

60  
221

Universidad Nacional Autónoma de México



FACULTAD DE QUIMICA

# DEGRADACION AMBIENTAL DE PLASTICOS



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

## T E S I S

Que para obtener el título de  
INGENIERO QUIMICO  
P r e s e n t a  
Carlos Mondragón Chávez

**TESIS CON  
FOLIA SE CUEN**

México., 1989



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## INDICE

### 1. INTRODUCCION

1.1 <u>Objetivo</u> .....	1
1.2 <u>Los motivos de este trabajo</u> .....	1
1.3 <u>Un poco de historia</u> .....	4
1.4 <u>Definición y características</u> .....	5

### 2. FOTODEGRADACION

2.1 <u>Definición</u> .....	7
2.2 <u>Generalidades</u> .....	7
2.3 <u>Niveles energéticos en la fotodegradación</u> .....	8
2.4 <u>Estado físico del polímero</u> .....	10
2.5 <u>Fotosensibilización de plásticos</u> .....	10
2.6 <u>Factores físicos en la fotodegradación</u> .....	11
2.7 <u>Mecanismos de la fotodegradación</u> .....	15
2.7.1 Mecanismos de degradación catalizada por luz ultravioleta .....	15
2.7.2 Mecanismos de degradación fotoquímica ...	15
2.7.3 Mecanismos de degradación fotooxidativa .	17
2.8 <u>Fotooxidación</u> .....	18
2.9 <u>Variaciones de color debidas a la fotodegrada-     ción</u> .....	23
2.10 <u>Fotosensibilización</u> .....	26
2.11 <u>Aditivos para la fotodegradación</u> .....	27
2.12 <u>Incorporación de grupos sensibles a la luz</u> ...	34
2.13 <u>Polímeros de condensación fotodegradables</u> ....	39

### 3. BIODEGRADACION

3.1 <u>Definición</u> .....	45
3.2 <u>Métodos de medición de la biodegradabilidad</u> ...	46
3.2.1 Método del Plato Petri .....	48
3.2.2 Método de zona clara .....	48

3.2.3	Método de inhumación y recuperación .....	49
3.2.4	Método de placa .....	49
3.2.5	Método de carbono radioactivo .....	50
3.3	<u>Factores ambientales en la biodegradación</u> .....	51
3.4	<u>Enzimas en la biodegradación</u> .....	52
3.5	<u>Aditivos en la biodegradación</u> .....	53
3.6	<u>Cadenas lineales vs cadenas ramificadas</u> .....	57
3.7	<u>Avances en la biodegradación de algunos</u> <u>plásticos importantes</u> .....	57
3.7.1	Polietileno .....	58
3.7.2	Copolímeros de etileno .....	59
3.7.3	Elastómeros .....	62
3.7.4	Látex vinílicos y acrílicos .....	62
3.7.5	Polímeros de condensación .....	63
3.7.6	Poliámidas .....	64
3.7.7	Poliureas .....	64
3.7.8	Poliésteres alifáticos .....	65
3.7.9	Polímeros de "block" e injertados .....	69
3.7.10	Otros polímeros de condensación .....	69
3.7.11	Poli(E-caprolactona) .....	70
3.8	<u>Efecto de la hidrosolubilidad en la biodegrada-</u> <u>ción</u> .....	71
3.9	<u>Efecto de la humedad en la biodegradación</u> .....	73
3.10	<u>Resumen de los aspectos más importantes en</u> <u>biodegradación</u> .....	76
4.	<b>DEGRADACION TERMICA</b>	
4.1	<u>Definición y características</u> .....	81
4.2	<u>Depolimerización</u> .....	82
4.2.1	Polímeros susceptibles a la depolimeri- zación .....	85
4.3	<u>Reacciones de sustitución</u> .....	89

5. DEGRADACION POR OZONO .....	90
6. DEGRADACION MECANICA .....	93
7. DEGRADACION ULTRASONICA .....	96
8. DEGRADACION POR RADIACION DE ALTA ENERGIA .....	99
9. SINTESIS DE LA DEGRADACION AMBIENTAL .....	104
9.1 <u>Biodegradación</u> .....	112
9.2 <u>Fotodegradación</u> .....	117
9.3 <u>Conclusión de resumen</u> .....	121
10. IMPORTANCIA DE LA DEGRADACION AMBIENTAL .....	122
10.1 <u>Aplicación de polímeros biodegradables</u> .....	122
10.1.1 Aplicaciones médicas .....	122
10.1.2 Aplicaciones agrícolas .....	123
10.1.3 Aplicaciones en empaque .....	124
10.1.4 Aplicación del plástico fotodegradable .....	124
10.2 <u>Versatilidad de los plásticos degradables</u> ...	125
10.2.1 Requisitos necesarios para plásticos degradables .....	127
10.2.2 Otras aplicaciones .....	128
10.3 <u>Trascendencia y efectos por el uso de plásticos degradables</u> .....	129
10.3.1 Efectos en la ecología .....	130
10.3.2 Efectos económicos .....	131
10.3.3 Efectos sociales .....	132
11. DISCUSION .....	134
12. CONCLUSIONES .....	137
BIBLIOGRAFIA .....	138

## 1. INTRODUCCION

### 1.1 Los motivos de este trabajo

Actualmente nuestra vida cotidiana disfruta de los beneficios que proporciona una tecnología cada día más eficiente y que evoluciona constantemente hasta niveles sorprendentes. La investigación y tecnología de los plásticos no es la excepción y con frecuencia aparece información al respecto.

Se sabe por ejemplo, que nuevos y variados productos plásticos aparecen en el mercado, muchos de ellos con propiedades y características increíbles. Sin embargo tales productos no están exentos de inconvenientes o aspectos negativos que se pueden manifestar durante el proceso de fabricación, comercialización uso o eliminación.

Particularmente, la eliminación de un producto plástico representa actualmente un problema complejo visto desde cualquier ángulo: ecológico, social, tecnológico, económico, etc.

Desde el inicio de la industria de los plásticos hasta la actualidad, gran parte de los recursos dedicados a la investigación tiene como finalidad conservar o incrementar la estabilidad del material plástico y por lo tanto, su resistencia a la degradación.

Tal situación implica que la mayoría de los plásticos actuales no se integren (o si lo hacen es de manera ineficiente) al ciclo vital de la naturaleza, ocasionando los efectos correspondientes (casi siempre dañinos) al "habitat" de las especies que coexisten en este planeta, incluso al hombre mismo. En otras palabras la contaminación del medio por plásticos no degradables.

Basta con observar los desechos plásticos hasta en los más remotos lugares, para comprender fácilmente el problema y la magnitud que puede alcanzar, si se considera la creciente demanda

de los plásticos en sus formas y aplicaciones más diversas, destacando por su volumen los utilizados en empaques, envases, envolturas, etcétera, de muchísimos productos particularmente de la industria alimentaria.

Entonces surge la pregunta ¿es posible crear materiales plásticos que se degraden cuando hayan cumplido ya su función?

La respuesta no es sencilla, ya que entran en juego una serie de factores de diferente índole que impiden dar una solución inmediata al cuestionamiento planteado.

Sin embargo, actualmente se habla con mayor frecuencia de la posibilidad de incorporar una propiedad más a los plásticos: aquella que origine una autodegradación catalizada por elementos ambientales, cuyas características y especificaciones estén en función de los propósitos para los que fueron creados. Las primeras inquietudes al respecto surgieron alrededor del año de 1968 (\*).

Algunos investigadores de la época tenían la convicción de que era potencialmente factible, que los desechos plásticos (la mayoría) sufrieran un tipo de degradación hasta entonces imprevisible y que posteriormente se le denominó DEGRADACION AMBIENTAL DE PLASTICOS (DAP).

Simultáneamente se originan en los círculos de estudio especializados los más diversos criterios, algunos de ellos radicalmente opuestos.

La explicación a este hecho, radica en la naturaleza misma del fenómeno. Por un lado las posibilidades que ofrece el conocimiento y aplicación de la Degradación Ambiental de Plásticos, (frecuentemente confundida con biodegradación) son ilimitadas y su importancia es definitiva en muchas áreas.

En contraposición, existen aún considerables problemas tanto en la investigación y conocimiento del fenómeno degradativo, como

en la tecnología y procesamiento industrial necesarios para su consecuente explotación; aún para sus múltiples aplicaciones se suscitan objeciones.

A pesar de las interrogantes, problemas y polémicas que origina la DAP (analizada desde todos sus posibles ángulos) o quizá debido a ello, existe un fuerte interés en muchos centros de investigación especializada por conocer e investigar todo lo relacionado con la DAP (investigación que como cabría esperarse, está financiada principalmente por grandes consorcios industriales que tienen interés en su explotación).

Es por lo tanto, en estas circunstancias y con un especial interés sobre el tema, como surge la motivación para la realización de la presente obra.

## 1.2 Objetivos

Con fundamento en lo anterior, los objetivos que pretende esta obra se pueden sintetizar en los siguientes puntos:

- a) Describir y ampliar el conocimiento que se tiene sobre el fenómeno de la Degradación Ambiental de Plásticos (DAP).
- b) Analizar la trascendencia, así como la potencialidad de este proceso degradativo.
- c) Demostrar que es factible utilizar exitosamente los plásticos degradables.

