



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

Las tesis de Belgrano

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Carrera Licenciatura en Ciencias Químicas

Estudio de factibilidad de degradación
fotoquímica en films plásticos a base de
poliolefinas

N° 664 Néstor Mariano Santucho Weimer

Tutora: Mg. Liliana María Bertini
Directora: Dra. María Claudia Degrossi

Departamento de Investigaciones
Marzo 2015

Universidad de Belgrano
Zabala 1837 (C1426DQ6)
Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina
Tel.: 011-4788-5400 int. 2533
e-mail: invest@ub.edu.ar
url: <http://www.ub.edu.ar/investigaciones>

AGRADECIMIENTOS

Al Sr. Gerardo F. Jacobsohn de Soluciones Analíticas SA, representante autorizado de Thermo Scientific, por permitirme analizar las muestras de especímenes plásticos en su oficina y darme instrucciones en cuanto a la operación del espectrofotómetro FTIR.

Al Sr. Luciano I. Caffulli, Supervisor TS&D de Argentina y Región Andina de la compañía Ampacet South America, por su aporte enriquecedor en lo que respecta a los aditivos que se introducen en las resinas de poliolefina utilizadas en la manufactura de bolsas plásticas.

A mi tutora, Mg. Liliana María Bertini.

A mi directora, Dra. Claudia María Degrossi

A mi familia, por su afecto y apoyo

ÍNDICE

1- RESUMEN	7
2- SIGLAS Y ABREVIATURAS	7
3- INTRODUCCIÓN	8
4- OBJETIVOS	9
5- MARCO TEÓRICO	9
5.1- POLIOLEFINAS DE VIDA CONTROLADA: DOS ESCENARIOS EN QUE SU PROPIEDAD OXO-BIODEGRADABLE BRINDA BENEFICIOS	9
5.1.1- Rol en la agricultura moderna	9
5.1.2- Rol en el compostaje	10
5.2- PROCESOS DE DEGRADACIÓN EN POLIOLEFINAS: CONCEPTOS, MECANISMOS FÍSICOQUÍMICOS, FACTORES INFLUYENTES	11
5.2.1- Degradación abiótica de los polímeros sintéticos: Introducción	11
5.2.2- Degradación abiótica en poliolefinas	11
5.2.2.1- Degradación foto-oxidativa o foto-oxidación	12
5.2.2.2- Degradación termo-oxidativa o termo-oxidación	14
5.2.3- Biodegradación en poliolefinas	15
5.3- ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS DESARROLLADAS PARA AUMENTAR LA DEGRADABILIDAD DE LAS POLIOLEFINAS AL FINAL DE SU VIDA ÚTIL	16
5.3.1- Acoplamiento de grupos carbonílicos foto-sensibles en la polimerización de la resina	16
5.3.1.1- Principios	16
5.3.1.2- Copolímeros etileno-monóxido de carbono	17
5.3.1.3- Copolímeros vinil-cetona o Ecolyte™	17
5.3.2- Incorporación a la resina de un formulación de aditivos estabilizantes y prooxidantes	17
5.3.2.1- Complejos oxigenados de metales de transición y sus desactivadores	17
5.3.2.2- Ditiocarbamatos de metales de transición: aditivos estabilizantes por excelencia y de comportamiento dual	18
5.3.2.3- Derivados de hidrox-benzaldehídos o fenil-cetonas	20
5.3.2.4- Fosfitos orgánicos	21
6- MARCO METODOLÓGICO	24
6.1- DESARROLLO EXPERIMENTAL	24
6.1.1- Procedimiento	24
6.1.2- Resultados	25
6.2- DISEÑO DE UNA PROPUESTA DE PRÁCTICA DE LABORATORIO	30
6.2.1- Objetivos	30
6.2.2- Materiales y equipamiento	30
6.2.2.1- Iluminador UV-VIS	30
6.2.2.2- Espectrofotómetro FTIR	31
6.2.3- Fundamentos teóricos	31
6.2.4- Procedimiento	32
7- CONCLUSIONES	33
8- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

1- RESUMEN

Al ser las poliolefinas el grupo de polímeros utilizados masivamente en la fabricación de envases, films y bolsas de plástico, por su bajo costo y excelentes propiedades de barrera, el control de su tiempo de vida forma parte del conjunto de medidas destinadas a limitar su acumulación como residuos. En el siguiente trabajo se han estudiado los mecanismos fisicoquímicos por los que tiene lugar su degradación abiótica por foto-oxidación, que es el prelude clave para su asimilación biológica en suelo o compost; y las estrategias desarrolladas para impartirles la oxo-biodegradabilidad como propiedad adicional.

Se ha diseñado una propuesta de práctica de laboratorio consistente en someter especímenes de films plásticos de uso cotidiano a base de poliolefinas a un test sencillo de foto-envejecimiento acelerado, y analizarlos por espectroscopía FTIR para caracterizarlos y detectar los compuestos formados por este proceso abiótico. La operación del instrumento con el módulo transmisión y acoplado a un sistema de purga que asegure una atmósfera constante alrededor de la muestra, y la ejecución del análisis en el punto de quiebre; se definen como requisitos técnicos para satisfacer este objetivo.

2- SIGLAS Y ABREVIATURAS

ABS: Copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno

AFX: Designa a la formulación oxo-biodegradable AddiFlex

ATR: Reflexión Total Atenuada

¹⁴C: Carbono 14, un isótopo del carbono.

CG-EM: Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas

Da/kDa: Unidad Dalton/Kilo-Dalton, es la doceava parte de la masa de un átomo de carbono 12 en su estado fundamental, que multiplicada por el número de Avogadro da 1g.

DDT: Dicloro Difenil Tricloroetano

FDA: Food and Drug Administration

FTIR: Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier

HALS: Hindered Amine Light Stabilizers, o aminas impedidas, es un grupo de antioxidantes convencionales derivados de la 2,2,6,6-tetra-metil-piperidina.

λ, lambda: letra griega utilizada para designar longitudes de onda

PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, o Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos

PCB: Polychlorinated Biphenyls, o Bifenilos Policlorados

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de Alta Densidad

PEBD (en inglés LDPE): Polietileno de Baja Densidad

PEBDL: Polietileno Lineal de Baja Densidad

PET: Polietilentereftalato (polímero de condensación)

PH: notación que designa a una cadena polimérica hidrocarbonada

PP: Polipropileno

PPI: Polipropileno Isotáctico

PS: Poliestireno

PSAI: Poliestireno de Alto Impacto

PSUG: Poliestireno de Uso General

PSE: Poliestireno Expandido

TDPA™: Totally Degradable Polymer Additives, formulación o masterbatch oxo-biodegradable.

UV254/UV366: Longitudes de onda de la radiación ultravioleta de 254nm y 366nm.

ZnSe: Seleniuro de zinc, un cristal sobre el que se coloca la muestra cuando se analiza por espectroscopía FTIR empleando el módulo de reflexión total atenuada (ATR)

3- INTRODUCCIÓN

La cantidad de subproductos que deja el estilo de vida urbano, denominados residuos sólidos municipales (RSM), está creciendo más rápidamente que la tasa de urbanización [1]. En 2001, había 2.9 billones de residentes urbanos que generaban en promedio a escala mundial 0.64kg de RSM por persona por día, lo que resultaba en un total anual de 0.68 billones de toneladas. Para el 2012 ambas cantidades se incrementaron a 3 billones de residentes y 1.2kg/cápita/día de RSM, dando un total de 1.3 billones de toneladas por año. Se proyecta hacia el 2025 un incremento a 4.3 billones de residentes y 1.42kg/cápita/día de RSM [1]. Este aumento se concentra en aquellos países del mundo que, por sus bajos ingresos, no pueden implementar políticas apropiadas en materia de tratamiento de residuos. Representa un enorme impacto en la salud y su medio ambiente local.

Del caudal de RSM depositados en los ecosistemas, los residuos plásticos son un gran componente en volumen, aunque en peso aparentan ser un componente pequeño que en la Ciudad de Buenos Aires ha llegado al 20% [2], y a 11-12% en países de altos y medios ingresos [1]. Su acumulación adquirió reconocimiento desde 1970; pero éste se acentuó en 1990 con el trabajo de científicos ambientalistas que reportaron que su disposición final en los hábitats naturales representa un potencial peligro para la vida silvestre, que los confunde por alimento. La ingestión de estos residuos es causa de muerte por estrangulación, asfixia e imposibilidad de alimentarse adecuadamente [3,5,7]. Otro peligro reportado, es la concentración y acumulación de contaminantes orgánicos persistentes, p.ej. Bifenilos Policlorados (PCB), Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (PAH), Dicloro Difenil Tricloroetano (DDT), liberados por otras fuentes poluentes sobre la superficie de los plásticos, que implica su transferencia a las redes tróficas. [3,5]

El packaging, los envases y las bolsas de plástico, fabricados a base de poliolefinas, almacenan y/o permiten transportar un amplio espectro de bienes de consumo por su bajo costo, excelentes propiedades de barrera, flexibilidad y liviandad. Aunque son muy durables se utilizan una sola vez; y cuando los productos se consumen o llegan a destino final, se descartan, frecuentemente de manera inapropiada. Su incineración presenta el riesgo de emisión de sustancias nocivas a la atmósfera; mientras que la capacidad de los rellenos sanitarios para su disposición final es agotable y en muchos países escasa [3,5].

El reciclaje mecánico de artículos plásticos es un método reconocido, tanto en la reducción del impacto ambiental asociado a su acumulación como en las iniciativas vinculadas a la conservación de la materia prima petroquímica virgen. Implica reprocesamiento para obtener nuevos productos plásticos, ya sea iguales a los originales (en "ciclo cerrado") o de especificaciones inferiores. Sin embargo, se dificulta en materiales plásticos que contienen pigmentos, tintas, adhesivos y materia orgánica. Es practicable sólo si el polímero puede ser efectivamente separado de toda fuente de contaminación. Por ello, la única fracción de los residuos plásticos que normalmente se reciclan en "ciclo cerrado" son las botellas de polietilentereftalato (PET) transparentes, y en Reino Unido las botellas de leche a base de polietileno de alta densidad (PEAD) sin colorear [4]. En contraste, del trillón de bolsas plásticas producidas anualmente en EEUU, sólo se recicla el 5% [10]

La manufactura de plásticos degradables, de "vida controlada", tiene el potencial de superar el inconveniente asociado a la acumulación de envases y films descartables que difícilmente sean separados de la materia orgánica, incluidos aquellos empleados en alimentos y en aplicaciones agrícolas [4,7]. Un enfoque reconocido y aceptado en el mercado, consiste en adicionar a la resina convencional de partida, de polietileno o polipropileno, una formulación de aditivos denominada "masterbatch oxo-biodegradable". Es una composición de estabilizantes, agentes prooxidantes y compuestos/polímeros naturales; que se ha producido con miras a satisfacer dos ideales [22]:

- Conservar las propiedades físicas deseadas de la resina durante los procedimientos de fabricación de films y envases: extrusión, inyección por moldeo, peletización, etc.
- Lograr un producto plástico, más barato que los plásticos hidro-biodegradables [11] y útil al cliente; pero que desde el final de su "vida de servicio" se degrade en el ambiente en que sea descartado, por fotooxidación y actividad biológica, al cabo de un tiempo razonable. No se pretende eliminar la exigencia de reutilizar las bolsas así modificadas tantas veces como sea posible [12].

Por las razones anteriormente mencionadas y al ser las poliolefinas los constituyentes mayoritarios del caudal de residuos plásticos, se centrará la atención en: describir sus procesos de degradación, así como las tecnologías destinadas a promoverlos; y desarrollar una práctica de laboratorio para estudiar la degradación fotoquímica en especímenes selectos de films de uso cotidiano. Se incluirán algunos provistos de formulaciones oxo-biodegradables importadas, distribuidas y comercializadas en la República Argentina.

4- OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar un estudio de factibilidad de degradación fotoquímica en films plásticos a base de poliolefinas

OBJETIVOS TEÓRICOS

- Describir los procesos de degradación en poliolefinas, por fotooxidación y actividad biológica, observando la importancia de su interrelación.
- Describir las alternativas tecnológicas existentes para impartirles a los materiales a base de poliolefinas, la propiedad de ser oxo-biodegradables al final de su vida útil; analizando el mecanismo de acción, tanto de los posibles grupos funcionales foto-sensibles que pueden acoplarse a su estructura molecular, como de posibles aditivos que se introducen en la resina.

OBJETIVOS METODOLÓGICOS

- Realizar una búsqueda bibliográfica, acerca de:
- La degradación de las poliolefinas en su interacción con el medio ambiente y sus beneficios.
- Los posibles componentes de las formulaciones de aditivos pensadas para acelerar la degradación de las poliolefinas una vez descartadas.
- Los factores influyentes en la degradabilidad: tanto ambientales como los relacionados con la composición química de la resina.
- Desarrollar una propuesta de práctica de laboratorio, consistente en:
- Irradiar con lámpara UV, especímenes a base de polietileno y polipropileno; propios de films para envolver productos alimenticios y bolsas de supermercado, incluyendo algunos con sellos de formulaciones oxo-biodegradables.
- Caracterizarlos y evaluar el avance de la foto-oxidación por espectroscopía FTIR de acuerdo a la metodología de la norma ISO 10640.

5- MARCO TEÓRICO

5.1- POLIOLEFINAS DE VIDA CONTROLADA: DOS ESCENARIOS EN QUE SU PROPIEDAD OXO-BIODEGRADABLE BRINDA BENEFICIOS

5.1.1- ROL EN LA AGRICULTURA MODERNA

Las películas de recubrimiento de suelos, denominadas “mulching films” en inglés, son capas de espesor fino utilizadas para cubrir vastas extensiones de tierra sembrada, mediante métodos de distribución simple y eficiente. Pueden ser a base de polietileno de baja densidad (PEBD) y sus copolímeros, de polietileno lineal de baja densidad (PEBDL) o de polietileno de alta densidad (PEAD). Brindan como beneficios principales: la conservación de la humedad edáfica; el mantenimiento de una temperatura edáfica óptima, esencial para la germinación de semillas de los cultivos de verano; la prevención de la pérdida de nutrientes del suelo; y el control de plagas y malezas. Reducen los requerimientos de fertilización, al favorecer la proliferación de microorganismos benéficos que aumentan la disponibilidad de nutrientes. [8]

Sin embargo, las películas plásticas deben ser “removidas” en el día de la cosecha. Si no son degradables, o si su degradabilidad es extremadamente lenta, representan un estorbo y crean problemas de atascamiento de maquinaria agrícola automatizada. El método tradicional de remoción por colección manual es una tarea ardua y muy costosa, que en una vasta extensión de tierra deja piezas remanentes. Su incineración está prohibida en muchos países y no es un método eficiente porque al quemarlas se carbonizan convirtiéndose en un bloque de material muy difícil de manipular. Su reciclaje tampoco es viable por encontrarse no sólo parcialmente oxidadas, sino contaminadas por agroquímicos y restos vegetales de la cosecha levantada. El envío a relleno sanitario sólo suma costes y está limitado por falta de espacio [8].

