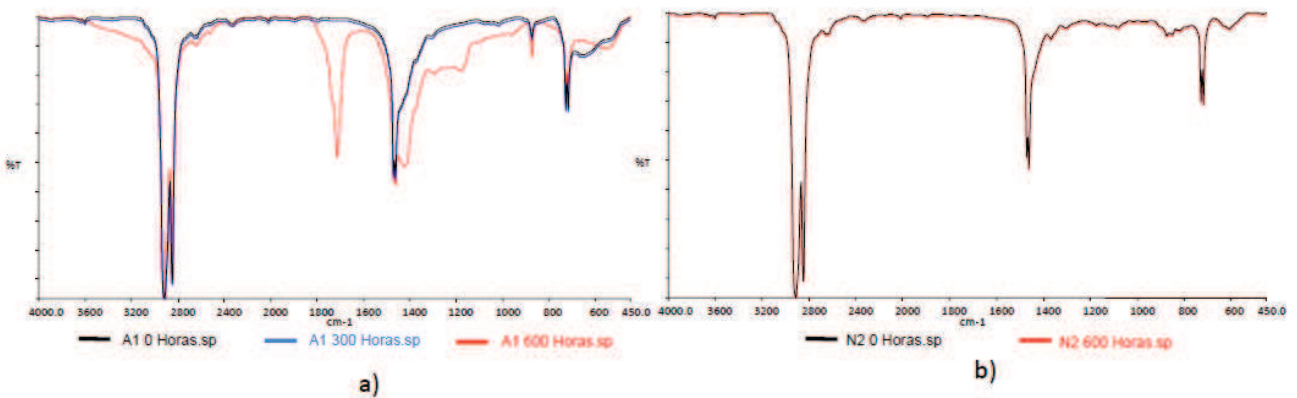


Figura 30. Espectros FT-IR de las muestras a) A1 y b) N2, expuesta a degradación térmica a 63 °C.

Como lo indica la ley de Grothus-Draper, sólo la energía que es absorbida por una molécula puede efectivamente producir procesos foto-físicos o foto-químicos como la disociación de enlaces [21].

La capacidad de penetración de las ondas electromagnéticas en los materiales sólidos (Mills, 1995) le permite vencer el proceso de amortiguamiento que generan las cadenas del polímero en la cual transfieren la energía ganada por la molécula a lo largo de la matriz disminuyendo la posibilidad de reacciones degradativas [17].

4 Conclusiones

1. Las bolsas plásticas aditivadas y no aditivadas mantienen sus propiedades mecánicas frente a la degradación de los agentes medioambientales por un tiempo relativamente amplio.
2. El aditivo pro-oxidante produce una fragmentación acelerada del material cuando actúan cantidades de radiación UV y/o energía térmica suficientes.
3. Si bien la fragmentación es generada tanto por radiación como por calor, la eficiencia de la primera sobre la segunda para iniciar reacciones degradativas incluso en el material no aditivado puede comprobarse por la formación de compuestos oxidados en los espectros de la bolsa sin aditivo expuesta a radiación UV, mientras, para un mismo intervalo de tiempo, el espectro de N₂ expuesta solamente a degradación térmica no indica cambio alguno.
4. La fotodegradación es un fenómeno superficial. Durante la exposición a radiación UV, ésta degrada las capas exteriores del material penetrando hacia el interior conforme avanza el proceso degradativo. Es así que para una misma muestra, los espectros por reflectancia total atenuada (HATR) muestran mayor generación de compuestos oxidados en la superficie expuesta directamente a la radiación que en la posterior.
5. En la intemperie, la sedimentación de la materia en partículas sobre la superficie del material, puede producir capas protectoras que impidan el acceso del oxígeno ambiental y disminuyan la absorción de radiación solar, lo que genera resistencia a la iniciación de reacciones degradativas.