(\*) Es un tanto difícil ubicar históricamente con exactitud el inicio de las investigaciones formales sobre la DAP, sin embargo la apreciación hecha en este sentido es funcional para el desarrollo del tema.



en la Building Research Station (Gran Bretaña), en el año de 1958.

En esta investigación se estudiaron los efectos que causaban los agentes ambientales en algunos desechos plásticos.

A partir de 1950 empiezan a surgir esporádicamente informes y artículos relacionados con la degradación ambiental de plásticos como son: biodegradación, intemperismo, envejecimiento de un material plástico, etc.

Sin embargo, es entre 1968 y 1970 cuando principian importantes estudios referentes a la degradación ambiental y aparecen cada vez con mayor frecuencia, informes sobre el tema en prestigiadas revistas científicas de varios países del mundo.

A partir de 1980 se crean novedosas técnicas y se perfeccionan complejos equipos en los laboratorios que estudian el fenómeno degradativo; así mismo se incorporan a los centros de estudio los primeros especialistas en la materia.

#### 1.4 Definición y características

Es conveniente e importante comprender con claridad lo que significa Degradación Ambiental de Plásticos, por lo que a continuación se definirá tal concepto.

La degradación Ambiental de Plásticos es aquella que resulta de la exposición del material plástico a efectos ambientales combinados de luz solar, calor, agua, oxígeno, microorganismos, insectos, animales y de esfuerzos mecánicos, tales como viento, lluvia, acción de las olas, vendavales de arena, tráfico vehicular, etc.

Es oportuno aclarar, que es un error hacer equivalentes el concepto de degradación ambiental con el de biodegradación, el cual se definirá posteriormente (ver página 45).

## 2. FOTODEGRADACION

### 2.1 Definición

La Fotodegradación se refiere a la degradación que sufren los compuestos orgánicos, substancias poliméricas y algunos tipos de plásticos cuando estos son expuestos a la luz solar y otras fuentes intensas de luz. La energía que produce la luz ultravioleta es la principal responsable de la degradación observada.

### 2.2 Generalidades

La fotodegradación despertó interés desde el momento en que hacen su aparición los plásticos comerciales. Sin embargo, las primeras investigaciones referentes a la fotodegradación tenían como propósito su inhibición, debido a los efectos indeseables que causaba (y aun lo hace) en diversos plásticos y pinturas de uso externo.

Es así como hace su aparición la estabilización de sistemas poliméricos, en la cual los aditivos químicos actúan como absorbedores de luz ultravioleta y como antioxidantes, principalmente.

La fotodegradación es marcadamente dependiente de la presencia de grupos funcionales fotoquímicamente activos así como de las estructuras que forman los peróxidos. La eficiencia por su parte, depende de los mecanismos involucrados en la fotodegradación de la naturaleza de los plásticos, de la intensidad de la fuente luminosa, etc.

Aunque los componentes visibles y ultravioleta de la luz solar fueron pronto reconocidos como un importante factor causante del deterioro en los plásticos, el temprano interés por este fenómeno no contribuyó mucho al conocimiento fundamental de los efectos químicos de la luz.

### 2.3 Niveles energéticos en la fotodegradación.

Por el año de 1950, se despertó un agudo interés sobre los efectos que causa la radiación de alta energía en diversos materiales, incluyendo al plástico. Aunque este tipo de radiación no es de particular interés para el análisis de la fotodegradación, es importante observar que la diferencia entre los varios tipos de radiación de alta energía, de luz visible, y ultravioleta, reside esencialmente en la energía de los cuantos; en el caso de referirse a la energía luminosa, se hablará entonces de cuantos de luz ó fotones.

En términos cualitativos muy generales, la relación entre fotodegradación y degradación por radiaciones de alta energía es parecida a la que existe entre la degradación térmica y la mecánica.

Esto significa que la fotodegradación y la degradación térmica son más controlables y por tanto más selectivas, que lo que pueden ser las degradaciones mecánicas y por radiaciones de alta energía.

A temperaturas elevadas, los enlaces más frágiles de la molécula se rompen primero. Así, la degradación térmica especialmente a bajas temperaturas, puede ser asociada con estructuras muy definidas.

Por otro lado, las degradaciones mecánica y ultrasónica son mucho menos selectivas. Estas dependen en mucho menor grado de la estructura química; "las moléculas son prácticamente destruidas por mera fuerza bruta". De manera similar, la radiación de alta energía destruye la molécula de una manera poco selectiva, contrario a como lo hace la baja energía de la luz visible y la radiación ultravioleta las cuales son inherentes a la fotodegradación.

Esto se debe a que la energía de los cuantos de la luz visible y ultravioleta es similar a la de los cuantos que son absorbidos por estructuras insaturadas, así como de las fuerzas de enlace de las moléculas del polímero.

Por ejemplo, el grupo carbonilo absorbe en la región de 280 nm la cual corresponde aproximadamente a 100 kcal/mol, mientras que la fuerza de enlace C-C está en la región de 80 kcal/mol y la del enlace C-H está en la región de 80-100 kcal/mol, dependiendo del ambiente.

El poder fotodegradativo es inversamente proporcional a las longitudes de onda de la radiación incidente, ó expresado de otra forma el poder fotodegradativo es directamente proporcional a la energía de los cuantos de la radiación incidente.

Por lo mismo, tampoco causa sorpresa que no ocurra la degradación en la región 300-400 nm (90-70 kcal/mol) ni por encima de la misma.

Cuando los enlaces químicos son rotos, se forman radicales libres que posteriormente reaccionan; la forma en que lo hacen, determina la naturaleza de la reacción.

Los enlaces que absorben la radiación, los enlaces que subsecuentemente se rompen y las reacciones de los radicales, todos dependen de la naturaleza química del material.

Debido a una absorción de radiaciones, de luz uv y visible, tan selectiva, es que la naturaleza química de la fotodegradación está mucho mejor definida que la degradación por radiación de alta energía (Dubois & W. John, 1974, pp 241).

Esto se debe a que la energía de los cuantos de la luz visible y ultravioleta es similar a la de los cuantos que son absorbidos por estructuras insaturadas, así como de las fuerzas de enlace de las moléculas del polímero.

Por ejemplo, el grupo carbonilo absorbe en la región de 280 nm la cual corresponde aproximadamente a 100 kcal/mol, mientras que la fuerza de enlace C-C está en la región de 80 kcal/mol y la del enlace C-H está en la región de 80-100 kcal/mol, dependiendo del ambiente.

El poder fotodegradativo es inversamente proporcional a las longitudes de onda de la radiación incidente, ó expresado de otra forma el poder fotodegradativo es directamente proporcional a la energía de los cuantos de la radiación incidente.

Por lo mismo, tampoco causa sorpresa que no ocurra la degradación en la región 300-400 nm (90-70 kcal/mol) ni por encima de la misma.

Cuando los enlaces químicos son rotos, se forman radicales libres que posteriormente reaccionan; la forma en que lo hacen, determina la naturaleza de la reacción.

Los enlaces que absorben la radiación, los enlaces que subsecuentemente se rompen y las reacciones de los radicales, todos dependen de la naturaleza química del material.

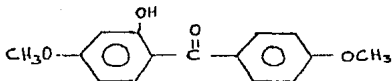
Debido a una absorción de radiaciones, de luz uv y visible, tan selectiva, es que la naturaleza química de la fotodegradación está mucho mejor definida que la degradación por radiación de alta energía (Dubois & W. John, 1974, pp 241).

#### 2.4 Estado físico del polímero.

Las reacciones que sufren los radicales, y por tanto el curso íntegro del proceso degradativo, dependen muchas veces del estado físico de los materiales. Es evidente que el proceso total puede ser muy diferente cuando los radicales primarios son móviles, como en solución, ó cuando el polímero está fundido, que cuando la reacción tiene lugar en una película rígida. Se ha observado por ejemplo, que bajo la radiación uv, el polímetacrilato se degrada cuantitativamente a monómero cuando está fundido, pero sufre un rápido rompimiento en su cadena cuando está en forma de película. Una tendencia similar se observe cuando el polialfa-metilestireno es fotolizado a 115 y 27 °C respectivamente (Stokes, 1962, pp 56).

#### 2.5 Fotosensibilización de plásticos.

Algunos plásticos comerciales han sido estabilizados contra los efectos de la luz, por medio de grupos químicos que absorben longitudes de onda en la región más vulnerable. Los más comunes de éstos, son las 2-hidroxibenzofenonas sustituidas (Vale & Taylor, 1961, pp 268), por ejemplo:



que se denomina 2-hidroxi-4,4'-dimetoxibenzofenona.

Los 2,2'-hidroxicompuestos absorben más fuertemente en el cercano ultravioleta, sin embargo muestran una tonalidad amarilla.

Los fenilsilicatos son efectivos en ciertos sistemas.

Todos éstos compuestos activos contienen anillos aromáticos,

sustituidos por grupos carbonilos e hidroxilos en la posición orto. Se cree que la estructura quelatada de hidrógeno enlazado, es responsable de la absorción de la radiación activa. La protección del polímero puede ser explicada cualitativamente en términos de la radiación activa que ha sido absorbida en las capas superficiales, así como del incremento en la concentración del absorbedor, lo que ocasiona que la cantidad de poliestireno capaz de ser oxidado, decrece.