Es así como la manufactura de películas de polietileno de vida programada, modificadas con formulaciones oxo-biodegradables como TDPA™ o Scott-Gilead, se ha propuesto como solución para lograr una eficaz auto-limpieza de las tierras cultivadas. Deben conservar sus propiedades físicas/mecánicas durante la germinación y el crecimiento del cultivo, para que desempeñen las funciones benéficas mencionadas. Una vez finalizado el tiempo de maduración del cultivo, han de fragmentarse bajo el efecto combinado de la luz y el calor en partículas finas que: no ocasionen estorbos en la cosecha y eventualmente se incorporen al ciclo natural del carbono vía biodegradación [8,22].

El tiempo de exposición a la luz natural en que se mantienen las propiedades mecánicas - tensión, elongación a la ruptura, resistencia al impacto - se denomina “período de inducción”. Los films oxo-biodegradables se diferencian de los convencionales en que este período puede controlarse de acuerdo a la aplicación deseada, al variar la proporción de aditivos antioxidantes y prooxidantes (p.ej. véase 5.3.2.2.). Puede ser de hasta 12 meses en films de recubrimiento de suelos, o durar más en otras aplicaciones como hilos de empacadoras y films de ensilaje. Una vez concluido este período, sus propiedades mecánicas se deterioran abruptamente. Al reducirse al 95% de su valor original, el film alcanza su punto de quiebre (Figura 1).[8,22]

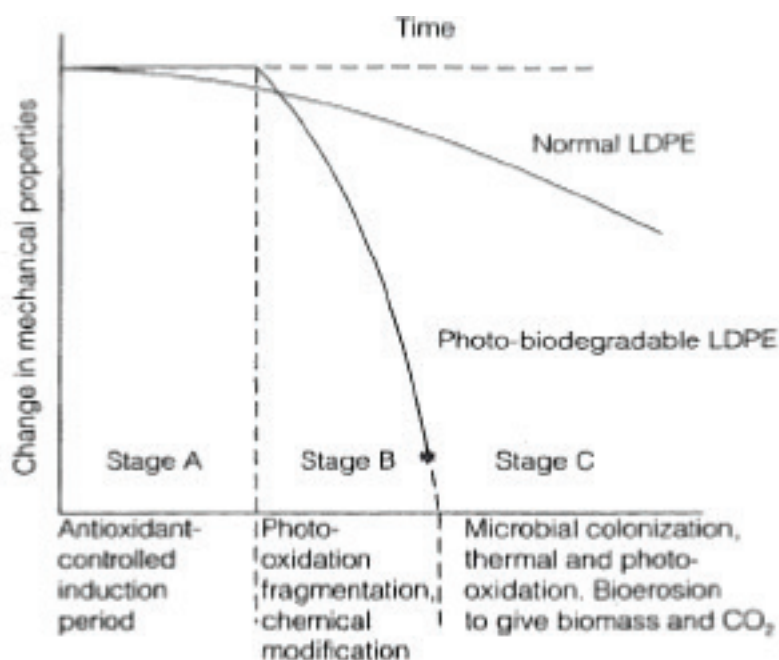


FIGURA 1: Comportamiento general de films de polietileno de baja densidad (PEBD) expuestos a la luz solar (* indica el punto de quiebre). Adoptado de Scott et. al. [7]

5.1.2- ROL EN EL COMPOSTAJE

En la planta de compostaje municipal de Viena, se determinó que las bolsas de polietileno modificadas con la formulación oxo-biodegradable TDPA™ (véase composición en Tabla 1, p.26) son un ingrediente que optimiza el proceso. Hacen del compost resultante un material de primera calidad que supera las pruebas habituales de eco-toxicidad, en materia de germinación de semillas, crecimiento de las plantas

y supervivencia de los organismos, según los estándares nacionales DIN-V 54900-3, ON-S-2200 y ON-S-2300 [22].

Según pruebas de biodegradabilidad en muestras de polietileno de baja densidad con TDPA™ pre-oxidadas en horno a la temperatura propia de un proceso de compostaje a gran escala, hasta disminución del peso molecular a 6.7kDa, su mineralización procede mucho más lentamente respecto a polímeros naturales como celulosa [21]. Por esta razón, se afirma que la mayor parte del carbono que contienen se transfiere al medio bajo la forma química de un amplio espectro de productos de oxidación intermedios y material húmico. Tales componentes son considerados un valioso abono orgánico, que contribuye ampliamente al valor nutricional del compost y define el lecho nutritivo para la vegetación en crecimiento. [22]

Aquellos polímeros naturales que se degradan a una velocidad comparable a la celulosa en el orden de meses (p.ej. poliésteres hidro-biodegradables), de acuerdo al requerimiento de mineralización del 90% establecido en la norma UNE-EN 13432:2000, presentan una contribución mucho menor al valor nutricional del compost y al aporte de materia orgánica edáfica. Casi todo su contenido de carbono se convierte a CO₂, que se libera como gas de efecto invernadero. [22]

5.2- PROCESOS DE DEGRADACIÓN EN POLIOLEFINAS: CONCEPTOS, MECANISMOS FISICOQUÍMICOS Y FACTORES INFLUYENTES

5.2.1- DEGRADACIÓN ABIÓTICA DE POLÍMEROS SINTÉTICOS: INTRODUCCIÓN

El carbono que contienen los materiales poliméricos desechados sólo estará disponible como nutriente para los microorganismos del suelo, si ocurre una serie de cambios químicos abióticos que dé como productos fragmentos de cadena, cuyo peso molecular sea lo suficientemente bajo para ser procesables por las enzimas celulares responsables de la biodegradación [6]. Tales cambios implican, con el tiempo de exposición a la luz UV y los factores ambientales, cambios en sus propiedades físicas y apariencia visual, que incluyen: agrietamiento, pérdida de la elongación a la ruptura, quiebre, fragmentación, pérdida de brillo, decoloración, amarilleo (en polímeros aromáticos), etc. [33]. Su cinética no sólo depende del clima y la polución ambiental, sino que es función de su composición química, definida tanto por su estructura molecular como los posibles aditivos e impurezas que puedan contener. [13]

Considerando los factores ambientales que influyen en la degradación abiótica, el calor y la radiación UV contribuyen de manera sinérgica a la lenta fragmentación de las cadenas, p.ej. en films de polietileno o polipropileno [13], promoviendo la generación de “sitios reactivos” vulnerables a la adición del oxígeno del aire (oxidación). La humedad, a elevados índices, puede escindir directamente las cadenas de los polímeros de condensación, vía hidrólisis [6]; o provocar la hidrólisis y/o extracción de aditivos estabilizantes de la matriz polimérica, contribuyendo a la foto-degradación [33]. Incluso el ozono [13] y ciertos compuestos presentes en el smog urbano también prestan contribución, p.ej. los hidrocarburos aromáticos polinucleares como naftaleno y antraceno actúan como agentes pro-degradantes en PP y Poli-Butadieno [14].

La cristalinidad del material polimérico restringe su degradación abiótica en el medio ambiente. En aquellos espacios donde las cadenas se encuentran densamente compactadas, no es factible el acceso del O₂ (agente oxidante) y del H₂O (agente hidrolizante), a los sitios reactivos. Esta característica explica la alta resistencia del polietilentereftalato (PET) a la hidrólisis y su impermeabilidad a los gases [5,6]. Sólo en las regiones amorfas y en los bordes de las porciones cristalinas comienzan los procesos de oxidación e hidrólisis. Eventualmente pueden escindirse las cadenas que interconectan a una región cristalina con otra, lo que implica desintegración mecánica y más área superficial susceptible a los agentes prodegradantes. [6]

5.2.2- DEGRADACIÓN ABIÓTICA EN POLIOLEFINAS

Según cuál de los agentes anteriormente mencionados predomine, la degradación abiótica puede denominarse: foto-oxidación/degradación foto-oxidativa, termo-oxidación/degradación termo-oxidativa, o mecano-degradación. En general, las últimas dos clases de degradación son más significativas en

condiciones más severas que las encontradas en un ecosistema, como aquellas propias de la obtención y procesamiento de las resinas o de un reactor de pirólisis. Se centrará la atención en sus mecanismos fisicoquímicos, con énfasis en las poliolefinas.

5.2.2.1- Degradación foto-oxidativa o foto-oxidación

Desde la óptica fisicoquímica la degradación foto-oxidativa en polímeros se describe en tres etapas: iniciación, propagación y terminación (Figura 2). La iniciación es la formación de los primeros macro-radicales alquilo R_i^\bullet bajo la influencia de la luz UV, y la propagación es un mecanismo cíclico en donde estos radicales se regeneran continuamente.

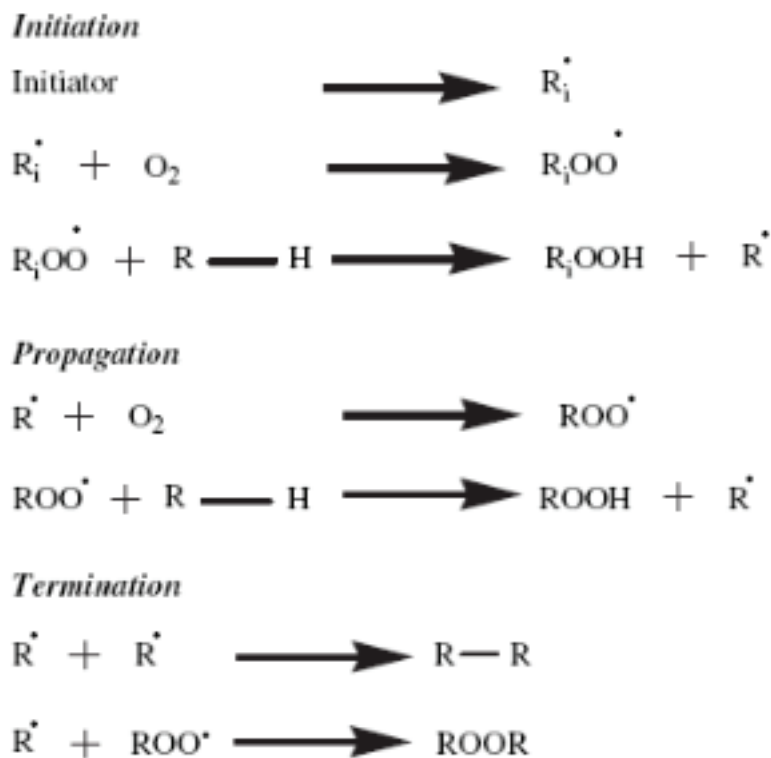


FIGURA 2: Mecanismo general de la degradación oxidativa. Adoptado de Singh et. al. [13]

En las poliolefinas, el avance de la fotooxidación está determinado por la presencia de grupos funcionales acoplados por co-polimerización a su estructura química, de aditivos o impurezas que absorben luz en el rango de longitudes de onda del espectro solar (en el UV cercano o el visible) y experimentan dos transiciones electrónicas: una al estado cuántico singulete excitado de “vida corta”, seguida de otra al estado triplete excitado de “vida larga” [13,14]. Esta última, que consiste en la inversión de espín de un electrón enlazante, las deja activadas para inducir la ruptura de cadenas ya sea por formación de radicales iniciadores (R_i^\bullet), o de pares de segmentos de cadena, uno con extremo insaturado y otro con extremo saturado [13]. Es mediante este fenómeno como se explica la iniciación del proceso en polietileno acoplado a monómeros de grupo cetona (véase 5.3.1) o aditivado con carboxilatos de metales de transición (véase 5.3.2.1); así como la contribución que prestan restos de hasta 2ppm de ciertos catalizadores empleados en la polimerización [13] y trazas de peróxidos formados [17]. Particularmente los catalizadores Ziegler-Natta, para hacer poliolefinas lineales de tacticidad específica como polietileno de alta densidad (PEAD) o polipropileno isotáctico (PPI) son foto-lábiles porque, al absorber luz natural liberan radicales iniciadores cloro (Cl^\bullet) que forman macro-radicales alquilo R_i^\bullet , de acuerdo a las reacciones de la Figura 3 [13]. Sin tales aditivos y/o defectos estructurales foto-activadores la oxidación ambiental sería extremadamente lenta. Solo sería posible por las trazas de impurezas, dado que la estructura genuina del polietileno absorbe radiación en el UV lejano ($\lambda < 180\text{nm}$); y de hecho, su espectro de absorción es similar al de los alcanos

lineales de cadena corta en fase vapor [15,16]. Es más alta la energía requerida para que ocurran las transiciones electrónicas causantes de la ruptura de los enlaces no polares C-C y C-H.



FIGURA 3: Iniciación inducida por restos de catalizador Ziegler-Natta. Adoptado de Singh.et.al. [13]

Los macro-radicales alquilo R• al adicionar el oxígeno molecular del aire (Figura 4, ítem a) forman peróxidos (ROO•) que abstraen átomos de hidrógeno de otra cadena y se convierten a hidroperóxidos (ROOH). Estos últimos son foto y termo-lábiles, por la baja energía de disociación del enlace O—O [13,14]. En contacto con la luz y/o el calor se descomponen en dos radicales libres, macro-alcoxilo e hidroxilo (Figura 4b) capaces de recombinarse (Figura 4c) para dar una cetona [6] o abstraer átomos de hidrógeno de la matriz polimérica circundante para dar alcohol, agua y nuevos radicales alquilo que intervienen en otros ciclos de propagación [13]. Asimismo, ocurre la β-escisión del macro-radical alcoxilo con formación de grupos aldehído terminales y un radical alquilo de cadena más corta [14]. Estos aldehídos se oxidan a ácidos carboxílicos y/o ésteres, a través de un mecanismo que puede involucrar a un peroxiacido (RCOOOH) como intermediario [6]. Es de esta manera como la descomposición de hidroperóxidos da lugar a una serie de compuestos carbonílicos, cuya cantidad relativa y grado de oxidación varían en función del tiempo [17].