Referencias

- [1] Ammala, A., Bateman, S., Dean, K., Petinakis, E., Sangwan, P., Wong, S., Yuan, Q., Yu, L., Patrick, C., Leong, K.H., 2011. *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. Progress in Polymer Science, 36, 1015-1049.
- [2] American Society for Testing and Materials, 2002. *Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastics Sheeting*. ASTM D 882-02.
- [3] American Society for Testing and Materials, 1994. *Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics*. ASTM D 1435-94.
- [4] American Society for Testing and Materials, 2004. *Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers By Differential Scanning Calorimetry*. ASTM D 3418-03.
- [5] American Society for Testing and Materials, 2006. *Standard Practice for Exposure of Photodegradable Plastics in a Xenon Arc Apparatus*. ASTM D 5071-06.
- [6] American Society for Testing and Materials, 2008. *Standard Practice for Outdoor Exposure Testing of Photodegradable Plastics*. ASTM D 5272-08.
- [7] American Society for Testing and Materials, 2004. *Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation*. ASTM D 6954-04.
- [8] American Society for Testing and Materials, 1998. *Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials*. ASTM G 7-97.
- [9] Arutchelvi, J., Sudhakar, M., Arkatkar, A., Doble, M., Bhaduri, S., Uppara, P.V., 2008. *Biodegradation of polyethylene and polypropylene*. Indian Journal of Biotechnology, 7,9-22.
- [10] Billingham, N., Chiellini, E., Corti, A., Baciú, R., Wiles, D., 2006. *Environmentally degradable plastics based on oxo-biodegradation of conventional polyolefins*. http://www.epi-global.com/files/scientific_publication/1249568716Environmentally%20Degradable%20Plastics.PDF, (Mayo2011).
- [11] Bonhomme, S., Cuer, A., Delort, A-M., Lemaire, J., Sancelme, M., Scott, G. 2003. *Environmental biodegradation of polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 81, 441-452.
- [12] Castellón, H., 2010. *Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables: ¿cuál es el camino?*. http://www.avipla.org/uploads/ponencias/1_HELLO_CASTELLON.pdf, (Diciembre2010)
- [13] Chiellini, E., Corti, A., Swift, G., 2003. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*. Polymer Degradation and Stability, 81, 341-351.
- [14] Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S., Baciú, R., 2006. *Oxo-biodegradable carbon backbone polymers- Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions*. Polymer Degradation and Stability, 91, 2739-2747.

- [15] Chiellini, E., Corti, A., D' Antone, S., 2007. *Oxo-biodegradable full carbon backbone polymers- biodegradation behavior of thermally oxidized polyethylene in an aqueous medium*. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1378-1383.
- [16] Davis, A., Sims, D., 1986. *Weathering of Polymers*. 1era edición, Elsevier Applied Science Publishers, Londres, Inglaterra, pp. 1-19, 88-90, 110-125.
- [17] Gätcher, R. , Müller, H., 1996. *Plastics Additives Handbook: Stabilizers, Processing Aids, Plasticizers, Fillers, Reinforcements, Colorants for Thermoplastics*. 4ta edición, Hanser Publishers, Munich, Alemania, pp.130-139.
- [18] Mills, A. F., 1995. *Transferencia de calor*. 1ra edición, Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F, México, pp. 509-511, 546-550.
- [19] Ojeda, T., Dalmolin, E., Forte, M., Jacques, R., Bento, F., Camargo, F., 2009. *Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes*. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2128-2133.
- [20] Puma, M.E., 2008. *Estudio de la degradación de películas de LDPE utilizadas como cubiertas para invernaderos*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, pp. 20-22, 44-46.
- [21] Rabek, J.F. , 1995. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. 1ra edición, Chapman y Hall, Londres, Reino Unido, pp. 5-33, 56-66, 353-368.
- [22] Reddy, M., Gupta, R., Bhattacharya, S.N., Parthasarathy, R., 2008. *Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene*. *Journal of Polymers and the Environment*, 16, 27-34.
- [23] Roy, P., Hakkarainen, M., Varma, I., Albertsson, A.Ch., 2011. *Degradable polyethylene: Fantasy or Reality*. *Environmental Science and Technology*, 45, 4217-4227.
- [24] Terán, A., 2010. *Diseño de los procesos de reducción de tamaño, secado y granceado de residuos plásticos provenientes de invernaderos*. Proyecto de titulación previo a la obtención del título de Ingeniero Químico, EPN, Quito, Ecuador, pp. 1-5.