Por lo tanto la protección de la masa del polímero, parece que se logra sacrificando las capas superficiales del mismo, según diversos autores (Grassie y Weir, 1965, pp 987).

## 2.6 Factores físicos en la fotodegradación.

Los procesos fotodegradativos, y en particular la fotooxidación, dependen marcadamente de la temperatura, grosor de la película e intensidad de la radiación ultravioleta y frecuentemente de la morfología del polímero (Flood, 1973, pp 669). Por ello no causa sorpresa de que un polímero se deteriore más rápido en los trópicos que en las zonas frías.

Se ha demostrado por ejemplo, que la rapidéz de fotooxidación del polietileno, expuesto a una radiación de 300 nm, se incrementa el cuádruple cuando la temperatura pasa de 10 a 50 °C y que la rapidéz a 50 °C es algunos órdenes de magnitud más grande que la correspondiente a una reacción oscura (Winslow, 1972 pp 337).

Gates demostró en 1971 que las fotoreacciones en luz solar, resultan de la absorción de radiaciones con longitudes de onda más grandes que 290 nm, simplemente porque las que poseen más alta energía son absorbidas por oxígeno y ozono en las capas superiores de la atmósfera (Gates, 1965, pp 523).

Se puede prever que las variaciones en la intensidad de la ra-

diación ultravioleta y en la temperatura, ocasionadas a su vez por cambios climatológicos, se correlacionan estrechamente con la rapidéz de deterioro del polietileno ramificado (fig. 1). Sin embargo, la rapidéz de oxidación alcanza un máximo después de un mes de la máxima intensidad ultravioleta, en el solsticio de verano (Murray, 1972, pp 283).

En algunos polímeros la mayor parte de la fotodegradación ocurre en o cerca de la superficie de la película.

Las películas de los polímeros lineales consumen menos oxígeno pero se hacen frágiles más pronto por efectos de la luz solar, que los polímeros ramificados con idéntico grosor, como puede observarse en la figura 2. De cualquier modo, debido al efecto superficial, las películas más gruesas son más resistentes a la degradación (Winslow y Loan, 1972, pp 337).

Por otra parte, los polímeros lineales se disuelven completamente en xileno hirviendo en todas las etapas de la exposición pero transitoriamente en gel al 1% (Humphrey, 1973, pp 305).



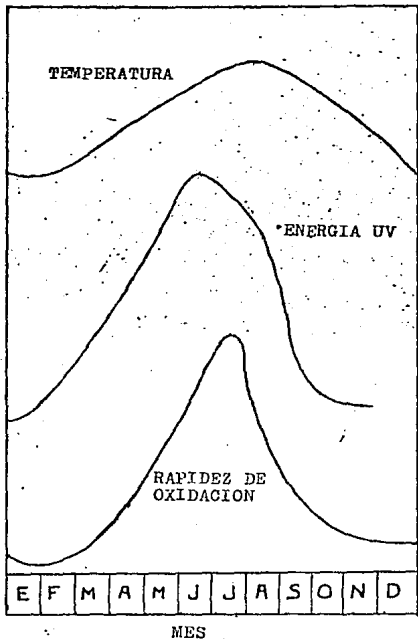


Figura 1  
 Degradación ambiental de polietileno ramificado en función del tiempo y variaciones correspondientes en la temperatura media e intensidad de ultravioleta de longitud de onda menor que 310 nm. (Winslow, 1972)

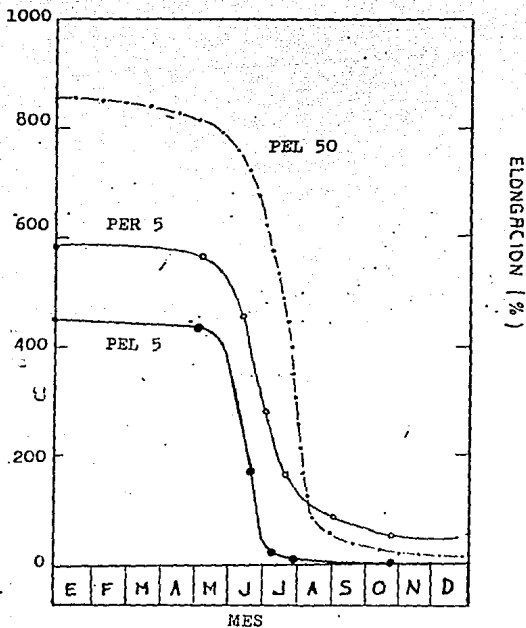


Figura 2

Cambios en la elongación de una película de 5 milésimas de pulgada de polietileno lineal (PEL) y de polietileno ramificado (PER), expuestas al intemperismo de New Jersey. La curva punteada representa 50 milésimas de pulgada de una película de polietileno lineal.

PEL, nombre comercial = LPE 5, Marlex 6002

PER, nombre comercial = DYNK

## 2.7 Mecanismos de la fotodegradación.

### 2.7.1 Mecanismos de degradación catalizada por uv.

Cuando son expuestos a la radiación de luz ultravioleta, polímeros que contienen grupos carbonilos ó hidroperóxidos, se observa que sufren reacciones fotoquímicas de las cuales resulta una división en la cadena principal.

Estos grupos químicos absorben radiación en la región de 290 nm, ligeramente más arriba de la más corta longitud de onda ultravioleta al alcance de la superficie terrestre, esto es al final de la atmósfera con 270 nm (Cohen, 1971, pp 3253).

Los grupos carbonilo e hidroperóxido, usualmente se desarrollan en polímeros, como resultado de la oxidación del polímero durante el proceso de la degradación ambiental.

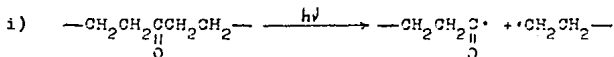
Una de las técnica frecuentemente utilizadas para el mejoramiento de la fotodegradabilidad de polímeros tales como poli-olefinas, es adicionar catalizadores y prooxidantes, los cuales estimularán la formación de carbonilos e hidroperóxidos, que conduce a las reacciones de degradación.

Otra alternativa es introducir grupos cetónicos dentro del polímero, por copolimerización, con monómeros tales como monóxido de carbono y alquil ó aril vinilcetonas (Olf, 1973, pp 78).

### 2.7.2 Mecanismos de degradación fotoquímica.

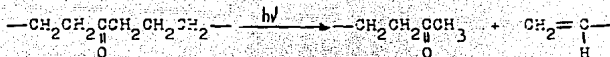
Los polímeros que contienen en su estructura grupos cetónicos, sufren división de cadena por mecanismos de Norrish I y Norrish II (Ramby, 1978, pp 32), los cuales se ilustran a continuación:

Reacción de Norrish tipo I





Reacción de Norrish tipo II



Ambas reacciones de Norrish, producen división en la cadena principal, sobre todo cuando el grupo cetónico está en la cadena principal como en los copolímeros etileno-monóxido de carbono.

Para éstos copolímeros, la reacción de Norrish tipo I representa 10 de cadenas divididas a temperatura ambiente y 50% a 120 °C.

La reacción de Norrish tipo II, es independiente de la temperatura y de la concentración de oxígeno, arriba de la temperatura de transición vítrea, T<sub>g</sub>, del polímero (Reich, 1971, pp 33).

La división fotoquímica de copolímeros que contienen grupos cetónicos en cadenas laterales, como por ejemplo polietileno-cometilvinilcetona y poliestireno-co-fenilvinilcetona, también sufren las reacciones de Norrish I y II (Golemba, 1970, pp 92). El rendimiento para la reacción de Norrish II, depende de la longitud de la cadena y del lugar en que se encuentre el grupo carbonilo de la cetona; es decir si se encuentra en la cadena principal ó en la cadena lateral del polímero (Guillet, 1973, pp 14).

Para estructuras con el grupo carbonil en la cadena principal, tal como el di-n-butilcetona ó polietileno-co-monóxido de carbono, el rendimiento decrece de 0.11 a 0.025.

Para metil ó fenil alquilcetonas el rendimiento es casi inde-

pendiente del incremento del grupo alquil en la longitud de la cadena.

### 2.7.3 Mecanismos de degradación fotooxidativa.

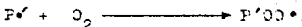
Debido a la tendencia de los polímeros, tales como el polietileno, polipropileno, polibutileno y polibutadieno, a sufrir degradación fotooxidativa (excepto si están protegidos con antioxidantes y otros estabilizadores), su degradabilidad puede ser mejorada por la adición de catalizadores y prooxidantes, más bien que por la introducción de grupos carbonilos, vía copolimerización (Birley, 1973, doc. 1).

El mecanismo de la degradación fotooxidativa empieza con la formación de un radical de la cadena polimérica.

Este evento es iniciado por la exposición a la luz ultravioleta infrarroja ó radiaciones ionizadas, por esfuerzo mecánico ó por químicos tales como peróxidos, oxígeno u ozono.



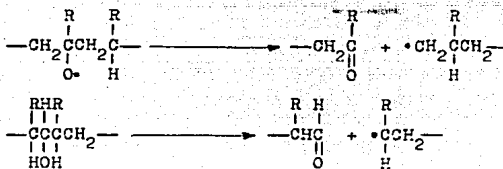
El radical entonces forma peróxidos e hidroperóxidos poliméricos por reacción con oxígeno.