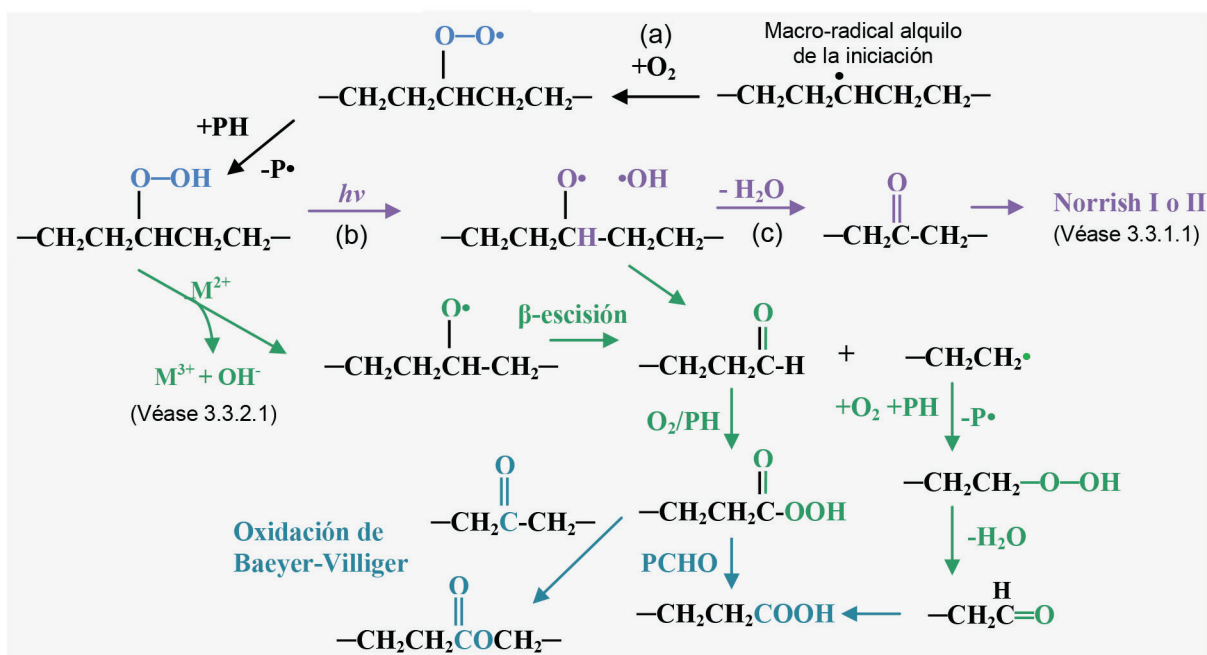


FIGURA 4: Dos rutas posibles de foto-oxidación del polietileno: descomposición del ROOH por luz seguida de recombinación alcoxilo-hidroxilo, y descomposición catalizada por metales de transición. Fuente [6,13,14]

Debe destacarse que la abstracción de los átomos de hidrógeno enlazados a carbonos terciarios está más favorecida que la de aquellos enlazados a carbonos secundarios; y esta última es, a su vez, más favorable que la relativa a carbonos primarios [14]; al ser los macro-radicales alquilo terciarios termodinámicamente más estables que sus análogos menos sustituidos. En el polietileno los carbonos terciarios son los que forman parte de sus ramificaciones. Por esta razón se ha definido el siguiente orden de estabilidad oxidativa [6,22]: polietileno de alta densidad (PEAD) >> polietileno lineal de baja densidad (PEBDL) > polietileno de baja densidad (PEBD) > polipropileno isotáctico (PPI); teniendo en cuenta que PPI es el más sustituido y PEBD es el polietileno más ramificado.

Se define a la etapa de terminación (Figura 2) como aquella en la cual los radicales libres interactúan entre sí para formar moléculas neutras. Esta combinación se fomenta normalmente con el uso de antioxidantes o estabilizantes; aunque los macro-radicales alquilo pueden interactuar ya sea por recombinación para dar un aducto de entrecruzamiento, o bien, en una reacción de desproporción que da como resultado una insaturación (Figura 5) [13]. El estrés mecánico y térmico reduce la probabilidad de tales reacciones, ya que al “enderezarse” las cadenas de las regiones amorfas los sitios radicalarios tienden a apartarse [13] Por el contrario, se consideran más probables en las condiciones reales ambientales [19].

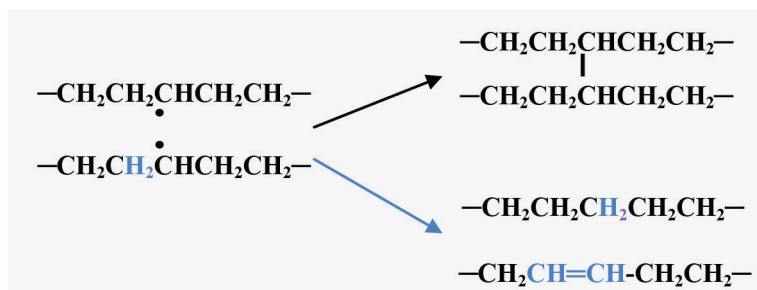


FIGURA 5: Mecanismos de interacción entre radicales alquilo en el polietileno. Fuente: [13,14]

5.2.2.2- Degradación termo-oxidativa o termo-oxidación

La degradación termo-oxidativa consiste en dos reacciones que ocurren simultáneamente en un reactor o dispositivo de procesamiento, bajo condiciones de alta temperatura (y presión). Una es la escisión aleatoria de cadenas, que en poliolefinas sigue un mecanismo similar al de la degradación foto-oxidativa (Figura 6) y reduce el peso molecular promedio del polímero. La otra es una despolimerización, que comienza con la escisión del enlace C-C al extremo de las cadenas y libera sucesivamente monómeros y otros productos volátiles. [13]

Los procesos de extrusión e inyección de las resinas de poliolefina se llevan a cabo respectivamente a 240°C y 300°C, y a presión mayor a la atmosférica, con el fin de asegurar la fusión de sus gránulos, lograr una viscosidad lo suficientemente baja y facilitar su procesamiento en films o envases respectivamente. Bajo tales condiciones la degradación termo-oxidativa es posible [6], más aún cuanto mayor sea el número de sustituyentes (o ramificaciones) de las cadenas principales [13]. Así, puede definirse el siguiente orden de estabilidad térmica: polietileno de alta densidad (PEAD) > polietileno de baja densidad (PEBD) > polipropileno (PP); en donde PP, el más sustituido, se oxida a 120-280°C con formación de 40 productos volátiles identificables por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) [13]. En la industria plástica las resinas comerciales siempre se reciben con antioxidantes previamente incorporados, en una proporción de 700 a 1000ppm, a fines de inhibir este proceso¹.

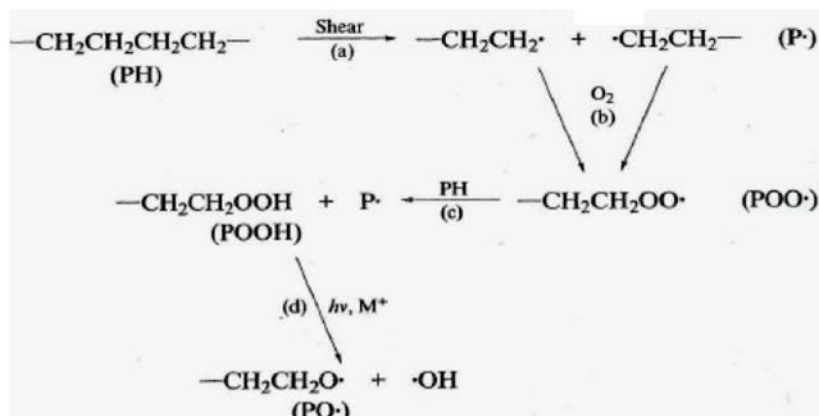


FIGURA 6: Mecanismo posible de oxidación del polietileno desde el procesamiento hasta exponerse a la luz solar. Adoptado de Scott.et.al. [6]

¹ Información obtenida de entrevista realizada en la planta de la compañía Ampacet South America; ubicada en Provincia de Buenos Aires, Argentina

5.2.3- BIODEGRADACIÓN EN POLIOLEFINAS

El peso molecular extremadamente alto, de cientos de miles de unidades Dalton, no permite a las macromoléculas de poliolefina entrar a las células microbianas para ser digeridas por enzimas intracelulares. Su estructura química genuina hidrofóbica, consistente en enlaces no polares C-C y C-H, y sin centros activos para el ataque nucleofílico o electrofílico [18], define excelentes propiedades de barrera, que inhiben el acceso de las enzimas extracelulares específicas de función pro-degradante secretadas por microorganismos [20]. Más aún en polietileno de alta densidad (PEAD), cuyas cadenas se encuentran tan densamente alineadas en una estructura física cristalina donde es imposible la difusión de moléculas simples como agua y oxígeno [18]; motivo por el que se ha catalogado como material no biodegradable.

La foto o termo-oxidación es, sin duda, vital para que la biodegradación de las poliolefinas sea posible. Sólo los productos de su ruptura oxidativa, provistos de grupos carbonílicos terminales que actúan como centros hidrofílicos reactivos, y de peso molecular inferior a 5000Da, son susceptibles de ser degradados por enzimas extracelulares [18,20]. El ataque microbiano remueve dichos productos de la superficie, a medida que se forman por la degradación abiótica [7].

Aunque una serie de estudios que utilizaron colonias microbianas específicas reportaron formación de biofilms bacterianos y fúngicos en la superficie de películas de polietileno oxo-degradable; el mecanismo involucrado en la degradación enzimática no se conoce claramente, ni la estructura de las enzimas y los tipos de reacciones que catalizan [20]. Sin embargo, es más probable que la biodegradación del polietileno fragmentado por la oxidación ocurra en mayor extensión en suelo o compost, ante la presencia de un amplio panel de enzimas y metabolitos esenciales que cooperen en sinergia [18]

A partir de la información disponible de estudios publicados, sólo Koutny et. al. [18] ha propuesto [18] una secuencia general de las posibles etapas del proceso de biodegradación del polietileno aditivado con metales de transición prooxidantes (Figura 7). La oxidación abiótica produce segmentos moleculares de polietileno terminados por grupos carboxilo (Figura 7, ítem 1) que, al ser muy grandes para ingresar a la célula, experimentan ruptura oxidativa por enzimas extracelulares (ítem 3) o asociadas a la pared celular (ítem 4). Algunas actúan indirectamente produciendo radicales superóxido, peróxido o hidroxilo fácilmente difusibles. Los biosurfactantes de la pared celular (ítem 6) no sólo facilitan la adhesión microbiana al film, sino que movilizan los productos de la degradación enzimática de (ítem 1) hacia el espacio periplásmico (ítem 10). Allí su fragmentación continúa, hasta que puedan ingresar, a través de la membrana plasmática (ítem 9) al citoplasma (ítem 11) y ser asimilados en el ciclo de β -oxidación de los ácidos grasos, con liberación de CO₂ y H₂O como productos finales.

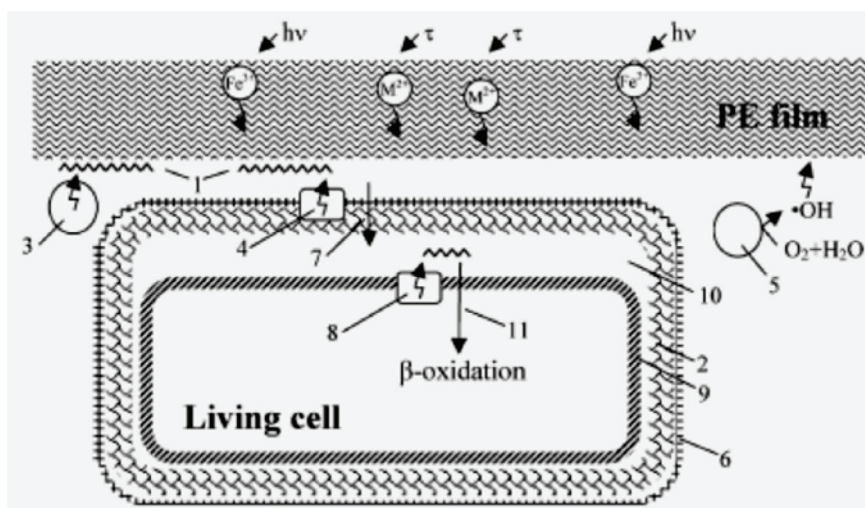


FIGURA 7: Etapas posibles de la biodegradación del polietileno (PE) con aditivos prooxidantes en condiciones aeróbicas. Adoptado de Koutny et. al. [18].

5.3- ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS DESARROLLADAS PARA AUMENTAR LA DEGRADABILIDAD DE LAS POLIOLEFINAS AL FINAL DE SU VIDA ÚTIL

5.3.1- ACOPLAMIENTO DE GRUPOS CARBONÍLICOS FOTO-SENSIBLES EN LA POLIMERIZACIÓN DE LA RESINA

5.3.1.1- Principios

Los grupos carbonilo acoplados por enlaces covalentes a las cadenas de poliolefina, mediante el proceso de co-polimerización, experimentan dos reacciones fotoquímicas posibles al absorber luz en la región UV [9,14], de longitud de onda menor a 340nm (Figura 8).

- Reacción Norrish Tipo I: es una ruptura homolítica en torno al grupo carbonilo que genera dos radicales libres: un radical acilo y un macro-radical alquilo. El primero se fragmenta dando otro macro-radical alquilo con liberación de CO. Ambos macro-radicales, pueden interactuar con el oxígeno del aire y seguir la ruta de formación de hidroperóxidos de la Figura 2.
- Reacción Norrish Tipo II: es un reordenamiento intramolecular que escinde la cadena polimérica en: una alquilo-cetona de menor peso molecular y un alqueno de doble enlace terminal.

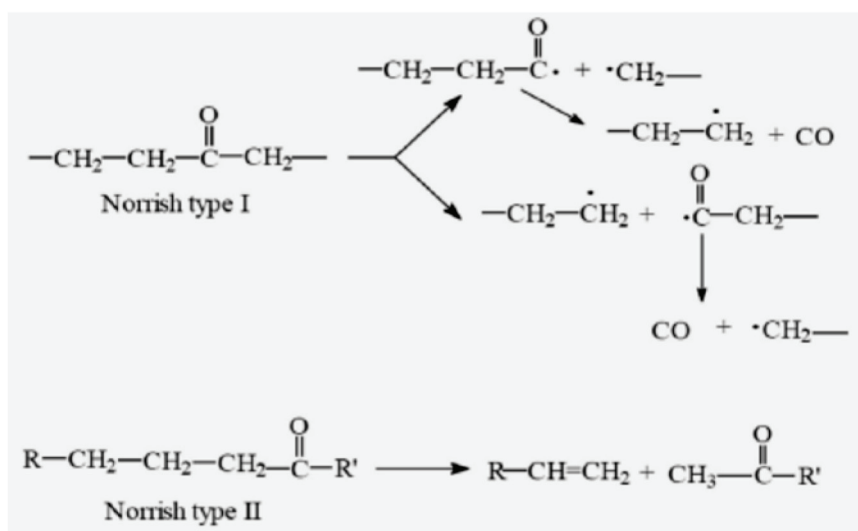


FIGURA 8: Reacciones fotoquímicas en cadenas de PE acopladas a un grupo cetona absorbente de luz UV. Adoptado de Youssif et. al. [14]

Las poliolefinas carbonílicas que tuvieron reconocimiento en el mercado como las primeras alternativas tecnológicas posibles frente al problema de la macro-polución plástica fueron: los copolímeros etileno-monóxido de carbono (Figura 9, estructura izquierda), fabricados por las compañías Dow Chemical, Du Pont, Union Carbide y Hi-Cone™; y los copolímeros de vinil-cetona (Figura 9, estructura derecha) sintetizados por los laboratorios Guillet de la Universidad de Toronto, que fueron comercializados como Masterbatch Ecolyte™[20]. Si bien se ha presumido que sus productos de degradación fotoquímica serían lentamente asimilados por los microorganismos, la única evidencia de su biodegradación fue la producción de $^{14}\text{CO}_2$ en films, de Polietileno-Ecolyte marcado isotópicamente con ^{14}C , testeados en terrario y lodos de depuradora. [9]



FIGURA 9: Estructuras químicas de los copolímeros etileno-monóxido de carbono (izquierda) y etileno vinil-cetona (derecha). Adoptado de Ammala et. al. [20]

5.3.1.2- Copolímeros etileno-monóxido de carbono

La copolimerización de etileno con CO es una tecnología que se ha limitado solamente en aumentar la degradabilidad del polietileno de baja densidad (PEBD); no en otros tipos de poliolefina, por las dificultades que impone el sistema catalítico durante el proceso de polimerización [20]. El producto es una resina procesable en la manufactura de films para packs de bebidas; cuya estructura química consiste en grupos carbonilo incorporados a la cadena principal (Figura 9). Aquella obtenida al incorporar en la polimerización 1%p/p de CO exhibe un espectro de absorción con un máximo a 279nm, coincidente con el corte inferior del espectro solar en el eje de abscisas, lo que indica que es estable a la luz visible; y por tanto a la luz artificial cuyos fotones de frecuencia ultravioleta son “filtrados” por el vidrio [20,24]. Pero, los films resultantes pierden su elongación a la ruptura al exponerse directamente a la luz solar, siendo el mecanismo fisicoquímico de fotodegradación predominante la reacción Norrish Tipo II [20] (Figura 8).