Los hidroperóxidos poliméricos son altamente susceptibles a la descomposición, particularmente a longitudes de onda más grandes que 290 nm (Benson, 1955, pp 502).



Los radicales alcoxí ( $PO\cdot$ ), pueden sufrir división de cadena para dar aldehídos ó cetonas como se muestra a continuación:



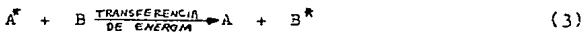
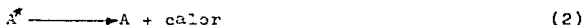
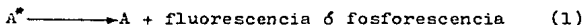
Estas reacciones aportan información para determinar los mecanismos de reacción en un proceso fotodegradativo (Beachell, 1970, pp 451).

## 2.8 Fotooxidación.

Debido a que la fotooxidación es una de las partes esenciales de la fotodegradación, a continuación se analizará con más detalle.

Cuando una molécula absorbe luz, es activada hacia un estado excitado electrónicamente, del cual la energía puede entonces ser disipada por un proceso fotoquímico, por un proceso foto-físico ó por ambos.

Una molécula excitada  $A^*$ , puede regresar a su estado basal  $A$ , por tres diferentes rutas físicas:



La energía transferida a otra molécula  $B$ , reacción (3), describe una importante etapa en los procesos de fotodegradación y fotoestabilización (Kamal, 1970, pp 106).

Evidentemente si toda la energía fuera disipada por estos procesos foto-físicos, las reacciones causantes del deterioro, podrían ser eliminadas.

La tabla 1 muestra una breve comparación de las energías de enlace y su correspondiente longitud de onda:

Tabla 1

Enlace químico	Energía de enlace	Longitud de onda
O-H	111 kcal/mol	259 nm
C-F	105 "	272 nm
C-H	99 "	290 nm
C-C	83 "	342 nm
C-Cl	79 "	363 nm

La tabla anterior muestra que tanto es disponible la energía ultravioleta de la luz solar, para romper muchos de los enlaces químicos en compuestos orgánicos.

Puesto que muchos polímeros no absorben a longitudes de onda mayores que 300 nm (fig. 3), se ha asumido que pequeñas cantidades de impurezas ó defectos moleculares, son frecuentemente responsables de la degradación ambiental (Eriggs, 1979, pp 1925).

Las especies iniciadoras pueden ser grupos carbonilos, hidroperóxidos, residuos catalíticos, pigmentos u otros aditivos y hasta se ha sugerido que complejos hidrocarburo-oxígeno, pueden funcionar como sensibilizadores (Murray R. A., 1968, pp 53). La fotooxidación del polietileno ha sido ampliamente estudiada debido a su considerable importancia comercial y a que ofrece claros avances experimentales sobre otros polímeros. Algunos de estos avances son:

- 1) Una rapidéz de autooxidación relativamente baja, que simplifica los efectos luminosos y térmicos.
- 2) Un modelo infrarrojo más simple para los productos de degradación.

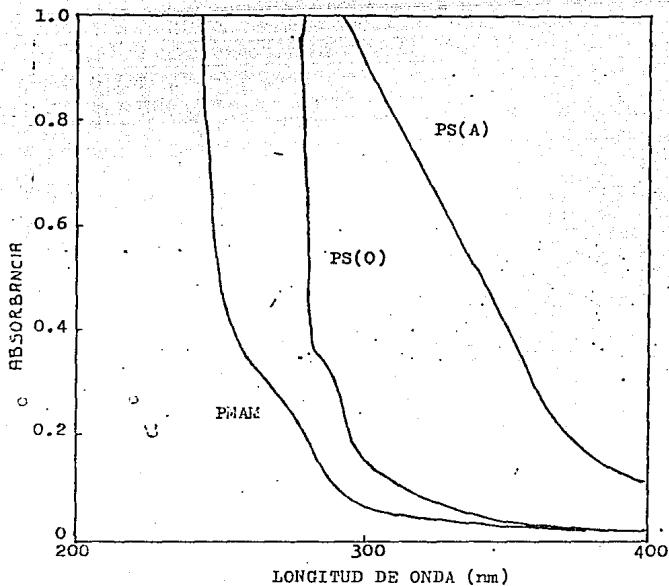


Figura 3

La absorbancia de luz ultravioleta, de una película de poliestireno de 5 milésimas de pulgada, antes y después de su exposición al medio ambiente de New Jersey de mayo a octubre.

La película mostró un menor cambio después de su exposición por tres temporadas.

PS(A) = poliestireno expuesto del 5/70 al 10/70.

PS(O) = poliestireno testigo a tiempo cero.

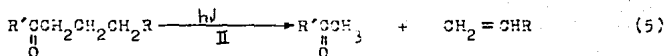
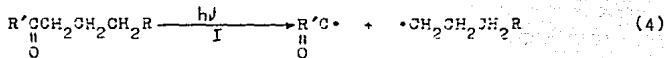
PMMA = polimetacrilato de metilo expuesto del 5/70 al 12/72.



- 3) Una prueba única y sensitiva (Mitchell, 1967, pp 167), para hidroperóxidos intermedios, y
- 4) Modelos de sistemas fácilmente disponibles, tal como copolímeros etileno-monóxido de carbono.

Ya por 1963, Burgess reconoció que los productos primarios de la degradación ambiental del polietileno, se parecían a aquellos aislados por Norrish en la fotofragmentación de alcanos.

Como se recordará, existen dos diferentes reacciones de Norrish las cuales se ilustran a continuación:

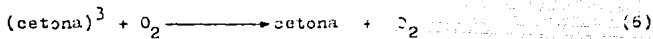


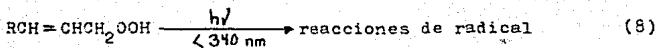
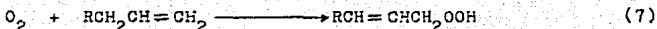
La fotólisis de un copolímero etileno-monóxido de carbono (Hartley, 1968, pp 165), mostró que la reacción (5) contribuyó al 90 % del rompimiento de las cadenas a 25 °C, y que la rapidez de reacción fué esencialmente independiente de la temperatura por encima de -25 °C, en presencia o ausencia de oxígeno.

Un mecanismo más elaborado para la fotodegradación oxidativa del polietileno, fué recientemente propuesto por Trozzolo y Winslow; tal propuesta es congruente con:

- a) las reacciones de pequeñas moléculas.
- b) los productos formados durante la degradación ambiental del polímero.
- c) los mecanismos de formación del oxígeno simple.

El mecanismo comprende las siguientes etapas:





nota: (cetona)<sup>3</sup> denota el estado de triplete de la más baja energía de la cetona excitada. Las reacciones entre moléculas, frecuentemente involucran el estado triplete, porque tiene un tiempo de vida mayor que 10000 veces la del estado simple más bajo excitado.

El oxígeno simple, derivado del enfriamiento de sensibilizadores fotooxidados, reacciona con grupos vinilo para formar hidroperóxidos, que entonces fotoliza a productos radicales. Las reacciones del radical resultante, conduce al rompimiento de la cadena y a la eventual fragilización del polímero (Hawkins, 1972, pp 106).

La cercana proximidad de sensibilizadores carbonilo y reactivos vinílicos de la reacción (5), probablemente favorece las reacciones del oxígeno simple, especialmente en películas superficiales, donde las concentraciones de sensibilizadores y oxígeno podrían ser altas.

Las eficiencias reportadas para fotoreacciones en polímeros, son frecuentemente abajo del 5% para fotólisis del copolímero etileno-monóxido de carbono (Hartey, 1968, pp 165) y 0.1% ó menos para la formación de carbonilos en el polietileno.

Evidentemente, los grupos carbonilos son más bien ineficaces sensibilizadores en el seno del polietileno, dado que, aumentos en la concentración cetónica, parece tener poco ó ningún efecto en la rapidéz de oxidación (Winslow, 1972, pp 338).

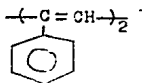
Consecuentemente, la etapa de sensibilización, aún es materia de investigación.

## 2.9 Variaciones de color debidas a la fotodegradación.

El poliestireno se decolora cuando está expuesto a la luz solar, por efectos de un mecanismo de autoprotección de cromóforos.

nota: un cromóforo es un grupo funcional, que origina color en las moléculas, por absorción de luz.

El cromóforo sugerido para el poliestireno irradiado (Grassie, 1965, pp 999), tiene la estructura siguiente:

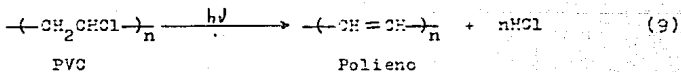


Las secuencias más largas de los dobles enlaces conjugados, absorben la radiación de altas longitudes de onda.

Algunos de los colores han sido asociados con la presencia de monómeros que no han reaccionado, pero Achhammer concluyó que los principales cromóforos en los polímeros oxidados, fueron grupos quinometanos.

Sin embargo, dado que el desarrollo del color no involucra cambios a grandes longitudes de onda, además que no hay relación con la concentración de oxígeno, Grassie y Weir concluyeron que la fuente de color era atribuible a secuencias conjugadas de dobles enlaces.

Respecto a los cromóforos en el PVC, la descomposición en este, origina estructuras poliénicas formadas por la separación de HCl de la cadena polimérica:

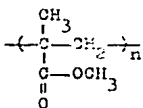


El polímero desprotegido es altamente susceptible a la fotooxidación, la cual promueve la separación de HCl, al mismo tiempo que causa decoloración de las superficies peliculares expuestas.

Aunque muchos polímeros con unidades aromáticas incluidas en sus estructuras se decoloran fácilmente en la fotólisis, los poliésteres aromáticos y policarbonatos poseen estabilidad latente.

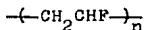
Ambos polímeros sufren una transposición de Fries a o-hidroxibenzofenonas, las cuales forman una película protectora que es visualmente transparente, pero opaca a la luz ultravioleta.

El polimetacrilato de metilo tiene una excelente durabilidad, mostrando una pequeña absorción ultravioleta después de tres años de exposición a la intemperie (fig. 3), y sólo un ligero tono amarillento y opacidad después de 30 años de intemperismo.



Polimetacrilato de metilo

Por otro lado, en el politetrafluoroetileno no se manifestó ningún cambio después de 30 años de exposición a la intemperie. En el polifluoruro de vinilo hubo ligeros cambios en sus propiedades mecánicas y características espectrales (fig. 4) después de 2 años de intemperismo. Otros polímeros con flúor en su estructura, poseen similar resistencia a la luz solar.



Polifluoruro de vinilo

Respecto a la rapidéz de fotooxidación del polietileno, recientes investigaciones sugieren que es proporcional a la raíz

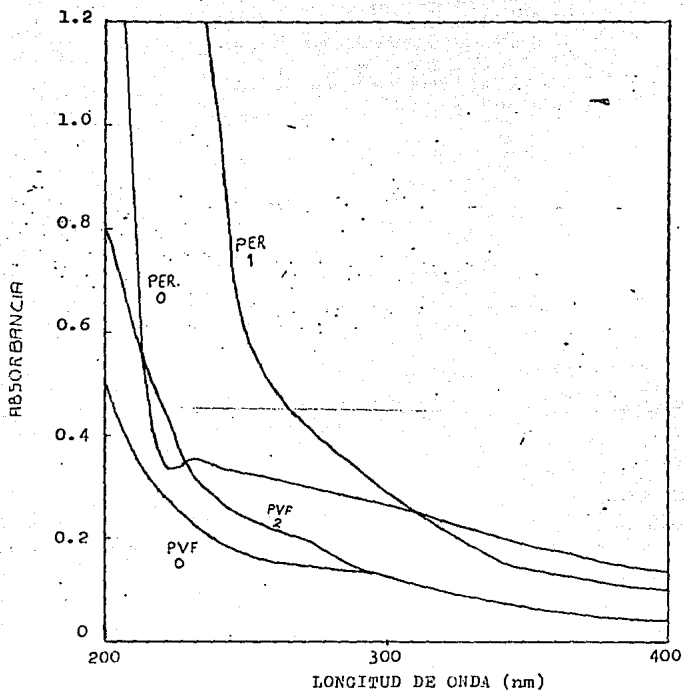


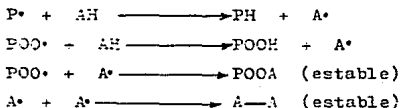
Figura 4

Absorbancias de películas, de 5 milésimas de pulgada, antes y después de polietileno ramificado (1 verano) y polifluoruro de vinilo (2 veranos).

cuadrada de la intensidad de la luz incidente y que los antioxidantes térmicos resultaron ineficaces estabilizadores. La degradación ambiental del polietileno involucra un mecanismo de radicales con una longitud de cadena excepcionalmente corta.

## 2.10 Fotosensibilización.

Los antioxidantes estabilizan a los polímeros por donación de átomos de hidrógeno a radicales poliméricos, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Donde: P = polímero  
 A = antioxidante  
 P<sup>•</sup> = radical alquil  
 POO<sup>•</sup> = radical alquil peróxido  
 H = hidrógeno

Es importante señalar que los antioxidantes reaccionan más rápido con radicales alquil peróxidos que con radicales alquil. Las sales metálicas tales como dibutil ditiocarbamato férrico, actúan como estabilizadores de poliolefinas a altas concentraciones, pero actúan como catalizadores de la fotodegradación a bajas concentraciones (Guillet, 1973, pp 14).

Muchos compuestos orgánicos tales como cetonas aromáticas, dicetonas, quinonas, compuestos nitrosos y colorantes, actúan como sensibilizadores de fotoreacciones en polímeros y conducen a una degradación e incluso a una reticulación e injertación (Rabek, 1967, pp 53).

Bajas concentraciones de cetona y una larga exposición a la luz solar, conducen al polietileno a su fotodegradación, mientras que a altas concentraciones de cetona (1-2%) y una exposición a altas intensidades de radiación ultravioleta, conducen al polietileno a su reticulación.

Esto se debe a las altas concentraciones de radicales poliméricos y a la reducida exposición del polietileno al oxígeno. Por su parte, los p-hidroxibenzofenonas actúan como sensibilizadores de la fotodegradación, mientras que los o-hidroxicompuestos lo hacen como fotoestabilizadores (Owen, 1972, pp 113).

La ciencia y tecnología de la degradación y estabilización de polímeros, han sido desarrolladas hasta el punto de que casi cualquier polímero de adición puede ser formulado para degradarse rápidamente si ello es necesario ó deseable.

Sin embargo, los productos plásticos degradables han sido restringidos a aquellos plásticos que son ampliamente utilizados en empaque ó en la agricultura. Estos incluyen polietileno de alta y baja densidad, copolímeros de etileno, polipropileno, polibuteno-1, poliestireno y policloruro de vinilo.

### 2.11 Aditivos para la fotodegradación.

La tabla 2 enuncia las compañías que han desarrollado tecnología para la manufactura de plásticos degradables, así como los aditivos más importantes para catalizar la fotodegradación. Debido a las particularidades naturales de este campo, es difícil determinar la composición de las diversas formulaciones y evaluar la eficacia de los múltiples aditivos. Sin embargo, actualmente ya existe bastante información al respecto.

La tabla 3 muestra los efectos de la variación en la concentración de N,N-dibutilditiocarbamato férrico en la rapidez de

degradación de una lámina de polietileno de baja densidad, de un grosor de 500 micrómetros.

La prueba se realizó en un Weatherómetro Atlas (modelo XW, arco de carbón, con filtro Corex para eliminar longitudes de onda abajo de 280 nm).

A concentraciones mayores que un 0.05% del aditivo, este actúa más como estabilizador que como acelerador de la fotooxidación. A 0.05% de sal de hierro presente y 200 horas de exposición en el Weatherómetro XW, son suficientes para obtener una muestra quebradiza. Aunque esta rapidéz de degradación es inaceptablemente lenta para ciertos productos, puede ser aceptable para ciertas aplicaciones agrícolas.

En un estudio usando placas de polibuteno-1 de 762 mm de grosor, se encontró que a varias concentraciones de octanato de cobalto proporcionan una degradación rápida del polímero en 12 días (Canterino, 1972, pp 202).

Estabilizadores tales como Irganox 1010 y el DLTDP fueron necesarios para asegurarse contra una descomposición prematura. La benzofenona y el PTP (un prepolímero de hidrocarburo insaturado), resultaron menos activos que el octanato de cobalto. Cabe señalar que las formulaciones que contenían fotooxidantes, fueron estables a la sombra por más de 45 días.

La tabla 4 compara la eficacia de las sales solubles de cobalto, hierro, manganeso, cerio, zinc, plomo, zirconio y calcio, en la catálisis de la degradación fotoinducida del polietileno con una densidad de 0.922 y que contiene 2% de polipropileno isotáctico.

La concentración de las sales metálicas es de 0.05% en las formulaciones, las cuales fueron puestas a prueba en un Weatherómetro Atlas XW (arco de carbón, filtro corex D).



Tabla 2

POLIOLEFINAS CONTENIENDO ADITIVOS PARA PROMOVER LA FOTODEGRADACION

POLIOLEFINA	ADITIVO	COMPANIA
Copolímeros polietileno-etileno	Sales de metales de transición, antioxidantes polipropileno, no-límero oxalcanoil ó dialcanoil.	1
Folietileno, polipropileno	Pigmentos opacos, tintes, sales metálicas.	2
Poliolefina	Cocue de intercambio catiónico, polipropileno, principio activos de fertilizantes y fungicidas.	3
75% polietileno, 25% polipropileno	Benzofenona	4
Polietileno, polipropileno	Partículas óxido-metálicas, tal como sílica dispersada en ácido graso.	5
Polietileno, polipropileno poliestireno.	Sales metálicas ó quelatos, cetonas aromáticas.	6
Polibutano-1 y mezclas (Ecolan)	Carbón negro estabilizado, control de niveles de antioxidante.	7
Polietileno, poliestireno	Cetonas aromáticas, sales metálicas, fenoles.	8
Polietileno	N,N-dibutilditiocarbamato férrico	9
Poliolefinas	Benzofenona, sales de fierro.	10
Poliolefinas	Sales de fierro con cetonas aromáticas, dialquil polisulfuros.	11
Polietileno	Sales metálicas solubles y cetonas aromáticas, complejos coloidales metálicos fijados en sílica, benzofenonas y estearatos metálicos.	12
Poliolefina (Ecten)	N,N-dibutil ditiocarbamato	13
Poliolefinas	Derivados del cumeno, alquil ó aril cetonas.	14
Poliolefinas, poliestireno, PVC	Antraquinona, metales de transición, compuestos de metales de transición.	15
Polipropileno	Mercaptobenzotiazoles	16
Poliestireno	Benzofenona y derivados	17
Polietileno, polipropileno.	Difenilacetaldehído, anhídrido tetrabromoftálico, bromuros aromáticos, cetonas, ésteres, carboxibenzaldehidos, antraquinonas.	18