5.3.1.3- Copolímeros vinil-cetona o Ecolyte™

Se ha reportado que la preparación de copolímeros aleatorios con compuestos de grupo vinil-cetona puede hacerse con varios tipos de monómeros; no sólo etileno, sino otros como estireno, metil-metacrilato, butadieno, vinil-acetato, acrilonitrilo, acrilamida y algunos empleados en polimerizaciones por condensación [9,20,24]. Como la principal limitación es el elevado costo a escala comercial, las resinas obtenidas por copolimerización entre etileno y una vinil-cetona no se han procesado puras en la manufactura de films o envases cotidianos, sino mezcladas con la resina convencional de polietileno en proporciones de hasta 1:50; a los efectos de impartir foto-degradabilidad a la composición polimérica final [24].

El copolímero etileno-vinil-cetona contiene en su estructura molecular grupos carbonilo enlazados a átomos de carbono adyacentes a la cadena principal (Figura 9). Su espectro de absorción puede presentar un máximo entre 280 y 330nm, de acuerdo a la identidad de los sustituyentes R1 y R2. Al absorber luz UV puede degradarse por ambos mecanismos de la Figura 6; pero la reacción Norrish I será significativa si se forman, como iniciadores de la ruta de los hidroperóxidos de la Figura 4, macro-radicales alquilo terciarios, de mayor estabilidad que sus análogos secundarios [20]

5.3.2- INCORPORACIÓN A LA RESINA DE UNA FORMULACIÓN DE ADITIVOS ESTABILIZANTES Y PROOXIDANTES

Las formulaciones de aditivos actualmente reconocidas en el mercado (Tabla 1, p.26), que le imparten a los productos a base de poliolefinas la propiedad de ser oxo-biodegradables, contienen como agentes prooxidantes iones de metales de transición, principalmente Fe, Mn y Co, ya sea en sus estados de oxidación divalente (+2) o trivalente (+3) [18,26]. Al tratarse de los oligoelementos necesarios en la dieta humana [22] están aprobados por la FDA para su uso en packaging de alimentos [28]. Normalmente se añaden en pequeñas cantidades a complejados con estearatos, acetil-acetonatos y/o ditiocarbamatos; ligandos que al ser suficientemente voluminosos son compatibles con la matriz polimérica, e inhiben la difusión de dichos metales hacia afuera del material plástico [23].

5.3.2.1- Complejos oxigenados de metales de transición y sus desactivadores

Los estearatos y acetil-acetonatos de Fe, Mn o Co en estado trivalente, al absorber luz UV experimentan ruptura homolítica en radicales iniciadores de la fotooxidación (Figura 10a). En cambio, los complejos análogos de dichos metales en estado divalente catalizan (Figura 10b), particularmente en presencia de calor, la formación de radicales a partir de hidroperóxidos [18,26,27,29]. En ambos mecanismos los metales “oscilan” entre los dos estados de oxidación consecutivos, una razón por la cual la naturaleza prooxidante del complejo metálico es independiente del estado de oxidación. Este principio se ha confirmado en pruebas de termo- y foto-envejecimiento acelerado [26], en donde, una muestra de polietileno de baja densidad (PEBD) aditivada con un estearato de un metal divalente (M²⁺), presentaba el mismo cambio en su índice de carbonilo y elongación a la ruptura, respecto a otra que contenía el estearato del mismo metal en estado trivalente a igual concentración.

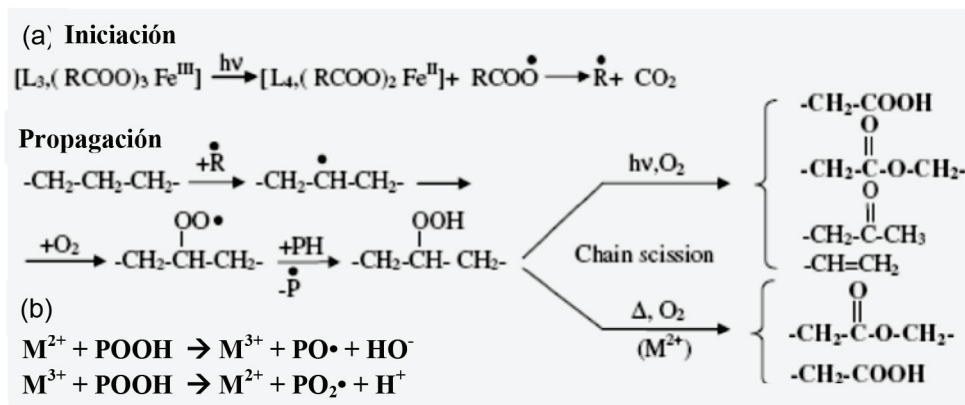


FIGURA 10: Fotooxidación del polietileno promovida por complejos oxigenados de metales de transición. RCOO designa al ligando carboxilato. L: puede ser otro ligando orgánico como acetil-acetonato. Nótese que la ruptura homolítica del primero genera radicales alquilo iniciadores R• a) Adoptado [18] y b) de [27,29]

Aunque estos complejos oxigenados, al ser sensibles tanto a la luz UV como el calor, son muy efectivos en catalizar la fotooxidación de las poliolefinas, también catalizan su degradación termo-oxidativa durante el procesamiento, razón por la cual en la práctica comercial aquellas resinas que los contengan solos como aditivos no son procesables como tales [7,25]. Se les debe incorporar previamente agentes quelantes capaces de retener el ión metálico prooxidante, formando complejos de vida limitada. Estos quelantes pueden ser ligandos ditiocarbamato, compuestos orgánicos de fósforo trivalente (organofosfitos); o sustancias derivadas de salicialdehído o hidroxí-acetofenona con o sin estructura análoga a la oxamida. [7,29,30].

5.3.2.2- Ditiocarbamatos de metales de transición: aditivos estabilizantes por excelencia y de comportamiento dual

Los ditiocarbamatos de metales de transición son el grupo de aditivos más recomendados en la manufactura de films de poliolefina oxo-biodegradables para agricultura. Su comportamiento es en principio antioxidante debido, en parte, al carácter altamente covalente del enlace metal-ligando [29]. Protegen a la resina de la oxidación térmica durante el procesamiento y conservan las propiedades del film obtenido en el tiempo previsto de almacenaje y uso al aire libre; ya que descomponen posibles hidroperóxidos formados en la matriz polimérica (Figura 11) sin dejar remanentes de radicales pro-degradantes [7,20,29]. El intermediario hidroxí-ditiocarbamato resultante puede interactuar con compuestos ácidos, como estearatos o productos de oxidación del alcohol ROH, para formar un carboxilato metálico (Figura 12). Si el centro de coordinación es hierro, cobalto, manganeso, vanadio o cerio, éste último actuará como prooxidante. Por esta razón se afirma en la literatura que los ditiocarbamatos de dichos metales experimentan, tras un período de exposición a la luz UV, inversión de actividad: de foto-estabilizadores a foto-activadores.

En cambio, los ditiocarbamatos de níquel y zinc actúan únicamente como estabilizantes. Son más estables a la luz, y al ser los iones libres resultantes de su lenta fotólisis no activos a la luz UV carecen de actividad prooxidante [7]. De hecho, son agentes estabilizantes recomendados para resinas de poliolefina aditivadas con los complejos oxigenados prooxidantes anteriormente mencionados. En la patente US-4939194 [25] se demostró que al añadirlos a resinas que contengan acetil-acetonato férrico (FeAcAc) como potencial pro-oxidante, las mismas adquieren una excelente estabilidad térmica para el procesamiento; pero en las pruebas de foto-envejecimiento acelerado, el film obtenido presenta un corto período de inducción seguido de una fotooxidación rápida. Estos efectos simultáneos se observaron a una relación molar de estabilizante a prooxidante inferior a 0.5, un valor límite en el cual la adición de más complejo estabilizante atenúa cada vez más, por mecanismo de retención, el efecto pro-degradante de FeAcAc. Alarga el período de inducción del film y reduce la velocidad de la fotooxidación [25].

En especímenes de polipropileno (PP) sometidos a pruebas de foto-envejecimiento acelerado, Al-Malaika et. al. [31] ha logrado, variando la relación molar entre los ditiocarbamatos de Ni y Fe, un control

exacto y reproducible del período de inducción, y una alta velocidad de fotooxidación al final del mismo. Como esta combinación brinda una óptima estabilidad térmica, se ha confirmado en la práctica industrial que puede sustituir a los antioxidantes convencionales, fenoles impedidos y aminas impedidas (HALS); no solo por abaratar costes, sino porque estos últimos frecuentemente interfieren en el control del tiempo de vida del material plástico en las pruebas de exposición a la luz UV [31]. De hecho, la mezcla de ditiocarbamatos se utiliza comercialmente como aditivo en la manufactura de celofán de polipropileno para envoltura de heno y paja, con el fin controlar el problema de su disposición final [7].

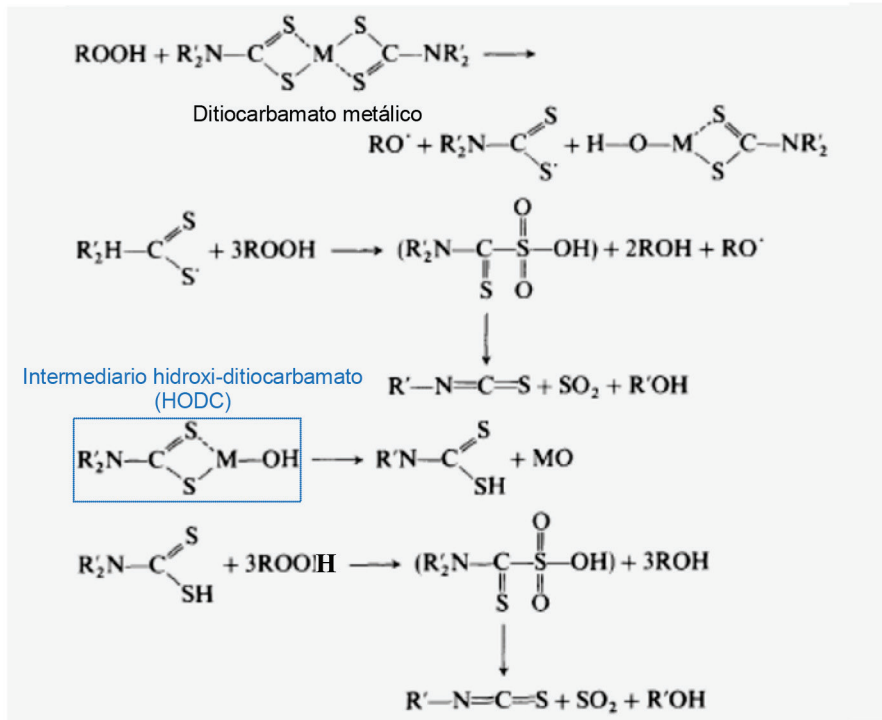


FIGURA 11: Comportamiento estabilizante de un ditiocarbamato de metal de transición, por mecanismo de descomposición de hidroperóxidos (ROOH). Adoptado de Osawa et. al. [29]

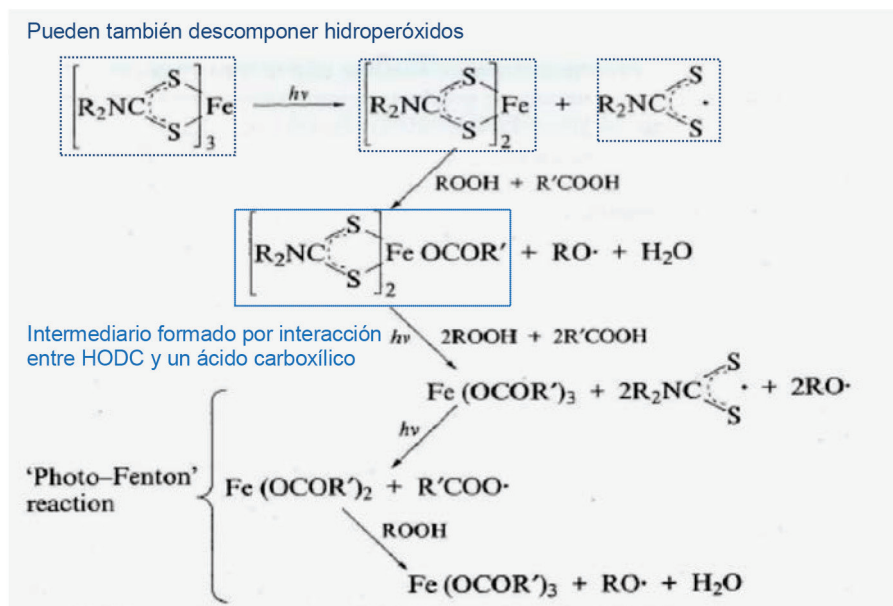


FIGURA 12. Mecanismo de inversión de actividad del ditiocarbamato férrico (antioxidante) a carboxilato férrico (fotoactivo prooxidante), por acción de la luz solar. Adoptado de Scott et. al. [7]

5.3.2.3- Derivados de hidroxibenzoaldehídos o fenil-cetonas

Muchos derivados de hidroxibenzoaldehídos fueron investigados a fines de estabilizar el polipropileno (PP) destinado a aislamiento de cables frente a la degradación térmica catalizada por el cobre [29]; pero pueden utilizarse para estabilizar las poliolefinas oxo-biodegradables durante su procesamiento [7].