Continuación de la tabla 2

Donde:

- 1 = Union Carbide Corporation
- 2 = Eastman Kodak
- 3 = Texas Oil Company
- 4 = Dow Chemical Company
- 5 = DeBell and Richarson
- 6 = Princenton Polimer Laboratories
- 7 = Princenton Chemical Research
- 8 = Biodegradable Plastics
- 9 = Gerald Scott (UK), Dvorkovitz Licensee
- 10 = Imperial Chemical Industries
- 11 = Ethilene Plastique (Francia)
- 12 = AB Akerlund and Rausing
- 13 = Amerplast (Finlandia)
- 14 = Mitsubishi Petrochemicals (Japón)
- 15 = Sumitomo Chemical Company
- 16 = Chisso Corporation (Japón)
- 17 = Sekisui Chemica Company
- 18 = Mitsui Petrochemicals Company (Japón)

Tabla 3

EFFECTO DEL N,N-DIBUTILDITIOCARBAMATO FERRICO (FDTC) EN LA DEGRADACION AMBIENTAL DEL POLIETILENO.

FDTC en LDPE Peso, %	Elongación a la ruptura, %					
	Weatherómetro-KW, horas					
	0	80	180	200	220	240
0.00	430	460	80	70	40	40
0.01	450	380	35	40	3	2
0.05	430	280	50	5	3	3
0.10	430	470	60	15	30	8
0.20	430	470	130		50	
0.50	440	450	400		440	

Las películas sometidas a prueba tienen un grosor de 500 micrómetros. LDPE = polietileno de baja densidad.

Tabla 4

EFFECTOS DE SALES METALICAS EN LA FRAGILIZACION Y OXIDACION DE SUPERFICIE DEL POLIETILENO (2% DE POLIPROPILENO)

Sal	Tiempo de exposición requerido, horas		
	Fragilización	R > 1.7	20% Elongación
Octanato de Cu	150	50-150	60
Octanato de Fe	100	60	60
Octanato de Mn	150	150	150
Naftenato de Ce	150		150-250
Octanato de Zn	250		150
Octanato de Pb	250-500		> 150
Octanato de Ca	500		

La concentración de las sales metálicas es de 0.05% como metal.

R = absorbancia a 5.8  $\mu$ m / absorbancia a 7.3  $\mu$ m. Índice F#IR

El tiempo de exposición en horas requerido para que la fragilización ocurra, para que la proporción R sea igual ó exceda a 1.7 y para que la última elongación caiga abajo del 20%, es información que se concentra en la tabla 4.

La razón ó proporción R, resulta del cociente de la absorbancia del carbonilo a 5.8 micrómetros, entre la absorbancia del metileno a 7.3 micrómetros.

Las sales metálicas más activas resultaron ser las de cobalto, fierro, manganeso y cerio.

La degradación fotooxidativa del poliestireno ha sido investigada ampliamente. Se ha encontrado que la banda de absorción ultravioleta de los anillos fenólicos, es de aproximadamente 260 nm, razón por la cual los investigadores utilizan longitudes de onda más cortas (257.3 nm) para los estudios de fotólisis.

Sin embargo, la radiación solar que alcanza a la tierra contiene muy poca radiación ultravioleta abajo de 270 nm; consecuentemente éstos estudios no son muy representativos de la fotodegradación que ocurre cuando el poliestireno es expuesto al medio ambiente. La pobre degradación ambiental característica del poliestireno, es causada principalmente por impurezas de grupos acetofenona, formados en la oxidación térmica del polímero (Beachell, 1957, pp 1635).

Para aplicaciones en las que se requiere su pronta degradación el poliestireno no es lo suficientemente rápido para hacerlo. La fotooxidación es mejorada por métodos similares a los aplicados al polietileno y al polibuteno-1.

Para incrementar la rapidez de fotodegradación del poliestireno a longitudes de onda mayores que 280 nm, se requiere la introducción de cetona u otros grupos carboniles en la molécula

por medio de la copolimerización o injertación (Geuskens, 1975, cap. 6).

La degradación fotooxidativa del poliestireno es acelerada por la presencia de compuestos que llegan a ser activados por luz solar, tales como benzofenona, acetofenona y antrona, así como por sales metálicas que catalizan la descomposición de hidroperóxidos.

En un estudio mecanístico, las películas delgadas de poliestireno con 3% en peso de benzofenona, decreció en resistencia a la tensión de 3.0 a 0.5 kg/mm<sup>2</sup> después de 50 horas de exposición a radiaciones de longitud de onda de 355 nm. El oxígeno fué absorbido linealmente con el incremento del grosor de la película, pero su difusión dentro de la molécula resultó irregular (Geuskens, 1975, cap. 6).

Los efectos de cetonas aromáticas, con y sin octanato de cobalto, en la degradación fotooxidativa del poliestireno en placas de 0.254 mm, fueron comparados en un estudio. Las muestras fueron expuestas en un Weatherómetro XV durante 60 horas, después de lo cual la viscosidad de la solución polimérica fué medida a una concentración de 0.2 gramos/100 gramos de benceno, a 30 °C.

La tabla 5 muestra el porcentaje de crecimiento negativo en la viscosidad original causada por intemperismo. La antrona resultó el más efectivo de los tres fotosensibilizadores.

La exposición de polipropileno a la radiación uv en el aire, puede producir rápida fotooxidación, a través de la formación de grupos hidroperóxidos y carbonilos.

Las huellas de catalizadores de metales de transición utilizados en la manufactura del polímero, contribuyen a su fácil fotooxidación (Ranby, 1978, pp 126).

El mismo polipropileno puede ser utilizado como aditivo para

mejorar la degradación fotooxidativa de otros polímeros, pero, a excepción del interés demostrado por la Chisso Corporation de Japón, no ha tenido el impacto comercial para ser puesto en el mercado.

Por su parte, la Japan Syntetic Rubber Company ha fabricado productos degradables basados en el polibutadieno-1,2 sindiotáctico, pero su desarrollo comercial aún es lento.

La fotoquímica de muchos polímeros de adición ha sido investigada, incluyendo el poliácridonitrilo, policloruro de vinilo, polialcohol de vinilo, poliacetato de vinilo, poliacrilatos y polimetacrilatos.

Así se sabe por ejemplo que los polímeros fotodegradados por formación de hidroperóxidos también sufren reacciones de ciclización, las cuales producen fragilidad en su estructura.

Por su parte el PVC sufre una deshidroclorinación, que es acelerada por la evolución del HCl. El polímero insaturado así formado es fácilmente oxidado.

Debido a la similitud entre los mecanismos térmicos y los de la fotodegradación, es difícil desarrollar un PVC fotodegradable con una satisfactoria estabilidad durante su procesamiento térmico.

También se sabe que la facilidad de fotodegradación del polialcohol de vinilo, es altamente influenciada por el contenido de aldehído del monómero acetato de vinilo, utilizado para preparar el precursor del polímero.

### 2.12 Incorporación de grupos sensibles a la luz.

Una alternativa para aumentar la degradabilidad de un polímero, es incorporar grupos sensibles a la luz (fotosensitivos) a la molécula polimérica, durante su polimerización.

La copolimerización con monóxido de carbono ó con vinil cetona es el método más usual.

Aunque el CO no se homopolimeriza, se combina con el etileno en proporción de 1-1; éstos polímeros han sido fabricados por procesos patentados (Erubaker, 1972, pp 1509). Los copolímeros con pequeñas cantidades de CO son bastante similares al polietileno en apariencia y en propiedades físicas.

La presencia de grupos cetónicos a lo largo de la cadena polimérica, causa absorción de luz uv en la región de 270-220 nm. Cuando son expuestos a la luz solar, los copolímeros sufren fotodegradación, principalmente por mecanismos de Norrish II. El CO copolimeriza con propileno, isobutileno, butadieno, ésteres alifáticos, acetato de vinilo, cloruro de vinilo, acrilonitrilo y tetrafluoruro de etileno, pero sólo el copolímero de etileno está disponible comercialmente.

Los copolímeros de etileno y CO han sido comercializados por Du Pont de Nemours y por Union Carbide Corporation (Peiper, 1968, pp 197).

En la figura 5 se observan los efectos que causa el incremento del monóxido de carbono incorporado al copolímero, así como el tiempo requerido para que éste se torne frágil cuando es expuesto a luz fluorescente.

Se requieren bajas concentraciones de CO para obtener una rápida fotodegradación y fragilización del copolímero.

Combinaciones de polietileno de baja densidad con el copolímero, no afecta su propiedad de elongación tan rápidamente como el copolímero puro.

La metil ó fenil vinil cetona copolimeriza con una variedad de vinilo, incluyendo estireno, etileno, metacrilato de metilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo y propileno.