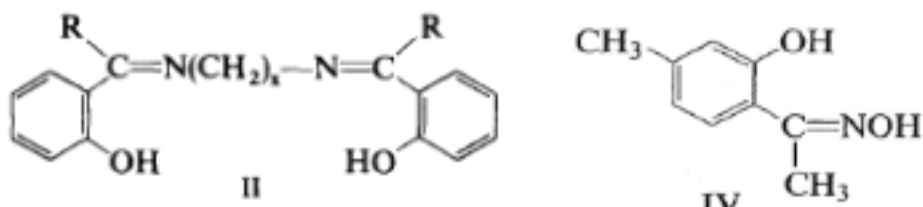


FIGURA 13. Estructuras de la saliciliden-etilendiamina (I) y de la oxima de la acetofenona (II). Adoptado de Scott et. al. [7]

Las saliciliden-alquilendiaminas (I) son desactivadores conocidos para iones de metales de transición. Retardan la oxidación térmica de las resinas de polietileno que contienen iones hierro, aunque los mismos no se complejan totalmente [7]. La oxima de la acetofenona (II) es un ligando que los retiene más efectivamente, y el complejo resultante brinda estabilidad por su actividad peroxidolítica (Figura 14) y de captura de radicales (Figura 15). Su efecto es comparable al de los ditiocarbamatos, ya que le confiere a la poliolefina la propiedad de oxidarse rápidamente después de un período de inducción controlable [7]. Un posible mecanismo de acción, propuesto por Ranaweera et. al. [32], consiste en la descomposición de hidroperóxidos (ROOH) en una secuencia de reacciones estequiométricas que dan como productos finales estables: ácido salicílico, el correspondiente alcohol (ROH) y nitratos/nitritos del metal acomplejado; ya sea en presencia de luz o calor, sin formación de especies radicalarias (Figura 14).

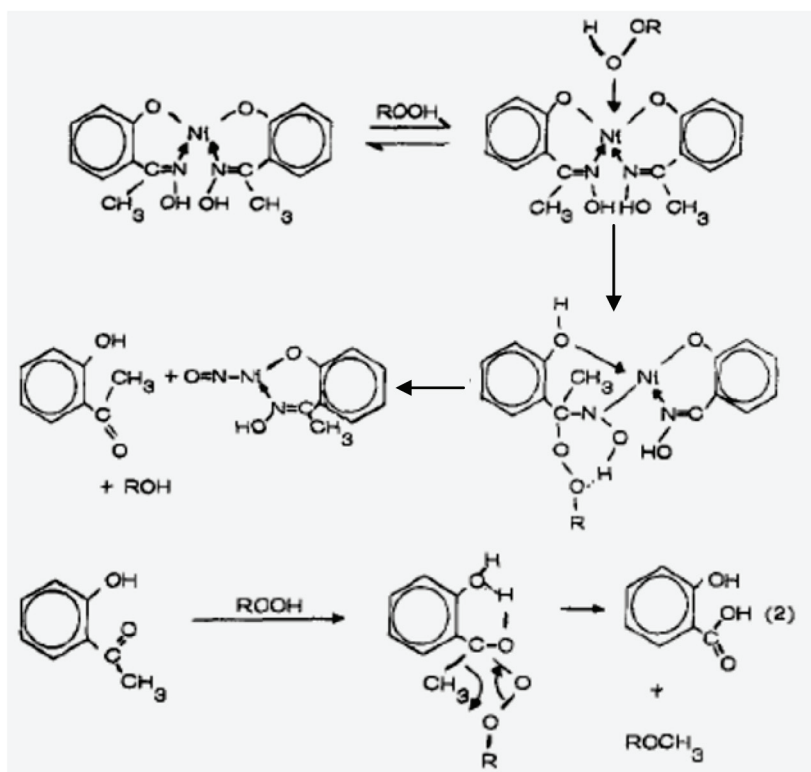


FIGURA 14. Posible mecanismo de descomposición de hidroperóxidos (ROOH) por el complejo de níquel con la oxima de la acetofenona. Adoptado de Ranaweera et. al. [32]

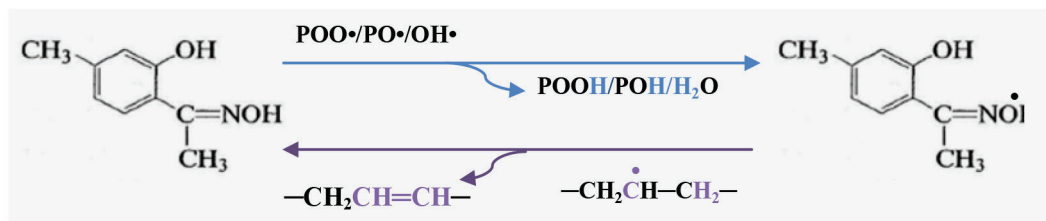


FIGURA 15. Un posible mecanismo de captura de radicales de la oxima de la acetofenona. Nótese es similar al de las aminas impedidas (Figura 19), pero más limitado porque este compuesto se consume en la descomposición de ROOH (Figura 14).

5.3.2.4- Fosfitos orgánicos

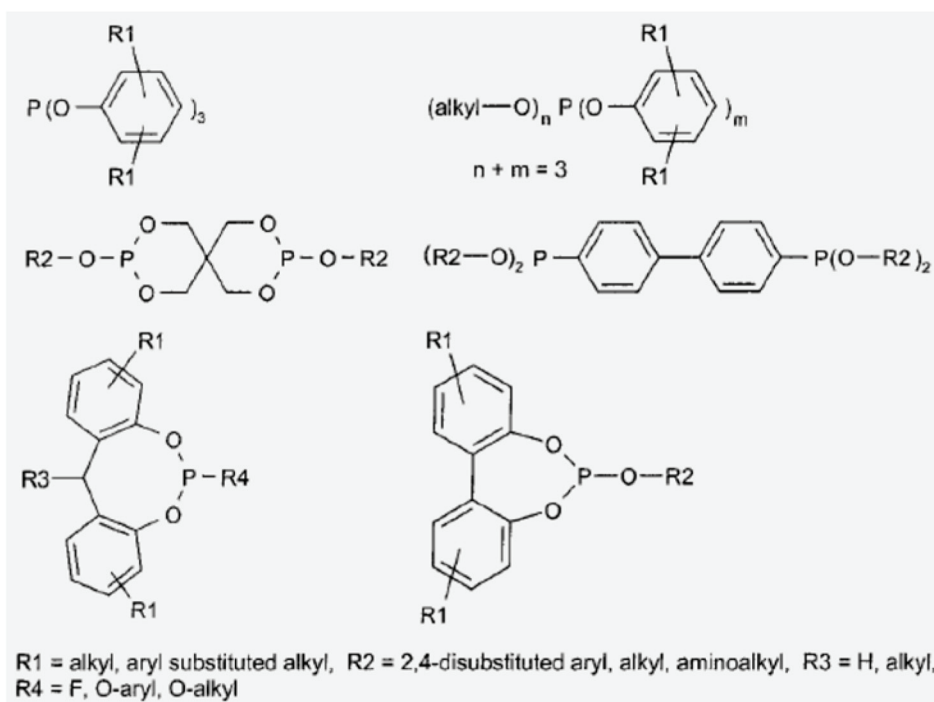


FIGURA 16. Estructura básica de organofosfitos comercialmente utilizados. Adoptado de Pospíšil et. al. [30]

Los organofosfitos son el grupo de estabilizantes más utilizados para proteger a las poliolefinas de la degradación térmica durante su procesamiento. Se trata de compuestos de fósforo trivalente (Figura 16) capaces de complejar iones metálicos polivalentes precursores de la oxidación, o actuar como antioxidantes por tres mecanismos posibles [30]:

- Descomposición de hidroperóxidos
- Captura de radicales alquil-peróxido (ROO•) y alcóxido (RO•)
- Hidrólisis, con formación de fenoles impedidos.

El primero procede de manera no radicalaria (Figura 17) y a las temperaturas de procesamiento, no a temperatura ambiente. Su velocidad decrece con el número de grupos sustituyentes aceptores de electrones enlazados a la estructura, que hacen al par de electrones no enlazante del fósforo menos reactivo [30].



FIGURA 17. Descomposición de hidroperóxidos por organofosfitos. Adoptado de Pospíšil et. al. [30]

La captura de radicales alquil-peróxido por aril-fosfitos (Figura 18) implica desactivación ya que se forman, vía α -escisión del radical intermedio alcoxi-fosforanilo, radicales fenóxido o aroxilo, que al ser más estables no propagan la cadena de reacciones de la degradación oxidativa. También es posible la β -escisión que forma un compuesto de fósforo pentavalente sin función antioxidante, con liberación de radicales alquilo formadores de peróxidos [30]. Estos últimos se desactivan mientras haya moléculas de aril-fosfito presentes. Cuando las mismas se agotan quedan remanentes de dichos radicales pro-degradantes, fenómeno que debería producirse una vez finalizado el procesamiento de la resina.

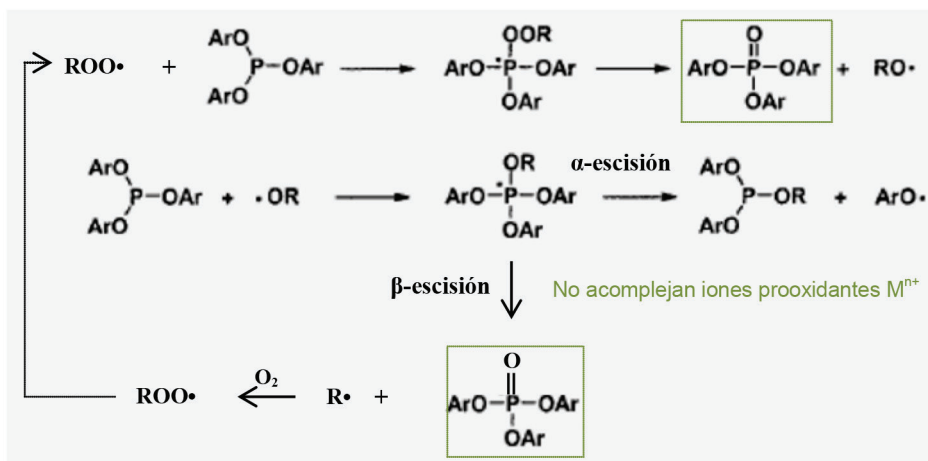


FIGURA 18. Captura de radicales alquil-peróxido por aril-fosfitos. Ar: designa a sustituyentes fenilo. Adoptado de Pospíšil et. al. [30]

Las estabildades de los organofosfitos a la hidrólisis se han ordenado en la siguiente secuencia: aril-fosfitos estéricamente impedidos > aril-fosfitos no sustituidos > fosfitos aril-alifáticos > fosfitos alifáticos. Los primeros al hidrolizarse generan no sólo ácido fosfórico, sino fenoles impedidos que actúan como antioxidantes. Aquellos organofosfitos modificados con el grupo funcional propio de las aminas impedidas (HALS), enlazado a la misma molécula, exhiben una resistencia hidrolítica y brindan una estabilidad termo-oxidativa excepcionalmente superior, respecto a todos los utilizados comúnmente [30]. Pero, las aminas impedidas no son recomendables en la manufactura de plásticos pensados para desintegrarse "rápidamente" al final de su vida útil, porque [20,22]:

- Su centro radicalario aminoxilo es resistente a las longitudes de onda más cortas del espectro solar
- Su mecanismo estabilizante (Figura 19) es continuo en innumerables ciclos de oxidación-reducción
- Al no descomponerse/desactivarse, los posibles iones de metales de transición seguirían acomplejados y su actividad prooxidante no sería significativa.

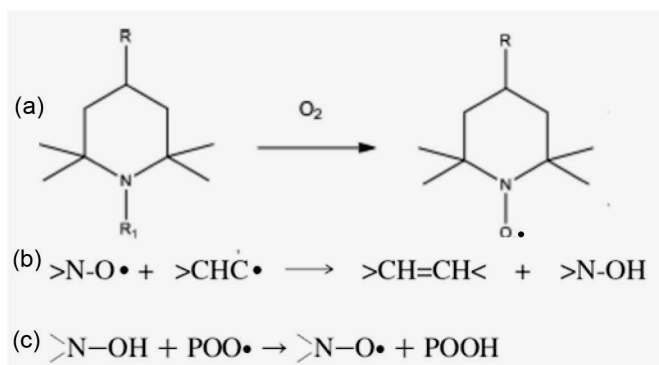


FIGURA 19: Mecanismo estabilizante de las aminas impedidas (HALS): a) Formación de radicales aminoxilo; b) Abstracción de H alfa a sitio radicalario de cadena; c) Regeneración de radicales aminoxilo por peróxidos. Adoptado de Scott et. al. [22] y Ammala et. al.[20]

TABLA 1 - FORMULACIONES OXO-BIODEGRADABLES COMERCIALMENTE DISPONIBLES [20]

Nombre comercial	Compañía fabricante	Componentes activos	Tipos de polímero y proporción en que se incorporan	Aplicaciones
TDPA™	EPI	<ul style="list-style-type: none"> -Esteratos de Fe, Ce o Co -Ácido alifático poli-hidroxiácido-carboxílico (p.ej. ácido cítrico), promotor de la biodegradación en una pila de compost, bajo anaerobiosis y ausencia de luz. - Estearato de Fe(III) - Estabilizantes para procesamiento, p.ej. organofosfitos 	<p>PEBD; PEBDL; PEAD; PP, PSE, PSUG y PSAI</p> <ul style="list-style-type: none"> - A niveles de 2-3%/p - Tiempo de degradación estimado en el medio ambiente: 20 a 36 meses 	<ul style="list-style-type: none"> - Películas de recubrimiento de suelos agrícolas, marca ENVIROCARE - Bolsas de shopping degradables - LDPE Bubble Wraps, marca Enviro-Bubble - Bolsas de un solo uso compostables Ecosafe 6400
Renatura	Nor-X-Industries	<ul style="list-style-type: none"> -Puede o no tener antioxidantes como fenoles impedidos, absorbentes UV o HALS según el tiempo de vida deseado del producto 	PE, PP al 2%/p	- Productos de Bio-Plastics Film Inc.
Reverte	Wells Plastics Limited	<ul style="list-style-type: none"> - Paquete no revelado de estabilizantes: eficientes como atrapantes de radicales libres durante el procesamiento, pero lábiles a la luz UV -Esteratos de Fe, Mn o Co -Celulosa micronizada como promotor de la biodegradación 	PE, PP, PS, PET, ABS, a niveles de 1-5%/p	<ul style="list-style-type: none"> -Botellas y preformas, de Planet Green Bottle Corporation - Bolsas (de supermercado, residuos, pan, congelados) - Packaging de alimentos - Cubiertos/ bandejas
AddiFlex (AFX)	Add-X-Biotech	<ul style="list-style-type: none"> -Esteratos de Fe y/o Mn - Almidón de maíz y fibras de celulosa, como promotores de la biodegradación - CaCO₃ que coopera en sinergia 	PE, PP, PS a niveles de: 10-20 (AddiFlex A), 3-6 (AddiFlex HE) y 1.5-6%/p (AddiFlex HES)	<ul style="list-style-type: none"> - Packaging de alimentos, de Active Packaging Roberts Ltd. - Películas de LLDPE - Bolsas plásticas
d ₂ W	Symphony Environmental	<ul style="list-style-type: none"> - Esteratos metálicos - Paquete de estabilizantes, en tipos y proporciones según tiempo de vida útil deseado 	PE, PP A niveles de 1-3%/p para asegurar degradación en condiciones exclusivamente aeróbicas	<ul style="list-style-type: none"> - Consumibles de: Nescafe, Barclay, Pizza Hut, KFC, Tesco, Wal-Mart y Tiger Brands
Scott Gillead Technology		Ditiocarbamatos de metales de transición y/o complejos metálicos β-dicetona	PE, PP	- En películas de recubrimiento de suelos agrícolas

ABS: Copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno; PE: Polietileno; PEAD: Polietileno de Alta Densidad; PEBD: Polietileno de Baja Densidad; PET: Polietilenterftalato; PP: Polipropileno PSAI: Poliestireno de Alto Impacto; PSE: Poliestireno Expandido; PSUG: Poliestireno de Uso General; HALS: aminas impedidas

6- MARCO METODOLÓGICO

6.1- DESARROLLO EXPERIMENTAL

6.1.1- PROCEDIMIENTO

Se recortaron especímenes rectangulares de 7x5 a 9x5cm de los materiales plásticos de uso cotidiano mostrados en la Figura 20 y se sometieron a foto-envejecimiento acelerado con un iluminador UV254+UV366, empleando la lámpara tubo que irradia a 254nm; muestras, procedentes de los plásticos A y B, fueron irradiadas durante 37 días y otras, procedentes del plástico C, durante 28 días. Dos veces a la semana se hicieron observaciones para verificar cambios físicos en su apariencia visual durante la exposición; y al final de la misma se analizaron por espectroscopía FTIR. Sus correspondientes espectros, así como los de especímenes idénticos sin irradiar, se reprodujeron con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet iS5 de la compañía Thermo en el módulo de Reflexión Total Atenuada (ATR) empleando como accesorio un cristal plano circular de ZnSe mono-reflexión de diámetro menor a 1cm; fijando 16 barridos, una resolución de 4cm⁻¹ y un ángulo de incidencia de 45°. También se utilizó el módulo de Transmisión para análisis adicionales.



FIGURA 20: Materiales plásticos utilizados en el desarrollo experimental. A) Bolsa de polietileno de alta densidad (PEAD) con el sello de la formulación oxo-biodegradable AFX; B) Celofán de polipropileno para envasado de galletas de cereal; C) Bolsa de polietileno oxo-biodegradable

6.1.2- RESULTADOS

Durante el período estudiado de foto-envejecimiento, el espécimen de polipropileno (Figura 20, material B) se quebró a los 22 días de exposición a la luz UV (Figura 21b), y en el espécimen transparente de polietileno oxo-biodegradable (del material C) también se produjo quiebre en un tiempo similar (Figura 21c). Ambas se fragmentaban cada vez que se manipulaban, ya sea a fines de observarlas en detalle o analizarlas con el espectrofotómetro infrarrojo. Si bien la muestra de polietileno de alta densidad (del material A) no presentó cambios significativos en su apariencia visual (Figura 21a) luego de 37 días de haber sido irradiada, se quebró durante sucesivas manipulaciones para el análisis. En los tres casos, éste fenómeno de quiebre es representativo del detrimento en las conocidas propiedades mecánicas: elongación a la ruptura y resistencia a la tensión; que es consecuencia de los cambios químicos asociados a la fotooxidación, descriptos en 5.2.1 y 5.2.2.

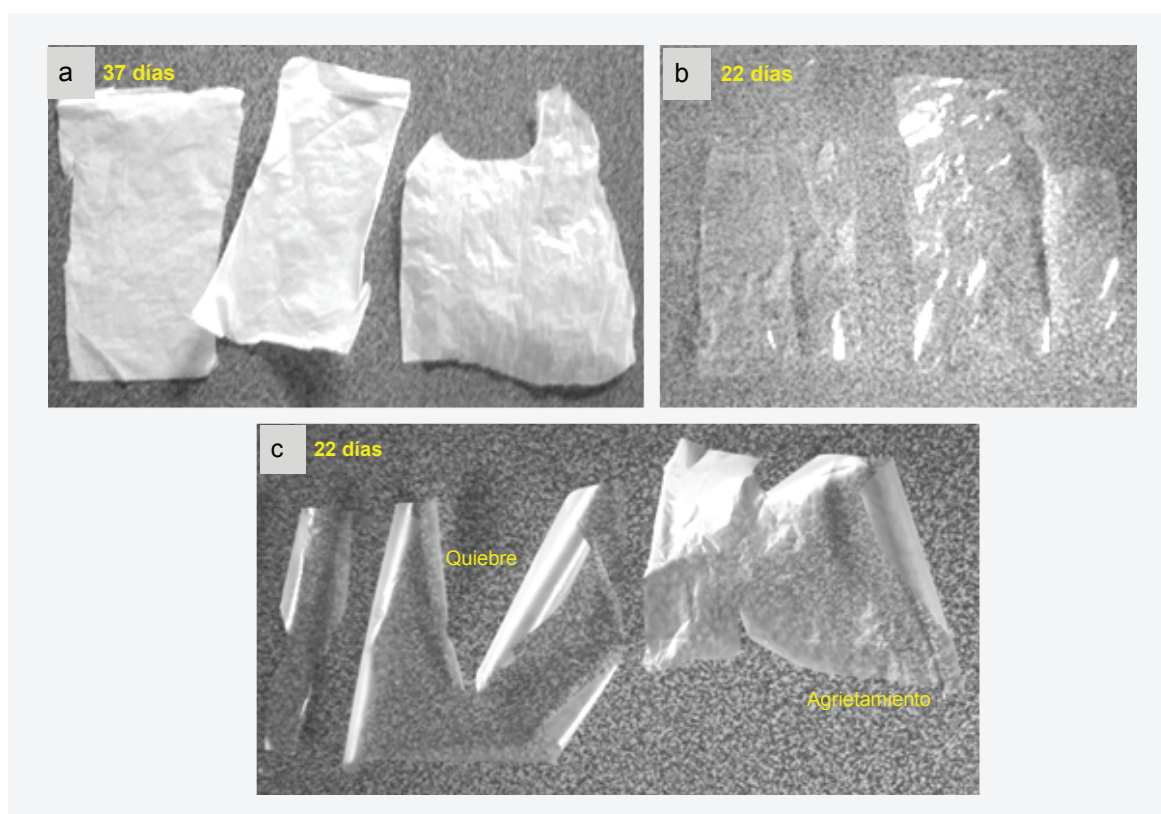


FIGURA 21: Cambios en la apariencia visual y propiedades mecánicas de los especímenes irradiados con lámpara UV-254: a) Especímenes de polietileno de alta densidad (PEAD) del material A, de tamaño entre 9x5 y 9x6cm, a los 37 días de exposición; b) Especímenes de polipropileno, de 6x5 a 7x5cm, extraídos del material B, a los 22 días de exposición; c) Especímenes de polietileno "oxo-biodegradable" del material C, de 7x5cm, a los 22 días de exposición

En el espectro infrarrojo del espécimen de polipropileno sin irradiar (Figura 22a), obtenido al operar el instrumento con el módulo ATR mono-reflexión de ZnSe, los picos característicos de la poliolefina son identificables (Tabla 2); pero en el espectro del análogo fragmentado, no se detectan los picos representativos de los compuestos carbonílicos formados por la fotooxidación, que deberían aparecer en la región de 1800 a 1650cm^{-1} . Debe destacarse que los picos observados están desplazados a números de onda de 5 a 15cm^{-1} inferiores respecto a las posiciones teóricas definidas en la literatura [34]. Una de las razones es que en la reproducción del espectro no se ejecutó la corrección avanzada de ATR, un algoritmo computacional presentado en la nota técnica de Thermo Scientific [36] que corrige este fenómeno propio de la técnica.

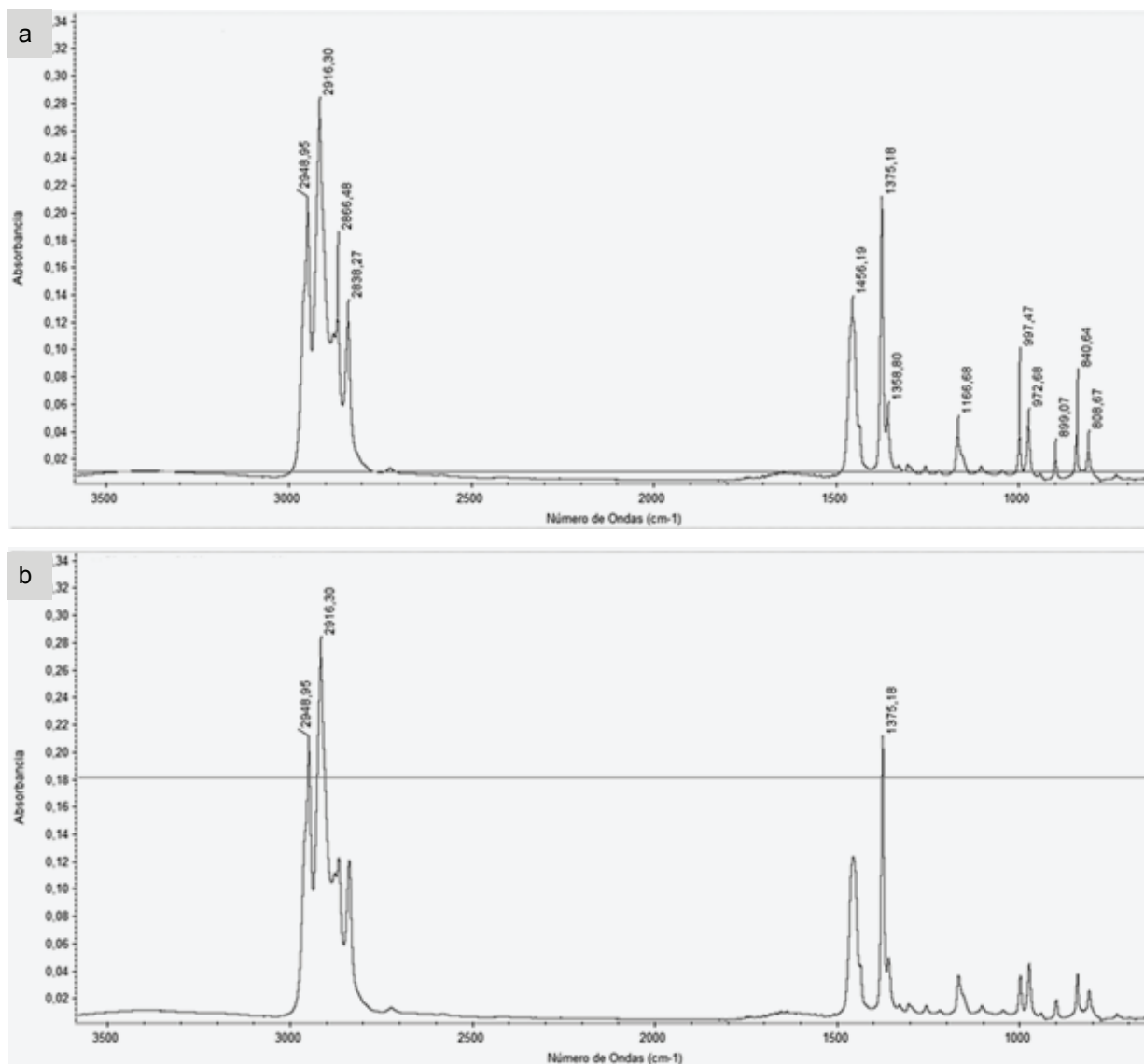


FIGURA 22: a) Espectro del espécimen de polipropileno (del material B) sin irradiar. b) Espectro obtenido del espécimen de polipropileno irradiado en el rango 1900-1600cm⁻¹. Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA, con accesorio ATR de ZnSe mono-reflexión y software OMNIC

TABLA 2: Picos identificados característicos de los especímenes de polipropileno (del material B)

Pico observado (cm ⁻¹)	Pico teórico (cm ⁻¹)*	Asignación
2948	2960	Estiramiento simétrico C-H del grupo CH ₃
2916	2930	Estiramiento asimétrico C-H del grupo CH ₂
Pico observado (cm ⁻¹)	Pico observado (cm ⁻¹)	Pico observado (cm ⁻¹)
2866	2870	Estiramiento asimétrico C-H del grupo CH ₃
2838	2850	Estiramiento simétrico C-H del grupo CH ₂
1456	1465	Flexión tijera del grupo CH ₂
1375	1380	Flexión simétrica del grupo CH ₃
1167, 997 y 840	1170, 1000 y 840	Orientación isotáctica de los sustituyentes*

* Valores teóricos de picos publicados en [34,35]

En el caso de los especímenes de polietileno oxo-biodegradable de los materiales A y C, se identifican los picos característicos de la poliolefina (Figuras 23 y 24, Tablas 3 y 4), pero los productos de oxidación

tampoco se detectan al operar el equipo con el mismo módulo ATR. Los picos que aparecen tanto en su región de estudio, como en el rango de $4000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$ se atribuyen a la humedad atmosférica (Figura 23b); mientras que el pico en torno a 2370cm^{-1} se atribuye a la vibración del CO_2 . Esto indica que el espectro de fondo (background) ha variado durante el lapso de tiempo en que se insertó la muestra y se hicieron los barridos para reproducir su espectro, al no estar el equipo provisto de un sistema de purga que asegure condiciones constantes en el compartimento de la muestra.

Dentro del conjunto de picos característicos, los dobletes observados para el espécimen del material C a 738 y 723cm^{-1} , y 1476 y 1461cm^{-1} (Figura 23, Tabla 3), así como aquellos del material A, a 1492 y 1451cm^{-1} , y 750 y 700cm^{-1} (Figura 24, Tabla 4), se atribuyen conforme a Stuart et. al. [35] al empaquetamiento de las unidades repetitivas de la macromolécula. Dos unidades estructurales metileno, al encontrarse muy próximas entre sí, interactúan y se perturban mutuamente, lo que implica que sus modos de vibración tijera y “rocking” se desdoblan. Este fenómeno se conoce como desdoblamiento del campo cristalino y es más acentuado en el polietileno de alta densidad. Al ser las bandas de las vibraciones del grupo CH_3 poco significativas, el material C corresponde a este tipo de resina. El espectro del material A (Figura 24c) presenta un perfil de bandas más complejo porque se superponen las vibraciones de los aditivos utilizados en la manufactura de las bolsas de supermercado.