Los polímeros resultantes son rápidamente degradados, hasta con pequeñas cantidades de la cetona contenida en el monómero incorporado.

Por el momento, los únicos polímeros de éste tipo que han sido aprovechados comercialmente, son aquellos provenientes de la Van Leer-Eco Plastics: polietileno-co-metil vinil cetona y poliestireno-co-fenil vinil cetona, cuyos nombres comerciales son Ecolyte-E y Ecolyte-S, respectivamente.

Ecolyte-E, se degrada muy rápidamente cuando se expone a la luz solar; llega a fragilizarse en 2 semanas. Mezclas de Ecolyte-E y polietileno pierden su resistencia más lentamente y no son fragilizadas después de 4-6 semanas.

Ecolyte-S y mezclas de ellos con poliestireno han sido también estudiados. Se ha observado que la resistencia a la tensión del Ecolyte-S de 0.6 mm de grosor, decrece con el tiempo de exposición en un acelerador uv, según la tabla 6 (Guillet, 1973, pp 20).

La mezcla básica de Ecolyte-S se degrada rápidamente, alcanzando una resistencia a la tensión prácticamente de cero a las dos semanas de exposición. Las mezclas con 10, 20 y 30% de la mezcla básica, se degradan a velocidades directamente proporcionales a la cantidad de Ecolyte-S.

Así, las combinaciones permiten ajustar la rapidéz de degradación, a las conveniencias de la aplicación para las cuales fueron realizadas (ver fig. 6).

La benzalacetona, produce copolímeros alternados con el estireno; éstos copolímeros se fotolizan rápidamente.

La velocidad de degradación de las vinil e isopropil cetonas, es mayor que la de benzalacetofenona y benzalacetona.



Tabla 5

EFEECTO DE CETONAS AROMATICAS Y SALES METALICAS EN LA FOTODEGRADACION DE POLIESTIRENO.

Fotosensibilizador	Por ciento de la viscosidad original después de horas de exposición en un Weatherómetro KW.					
	0	150	300	400	500	600
Control	100	69	60	48	53	45
con cobalto	100	72	49	45	38	37
Benzofenona	100	56	47	43	42	41
con cobalto	100	55	37	36	38	34
Xantona	100	49	34	37	35	28
con cobalto	100	47	41	41	33	32
Antrona	100	38	32	31	32	24
con cobalto	100	33	28	24	24	25

El fotosensibilizador tiene adicionado 2% de cetona; 0.1% de cobalto es adicionado como octanato de cobalto.

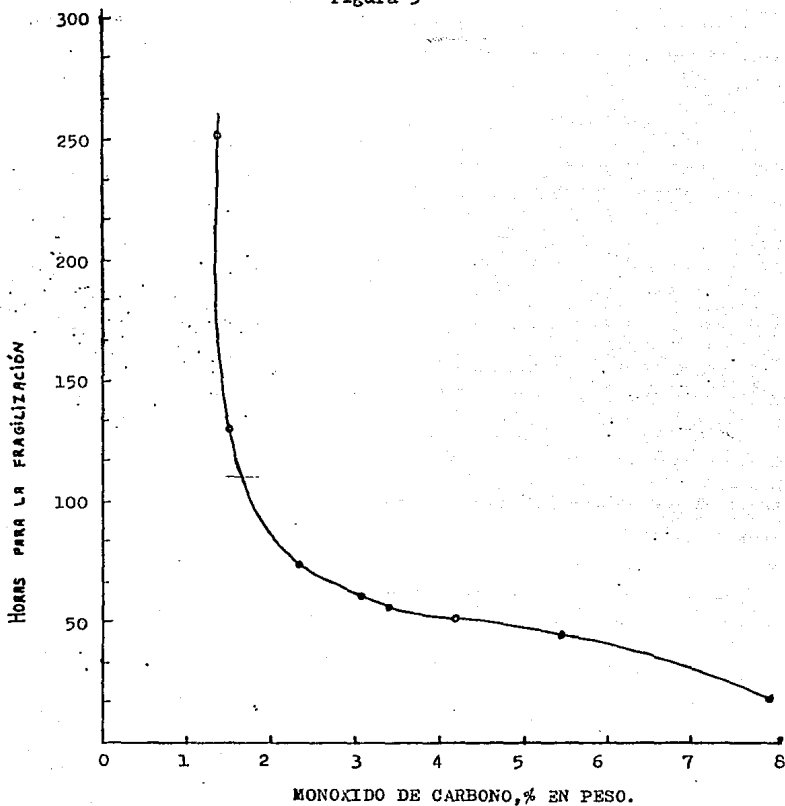
Tabla 6

RESISTENCIA A LA TENSION DE ECOLYTE-S CONTRA HORAS DE EXPOSICION EN UN ACELEROMETRO DE RADIACION ULTRAVIOLETA.

Exposición en un acelerómetro de UV, horas.	Resistencia a la Tensión MPa
0	50.3
3	48.3
8	47.6
21	37.2
34	20.0
43	14.5
52	6.2

MPa = megapascal =  $10^6$  pascal = 145-psi

Figura 5



Rapidez de Fraglización de copolímeros del etileno-monóxido de carbono.

### 2.13 Polímeros de condensación fotodegradables.

La mayor parte de las patentes de polímeros degradables corresponden a los polímeros de adición (los polímeros degradables hasta ahora mencionados se refieren a polímeros de adición); una mínima parte corresponde a los polímeros de condensación.

Esto se debe principalmente al costo de producción, además las aplicaciones convenientes para plásticos degradables usualmente involucran polímeros de adición.

En la tabla 7 se enuncian los diversos polímeros de condensación patentados. Hasta ahora ninguno de estos productos ha sido comercializado (Sedriks, 1977, pp 16).

El poliéster más utilizado es el politereftalato de etileno; los grupos éster carbonilos absorben luz en la región de longitudes de onda 280-400 nm.

En presencia de aire la degradación oxidativa involucra formación de hidroperóxidos y las divisiones de las cadenas poliméricas dan lugar a la formación de radicales hidroxilo y de radicales alcoxi, los cuales sufren diversas reacciones que conducen al rompimiento de la cadena y a la formación de monohidroxitereftalatos, de CO y CO<sub>2</sub>, estos últimos como productos volátiles.

Los poliésteres que contienen grupos ceto, se degradan por un mecanismo de Norrish I (Dhanraj, 1968, pp 433).

Los poliésteres insaturados, por ejemplo aquellos que contienen grupos de ácido maleico, sufren rompimiento de su cadena y alguna reticulación cuando son expuestos a radiación uv.

Los poliésteres aromáticos contienen grupos cromóforos que absorben en el rango de 280-400 nm. La incorporación de grupos fotólitos adicionales en estos poliésteres puede ocasionar problemas de estabilidad.

Durante su fabricación se pueden originar problemas de estabilidad térmica. Además, la interacción química de estos grupos fotólitos con alimentos y bebidas, cuando los productos son utilizados en botellas ó películas de empaque, puede originar situaciones críticas.

Las poliamidas alifáticas (nylons), son utilizadas para extender películas coextruidas entre capas de polietileno, para obtener buena resistencia contra la grasa en empaques para comida.

La fotólisis de nylon 6, nylon 6,6 y nylon 6,10 ha sido extensamente investigada. Estos polímeros sufren fotodescomposición por rompimiento de enlaces C-N y la eventual formación de etileno y monóxido de carbono.

La fotooxidación de nylons resulta, en general, de la formación y descomposición de hidroperóxidos. La exposición de nylon 6,6 a luz uv de 450 watts por 96 horas, cambió la muestra de blanco opaco y flexible a una muestra amarillenta y quebradiza.

Los ésteres celulésicos han sido estudiados de esta manera. En la tabla 3 se pueden observar los avances en la preparación de nylons degradables (Cohen, 1971, pp 3263).

Los productos de papel de celulosa, celofán, rayon viscoso, acetato de celulosa y nitrato de celulosa, todos ellos son susceptibles a la fotodegradación y degradación fotooxidativa.

Las reacciones que involucran rompimiento de cadena, generar radicales libres, grupos hidroperóxidos y productos volátiles tales como aldehidos, ésteres, cetonas, alcoholes e hidrocarburos (Ranby, 1970, pp 241).

El acetato de celulosa fotodegradable que contiene cetonas aromáticas y sales metálicas, ya se fabrica actualmente.

En años recientes se han estudiado las propiedades térmicas y la fotodegradación de 3 polímeros de condensación, hechos a partir de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, cuyo nombre comercial es bisfenol A.

El policarbonato está hecho a partir de bisfenol A y fosgeno; la polisulfona a partir de bisfenol A y 4,4-diclorodifenil sulfona; las resinas fenoxi se fabrican a partir de bisfenol A y epoclorhidrin.

La polisulfona se destaca entre los polímeros termoplásticos por su estabilidad en oxidación térmica y es excedida en éstas propiedades sólo por el tereftalato de polietileno y polímeros fluorinados. El policarbonato también tiene buena estabilidad en su oxidación térmica (Gesner, 1969, pp 2183).