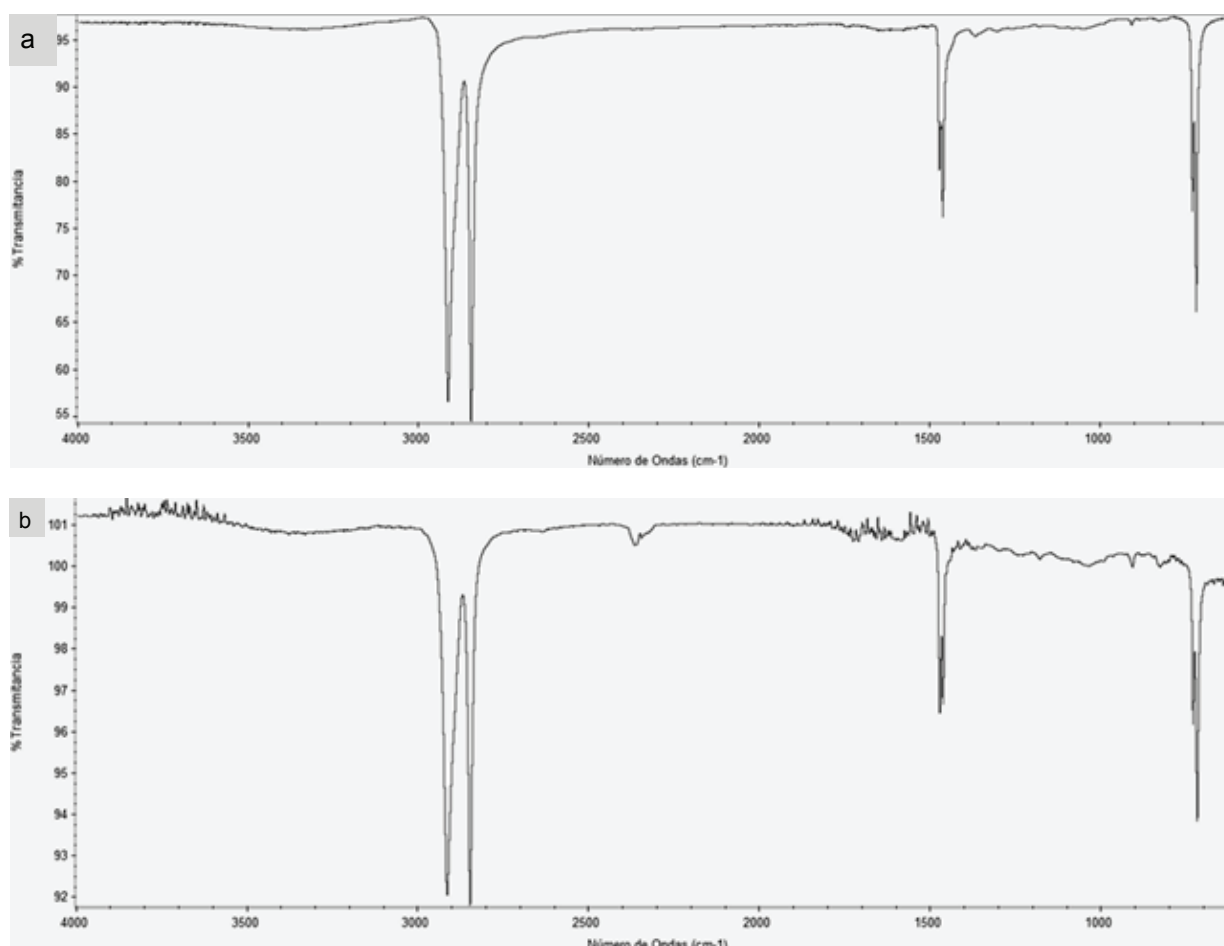


FIGURA 23: a) Espectro del espécimen de polietileno oxo-biodegradable sin irradiar, del material C, en el rango $4000\text{-}600\text{cm}^{-1}$ Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA, con accesorio ATR de ZnSe mono-reflexión y software OMNIC
 b) Espectro obtenido del análogo irradiado. Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA, con accesorio ATR de ZnSe mono-reflexión y software OMNIC

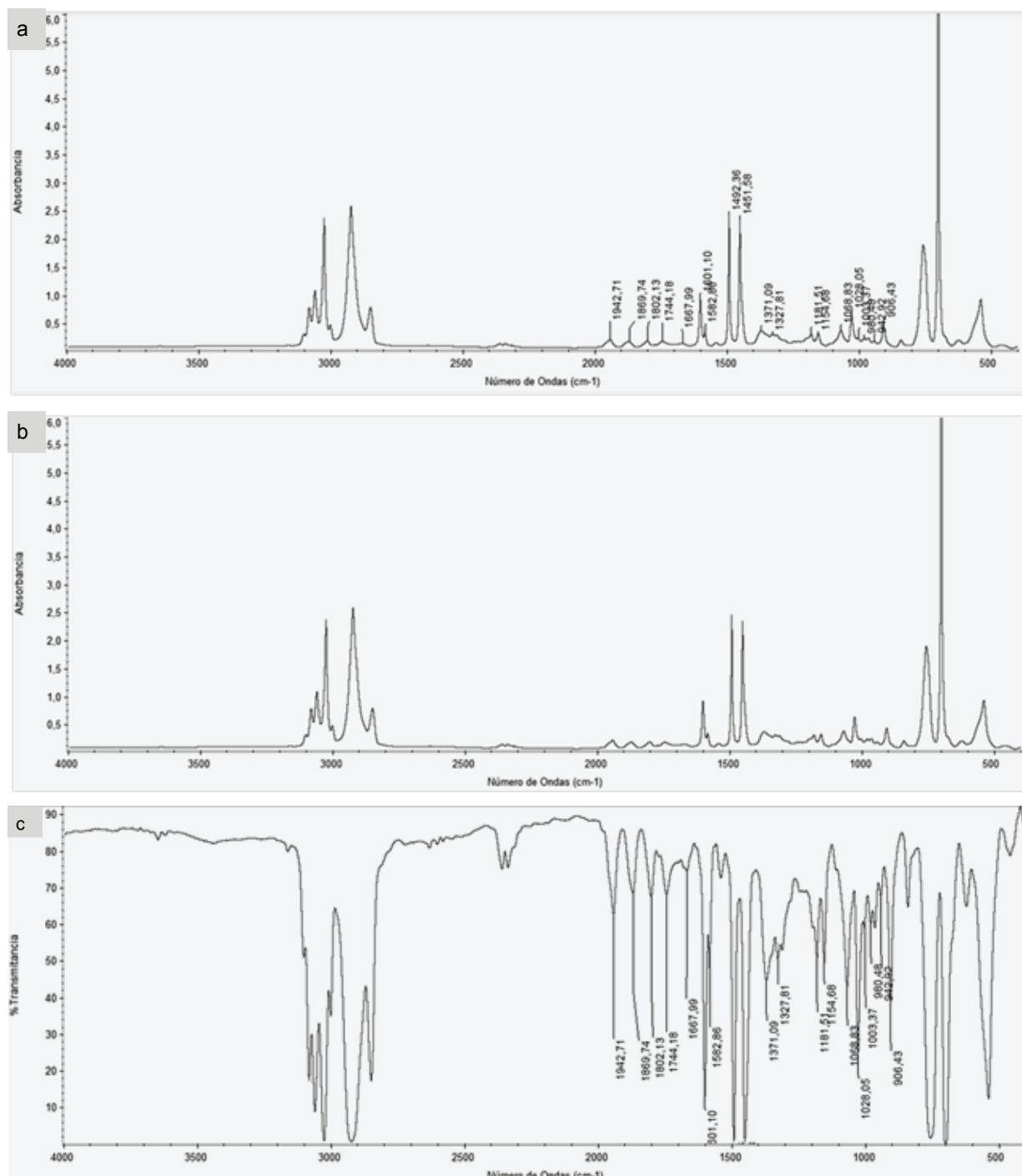


FIGURA 24: a) Espectro del espécimen de polietileno oxo-biodegradable sin irradiar, del material A. b) Espectro obtenido del análogo irradiado. Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA., con accesorio ATR de ZnSe mono-reflexión y software OMNIC. c) Espectro del espécimen sin irradiar del material A en Transmitancia. Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA., con accesorio ATR de ZnSe mono-reflexión y software OMNIC

TABLA 3: Picos identificados característicos del espécimen de polietileno del material C – Figura 23

Pico observado (cm ⁻¹)	Pico teórico (cm ⁻¹)*	Asignación
2915	2930	Estiramiento asimétrico C-H del grupo CH ₂
2846	2850	Estiramiento simétrico C-H del grupo CH ₂
1476 y 1461	1475 y 1460	Doblete del modo de vibración tijera del grupo CH ₂
738 y 723	734 y 720	Doblete del modo de vibración “rocking” del grupo CH ₂

* Valores publicados en la literatura [34, 35]

TABLA 4: Picos identificados característicos del espécimen de polietileno del material A – Figura 24

Picos observados (cm^{-1})	Asignación
3100-3000	Estiramiento de enlace C-H adyacente a insaturación C=C
2915	Estiramiento asimétrico C-H del grupo CH_2
2850	Estiramiento simétrico C-H del grupo CH_2
1492 y 1452	Doblete del modo de vibración tijera del grupo CH_2
1667 y 1601	Estiramiento C=C
1100-1050	Vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O-Si***
1000-900	Flexión fuera del plano =C-H
750 y 700	Doblete del modo de vibración "rocking" del grupo CH_2
700, 600-500**	Vibraciones Ti-O y Ti-O-Ti del aditivo TiO_2 **

** Asignación con base a información de entrevista en la compañía Ampacet y datos de literatura [37,38,39]

Nótese en las Figuras 24a-b que a 700cm^{-1} la absorbancia es inusualmente alta y en la Figura 24c que el doblete es más ancho respecto a Figura 23, lo que significa que hay superposición de picos ***[34,37].

El espectro obtenido de uno de los fragmentos irregulares procedentes del espécimen irradiado del material C, de tamaño entre 3×1 y $4 \times 1 \text{cm}$, al operar el equipo con el módulo de transmisión (Figura 25), presenta una banda de absorción representativa de los productos de oxidación, cuyo máximo está localizado a 1714cm^{-1} y sus respectivos límites a 1800 y 1680cm^{-1} . El máximo corresponde a los ácidos carboxílicos formados como grupos funcionales terminales [17,33] de acuerdo al mecanismo de la Figura 4; y las posiciones de los picos restantes dentro de esta banda se definen en la Tabla 5.

El espectro del espécimen de polipropileno del material B, no ha podido obtenerse mediante esta técnica; dado que al encontrarse degradado en fragmentos irregulares extremadamente frágiles, de tamaño menor a $0.5 \times 1 \text{cm}$, no es posible fijarlo con cinta adhesiva en el soporte que el módulo requiere para la transmisión del haz a través del espesor de la muestra.

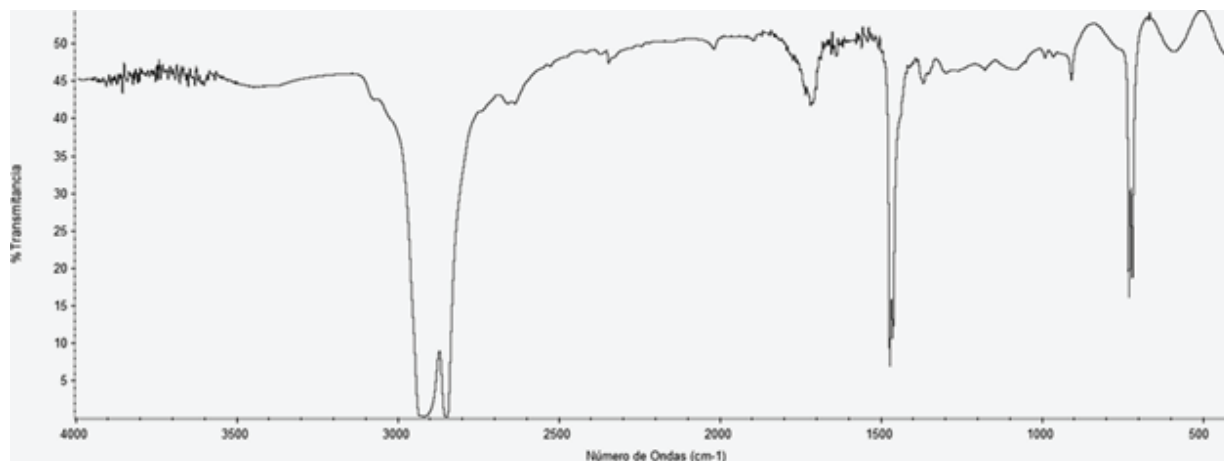


FIGURA 25: a) Espectro del espécimen irradiado de polietileno oxo-biodegradable del material C. Reproducido en la compañía Soluciones Analíticas SA, filial de Thermo-Scientific en Argentina, con módulo Transmisión y software OMNIC

6.2- DISEÑO DE UNA PROPUESTA DE PRÁCTICA DE LABORATORIO

6.2.1- OBJETIVOS

- Irradiar con iluminador UV especímenes de films plásticos descartables de uso cotidiano.
- Describir los cambios producidos en su apariencia visual como consecuencia del proceso de fotooxidación,
- Realizar un análisis cualitativo de los especímenes irradiados y sin irradiar por espectroscopía FTIR en módulo transmisión, en donde:
 - o Se asignen los picos característicos de la poliolefina
 - o Se evalúe el avance de la fotooxidación hasta el punto de quiebre

6.2.2- MATERIALES Y EQUIPAMIENTO

6.2.2.1- Iluminador UV-VIS

La irradiación de especímenes plásticos se realizará con un iluminador marca SBS, modelo IA-4, provisto de dos lámparas-tubo: UV-254nm y UV-366nm (Figura 26).

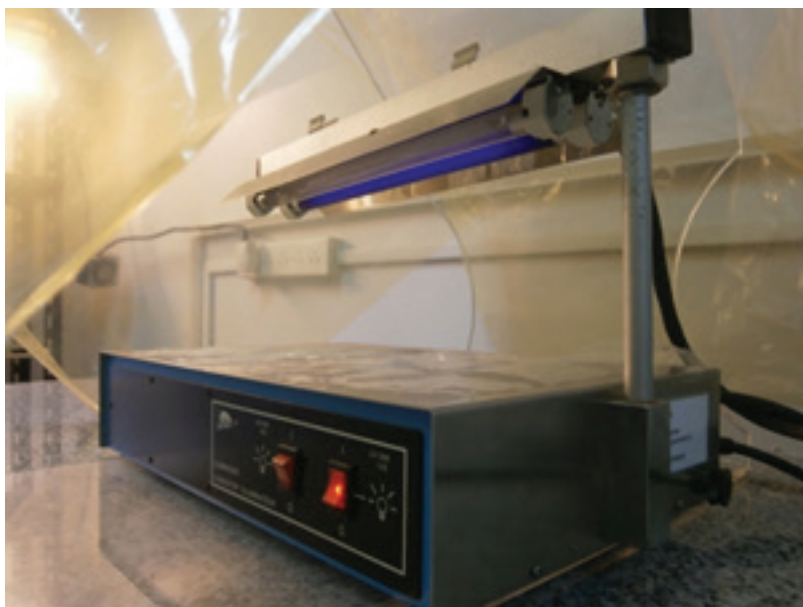


FIGURA 26: Iluminador UV-VIS del laboratorio de química de la UB

Características técnicas:

- Dimensiones base: 356 x 240 x 80mm
- Dimensiones iluminador: 345 x 120mm
- Alimentación: 220V, CA 50Hz; o 115V, CA 60Hz

Precauciones:

- ❖ Siempre que los especímenes plásticos se observen durante la irradiación, ponerse gafas provistas de filtro UV para proteger los ojos. De lo contrario, la luz UV puede producir daños irreparables en la vista.
- ❖ Si durante la irradiación se van a cambiar de posición, o si se desea introducir otros especímenes semejantes o diferentes, utilizar guantes blancos opacos para proteger la piel.
- ❖ Antes de retirarse del laboratorio, mientras los especímenes continúan irradiándose, cubrir la to-

talidad del dispositivo con el filtro UV amarillo-transparente para evitar que la luz UV difunda hacia el ambiente de trabajo.

6.2.2.2- Espectrofotómetro FTIR

Es recomendable operar el instrumento conectado a válvula de purga para asegurar en el compartimento donde se inserta la muestra una atmósfera seca, y así evitar que el espectro de fondo o background varíe con la aparición de bandas asociadas al CO₂ y la humedad ambiental durante el lapso en que se efectúan los barridos. El background es el espectro de referencia con que se resta el espectro de la muestra, de manera que en el espectro final no se reproduzcan las bandas propias del ambiente de trabajo. Sin purga, un aumento del número de barridos –es decir, del número de medidas por cada elemento de resolución– implica un mayor cambio del background con la atmósfera, lo que desmerece la calidad del espectro resultante.

Los espectros IR han de reproducirse operando el equipo en módulo transmisión, en el rango de 4000 a 400cm⁻¹ y con una resolución de 4cm⁻¹, que es adecuada para experimentos en fase sólida, efectuando un mínimo de 16 barridos conforme a la norma ISO 10640 [33]. El background se ha de adquirir antes de cada análisis, sin colocar muestra alguna en el camino del haz, definiendo los mismos parámetros.

6.2.3- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El grado de avance de los cambios químicos abióticos, explicados en 5.2.1 y 5.2.2, durante la exposición de los materiales plásticos a la radiación UV, se determina a partir del grado de acumulación en la matriz polimérica de “foto-productos críticos”, que según la norma ISO 10640 [33] se definen como aquellos que:

- Permiten identificar la principal ruta de degradación de la matriz polimérica
- Permiten describir los cambios químicos de manera simplificada, aunque involucren muchos mecanismos fotoquímicos y térmicos posibles.
- Son productos finales estables: química y foto-químicamente inertes, que no difunden fuera de la matriz, y se acumulan con el tiempo de exposición a medida que el material pierde sus propiedades funcionales relevantes.

En poliolefinas, la totalidad de los productos que se forman durante la fotooxidación se detecta con la aparición de una banda compuesta en la región de 1800-1650cm⁻¹; constituida por picos fuertemente solapados representativos de la vibración de estiramiento carbonílico (C=O) de los diferentes compuestos posibles, algunos de los cuales se muestran en Figura 4. Sus respectivas posiciones publicadas por Salvalaggio et al. [17] se tabulan en la tabla 5.

Posición de pico (cm⁻¹)	Asignación
1684	Cetonas o ácidos α,β insaturados
1698	γ-ceto-ácidos
1714	Ácidos carboxílicos asociados a cadena
1721	Cetonas
1737	Esteres y aldehídos
1767	Ácidos carboxílicos aislados
1788	γ-lactonas

Como los ácidos carboxílicos asociados cumplen las tres condiciones mencionadas anteriormente son los foto-productos críticos. Su acumulación como grupos funcionales terminales a medida que las cadenas hidrocarbonadas se fragmentan bajo exposición a la luz UV, se monitorea por el incremento de la absorbancia de su correspondiente pico a 1714cm⁻¹, con respecto al espectro del espécimen análogo sin irradiar. Este cambio significa una variación en la altura del pico localizado en dicha posición y permite evaluar el avance de la fotooxidación.

6.2.4- PROCEDIMIENTO

1. Exponer a la lámpara UV-254, por un período total de 40 días, especímenes rectangulares de dimensiones no inferiores a 8x8cm, recortados de los siguientes films plásticos:
 - Celofán de polipropileno para envasado de galletas de cereal
 - Bolsas de polietileno con el sello de alguna de las formulaciones oxo-biodegradables comerciales mostradas en Tabla 1. Su fondo ha de ser con preferencia transparente o blanco y pueden adquirirse en algún comercio local. Son ejemplos: las bolsas de polietileno de alta densidad de Carrefour con el sello del oxo-biodegradable AddiFlex, o de Farmacity con el sello Reverte; y la bolsa transparente impresa de polietileno, mostrada en Figura 20.
2. Realizar observaciones físicas sobre su apariencia visual durante el período de exposición recomendado al menos dos veces a la semana.
3. Efectuar análisis por espectroscopía FTIR en módulo transmisión:
 - En el estado inicial del foto-envejecimiento: es aquel en que se encontraban antes de irradiarlos, por lo que pueden utilizarse especímenes idénticos sin irradiar.
 - A las dos semanas de exposición a la radiación UV
 - En el punto de quiebre: es el momento en que se recomienda retirarlos del iluminador por su extrema fragilidad. Ocurre transcurridos 22 días para el celofán de polipropileno y la bolsa transparente de polietileno, mostrados en la Figura 20 a modo de ejemplo.

7- CONCLUSIONES

Luego de una revisión bibliográfica sobre la fisicoquímica de la fotodegradación en poliolefinas y las tecnologías desarrolladas para hacerlas oxo-biodegradables; se ha realizado un ensayo de foto-envejecimiento acelerado con especímenes de tres materiales plásticos descartables a base de este tipo de resinas, dos de los cuales estaban sellados como oxo-biodegradables; seguido de un análisis cualitativo por espectroscopía FTIR, orientado a: caracterizarlos, y detectar los productos formados por la fotooxidación con la aparición de una banda compuesta en la región $1800-1650\text{cm}^{-1}$.

Aunque los especímenes transparentes de polipropileno (material B en Figura 20) y polietileno oxo-biodegradable (material C) perdieron sus propiedades mecánicas y se fragmentaron, en el período estudiado de exposición a la luz UV, el objetivo de evaluar el avance de la fotooxidación no se logró operando el espectrofotómetro infrarrojo con el módulo ATR mono-reflexión provisto del cristal seleniuro de zinc (ZnSe). Las razones son la baja sensibilidad de la técnica llevada a cabo con este accesorio en la detección de los foto-productos, y la heterogeneidad de las muestras. Como consisten en fragmentos de extrema fragilidad y tamaño desde $3\times 1\text{cm}$ hasta menos de $5\times 5\text{mm}$, la operación de presionarlas contra la superficie del cristal implica que áreas milimétricas del mismo estén sin cubrir y que la onda evanescente de la radiación infrarroja no penetre adecuadamente en las mismas. La micro-espectroscopía FTIR es el método más apropiado para su análisis, ya que permite reproducir su espectro infrarrojo en áreas específicas que se deseen seleccionar y pueden ser de hasta $10\times 10\mu\text{m}$.

El método llevado a cabo con el módulo transmisión ha permitido detectar los foto-productos, en aquellos fragmentos de espécimen irradiado cuyo tamaño facilitaba su manipulación; razón por la cual se ha recomendado en la propuesta de la práctica de laboratorio, aunque el espesor, que es un factor que condiciona la absorción de radiación infrarroja, no se ha podido determinar. Sin embargo, esta metodología se ha utilizado en investigaciones previas [17,33] que tenían por objeto medir el grado de oxidación en films de polietileno de baja densidad, previamente sometidos a foto-envejecimiento natural o acelerado. Salvalaggio et. al. [17] partió de films a base de la resina pura, de espesor comprendido entre 80 y $150\mu\text{m}$, y desarrolló el método con una resolución de 2cm^{-1} , 128 escaneos y algoritmos matemático-computacionales para identificar dentro de la banda compuesta los picos asociados con los diferentes compuestos carbonílicos y cuantificar su área integrada. La investigación reportada en [33], partió de films para invernaderos que contenían diferentes formulaciones de aditivos estabilizantes y tenían un espesor de $200\mu\text{m}$.

El quiebre del espécimen de polietileno de alta densidad procedente de la bolsa de supermercado (material A en Figura 20) no fue factible en el período estudiado de foto-envejecimiento, en contraste con el material C a base de la misma resina. Su espectro infrarrojo (Figura 24c) presenta un perfil de bandas más complejo en la región $1500-500\text{cm}^{-1}$ que incluye las transiciones vibracionales de los aditivos introducidos. Dos de las bandas observadas en esta región se asignaron, a partir de información de entrevistas y datos de literatura, a las vibraciones de enlaces Ti-O. El dióxido de titanio (TiO_2) de estructura cristalina rutilo se añade a la resina en la manufactura de este tipo de bolsas para darles el color blanco; no en estado puro, sino con un recubrimiento químico tri-capa, siendo una posible configuración la secuencia sílica-alúmina-polioles². El recubrimiento inhibe la foto-actividad del TiO_2 , descrita en Nikolic et. al. [27], y mejora su dispersión en la resina¹. Allen et. al. [40] ha demostrado en un test de foto-envejecimiento acelerado con films de polietileno de baja densidad que actúa como apantallante de la luz UV; una razón por la que en el ensayo realizado, el material A fue más resistente a la foto-degradación que los materiales B y C.

² Información obtenida de entrevista realizada en la planta de la compañía Ampacet South America; ubicada en Provincia de Buenos Aires, Argentina.

8- REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hoornweg D., Bhada-Tata P., What a waste. A global review of solid waste management. 2012. Edited by The World Bank
- [2] González L.G., Residuos Sólidos Urbanos Argentina. Tratamiento y Disposición Final, Situación Actual y Alternativas Futuras. Área de Pensamiento Estratégico. 2010.
- [3] Thompson R.C, Moore C.J., Vom Saal F.S, Swan S.H. Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends. *Journal of Philosophical Transactions of Royal Society* (2009). 364, 2153-2166, doi:10.1098/rstb.2009.0053
- [4] Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Journal of Philosophical Transactions of Royal Society* (2008). 364, 2115-2126, doi:10.1098/rstb.2008.0311
- [5] Webb H.K, Arnott J., Crawford R.J, Ivanova E.P. Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate). *Journal of Polymers* 2013, 5, 1-18; doi: 10.3390/polym5010001. www.mdpi.com/journal/polymers
- [6] Scott G, Gilead D. *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 1st ed. London: Chapman & Hall; 1995. ISBN 0412590107 [chapter 1]
- [7] Scott G, Gilead D. *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 1st ed. London: Chapman & Hall; 1995. ISBN 0412590107 [chapter 9]
- [8] Scott G, Gilead D. *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 1st ed. London: Chapman & Hall; 1995. ISBN 0412590107 [chapter 10]
- [9] Scott G, Gilead D. *Degradable Polymers: Principles and Applications*. 1st ed. London: Chapman & Hall; 1995. ISBN 0412590107 [chapter 12]
- [10] Sivan A. New perspectives in plastics biodegradation. *Current opinion in biotechnology. Journal of Environmental Biotechnology*. 22 (2011) 422-426
- [11] Oxo-biodegradable Plastics Association. <http://www.biodeg.org/types-of-degradable-plastic/>. The advantages of oxo-biodegradable technology
- [12] Oxo-biodegradable Plastics Association. <http://www.biodeg.org/types-of-degradable-plastic/ Timescales for degradation>
- [13] Singh B., Sharma N. Mechanistic implications of plastic degradation. Review article. *Journal of Polymer Degradation and Stability*, 93 (2008) 561-584.
- [14] Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Springer Plus* 2013, 2, 398. www.springerplus.com/content/2/1/398
- [15] Partridge R.H. Near-Ultraviolet Absorption Spectrum of Polyethylene. *Journal of Chemical Physics*, 45 (1966), 1679-1684
- [16] Partridge R.H. Vacuum-Ultraviolet Absorption Spectrum of Polyethylene. *Journal of Chemical Physics*, 45 (1966), 1685-1690
- [17] Salvalaggio M., Bagatin R., Fornaroli M., Fanutti S., Palmery S., Battistel E. Multi-component analysis of low-density polyethylene oxidative degradation. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 2775-2785. www.elsevier.com/locate/polydegstab
- [18] Koutny M., Lemaire J., Delort A.M. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64 (2006) 1243-1252. www.elsevier.com/locate/chemosphere

- [19] Roy P.K, Hakkarainen M., Varma I.K, Albertsson A. Degradable Polyethylene: Fantasy or Reality. *Journal of Environmental Science and Technology*. 2011, American Chemical Society Publications, dx.doi.org/10.1021/es104042f
- [20] Ammala A., Bateman S, Dean K., Petinakis E., Sangwan P., Wong S., Yuan Q., Yu L., Patrick C., Leong K.H. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Journal of Progress in Polymer Science* 36 (2011) 1015-1049. www.elsevier.com/locate/ppolysci
- [21] Chiellini E, Corti A, Swift G. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 81 (2003) 341-351 www.elsevier.com/locate/polydegstab
- [22] Scott G., Wiles D.M. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1581-1592.
- [23] Scott G. Biodegradable polymer compositions with controlled lifetimes. Pat US2006160922, assigned to Scott G. 2006.
- [24] Guillet J.E. Photodegradable polymer compositions comprising blends of polymers with ketone-containing block or graft copolymers. Pat US4176145. 1979.
- [25] Scott G, Gilead D. Controllably and swiftly degradable polymer compositions and films and other products made there from. Pat US4939194, assigned to Plastopil Hazorea; 1990.
- [26] Roy P.K, Surekha P., Raman R., Rajagopal C. Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1033-1039 www.elsevier.com/locate/polydegstab
- [27] Nikolic M., Gauthier E., George K., Cash G., D.de Jonge M., Howard D.L, Paterson D., Laycock B., Halley P.J., Graeme G. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 1178-1188
- [28] <http://www.poliamericansa.com.ar/>
- [29] Osawa Z., Role of metals and metal deactivators in polymer degradation. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 20 (1988) 203-236
- [30] Habicher W.D, Bauer I, Pospíšil J. Organic phosphites as polymer stabilizers. *Macromolecular Symposia* 2005, 225, 147-164. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200550712>
- [31] Al-Malaika S., Marogi A., Scott G. Mechanisms of antioxidant action: Time-controlled stabilization of polypropylene by transition metal dithiocarbamates. *Journal of Polymer Degradation and Stability* 18 (1987) 89-98.
- [32] Ranaweera Ramani P.R, Scott G. Mechanisms of antioxidant action: Antioxidant behaviour of nickel complex UV stabilizers. *European Polymer Journal* 12 (1976) 825-830.
- [33] International Standard ISO 10640:2011(E) – Plastics: Methodology for assessing polymer photoaging by FTIR and UV/visible spectroscopy.
- [34] Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences [chapter 4]. <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- [35] Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Analytical Techniques in the Sciences [chapter 6]. <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- [36] Thermo Scientific. Advanced ATR Correction Algorithm. Application Note: 50581.

- [37] Kammori O., Yamaguchi N., Sato K. The infrared absorption spectra of metal oxides. NASA Technical Translation of an article from Japan Analyst, V.16, No. 10, pp. 1050-1055, 1967.
- [38] A.H. Mayabadi, et al. Evolution of structural and optical properties of rutile TiO₂ thin films synthesized at room temperature by chemical bath deposition method. Journal of Physics and Chemistry of Solids (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.09.008i>
- [39] Mc Devitt N.T., Baun W.L. Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700-240cm⁻¹). Spectrochimica Acta 20 (1964), 799-808.
- [40] Allen N.S., et al. Ageing and stabilization of filled polymers: an overview. Journal of Polymer Degradation and Stability 61 (1998) 183-199.