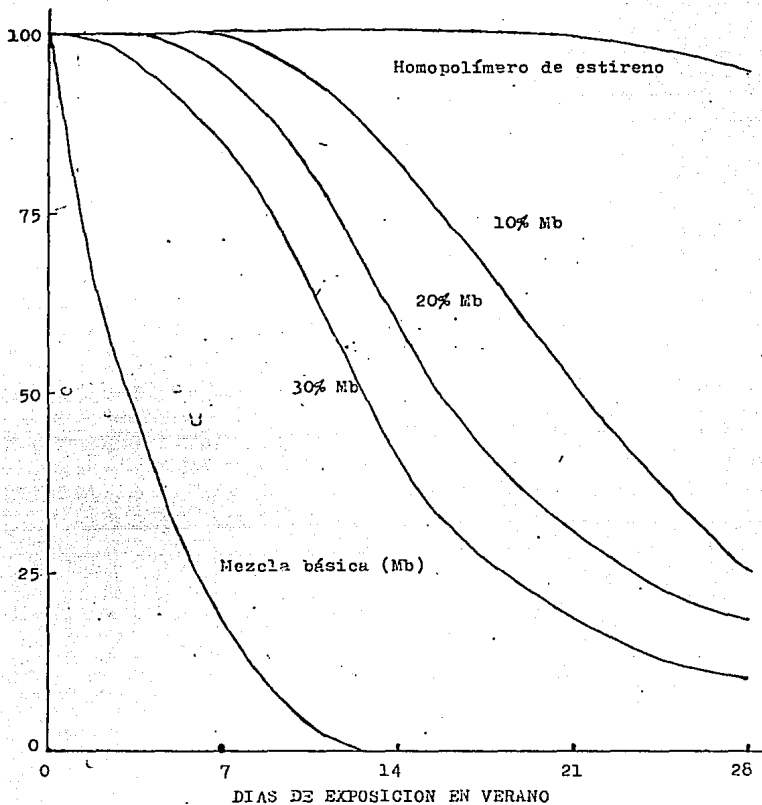
Las estabilidades de fotooxidación de los 3 polímeros son comparadas en la figura 7. Como puede observarse, el policarbonato tiene la mejor fotoestabilidad de los tres.

El rompimiento de la cadena en la unión de la sulfona (polisulfona), es la principal etapa de la fotodegradación y es seguida por la producción de una cadena corta de ácido disulfónico, altamente oxidada.

En otro experimento, películas poliméricas son enterradas en condiciones aeróbicas. Este material polimérico sufre una degradación oxidativa, cuya intensidad depende de la estructura del polímero, de su morfología y de la presencia o ausencia de aditivos.

También se ha investigado la fragilización del polietileno de baja y alta densidad (LDPE y HDPE respectivamente), del polipropileno (PP), del nylon-6,6 y del politereftalato de etileno (PET), los cuales se enterraron durante 32 meses. Facilidad de fragilización: PET < PP < LDPE < HDPE < nylon-6,6 (Colin, 1981, pp 509).

Figura 6



En la gráfica se muestra la degradación de una combinación de Ecolyte-S y poliestireno.

Tabla 7

## POLIMEROS DE CONDENSACION FOTODEGRADABLES QUE HAN SIDO PATENTADOS

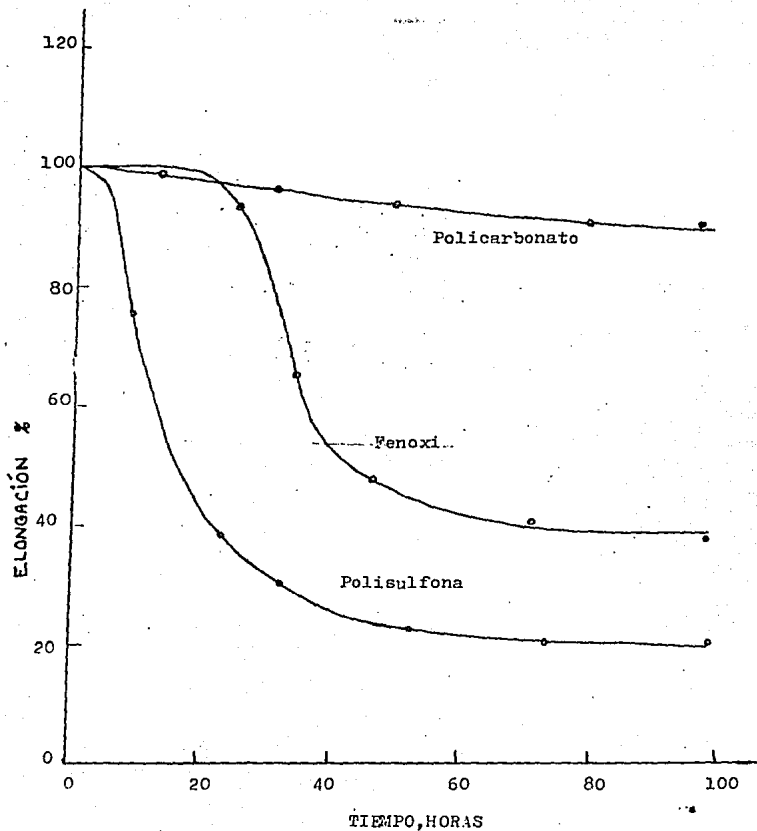
TIPO DE POLIMERO	ESTRUCTURA PRINCIPAL O ADITIVO PARA LA FOTODEGRADACION
Poliamidas	Condensación de diaminas con ácido acetyl dicarboxílico; cetona en 0.1-3% como cadena lateral
Poliésteres	Condensación de 1,4-butanodiol con ácido gama-ketopimélico; arriba del 15% en peso de cetonas en la cadena principal.
Poliésteres	Acidos ketodicarboxílicos, usados para incorporar arriba del 3% en peso de cetonas a los poliésteres.
Poliacetales	Aditivos basados en antrona.
Poliuretanos	Oxido de polialcúleno; condensación del diisocianato con tolueno.
Acetato de celulosa	Cetona aromética y aditivos de sales metálicas.
Poliuretanos	Poliuretano con unidades de butadieno, hechos en presencia de cetonas aromáticas y sales metálicas.
Epóxidos	Productos fotodegradables de condensación de óxido de propileno, epiclorhidrin y óxido de estireno mas 30% de minerales.
Policarbonatos	Polidisulfuro de oxicarbonilo fotodegradable.

Tabla 8

## INTEMPERISMO DE MATERIALES USADOS EN ELBASES PARA BEBIDAS

MATERIAL	GROSOR, mm	SIN EXPONER	1 MES	2 MESES	5 M.
Plástico;	Ultima elongación	después de la exposición, %			
Foliétileno de baja densidad.	0.43	584	625	535	460
Copolímero etileno-CO	0.43	550	10	0	0.
Foliétileno para	0.05	563	380	40	350
Polipropileno	0.25	527	380	40	0
Papel;	Ultima resistencia a la tensión, Mpa				
Cartón six-pack		43.2	18.9	24.5	8.07
Caja corrugada		5.36	5.49	4.07	1.16

Figura 7



Efecto de la exposición a luz de alta intensidad en la elongación del policarbonato, fenoxi y polisulfona.



### 3. BIODEGRADACION

#### 3.1 Definición.

La biodegradación es la parte más representativa y fundamental de la degradación ambiental, debido a sus características y particularidades.

La biodegradación llega a ser más que un tipo de degradación y se convierte en la actualidad, en una búsqueda por parte de investigadores, ecologistas e industriales, que expresan su interés en encontrar una diversidad de compuestos y productos, que posean la importante y trascendente propiedad de la biodegradabilidad.

Tan es así, que es frecuente hallar referencias e información respecto a detergentes, plaguicidas, insecticidas, fármacos, desechos y en general, compuestos y productos químicos que posean la propiedad de ser biodegradables ó que se encuentren en vías de serlo.

A continuación se analizará la biodegradación de un producto de especial interés: el plástico.

La biodegradación, es la degradación y asimilación que sufren algunos plásticos y polímeros orgánicos, por la acción de organismos vivos.

Para muestras expuestas al medio ambiente, los principales organismos son hongos y bacterias. La degradación microbiológica es facilitada con frecuencia, por el rompimiento oxidativo e hidrolítico del polímero debido a la exposición ambiental (para polímeros implantados en el cuerpo de un animal, la biodegradación involucra algunos o todos los procesos catabólicos del cuerpo, incluyendo la hidrólisis y oxidación, usualmente catalizadas por enzimas).

### 3.2 Métodos de medición de la biodegradabilidad.

La inhumación es la forma tradicional de probar muestras para la biodegradación, debido a su similitud con las condiciones de los depósitos de basura. Sin embargo carece de reproducibilidad, debido a las dificultades por el control de factores climatológicos y a la presencia de diversos sistemas biológicos.

Generalmente, las muestras son enterradas por un periodo de 2 ó más años. Al final de la prueba son estudiados los cambios en las propiedades del polímero, como son: peso, resistencia mecánica, forma, flexibilidad, etc.

Algunos métodos generales han sido desarrollados para medir estos cambios, que proporcionen la información necesaria para conocer la naturaleza de la biodegradación y para promover su desarrollo.

Uno de los métodos más importantes para probar la resistencia de los plásticos en contacto con microorganismos, está expresado en la American Society for Testing and Materials (ASTM), a través de un documento titulado "Prácticas recomendadas para determinar la resistencia de plásticos a los hongos".

Este procedimiento fue publicado como un método tentativo desde 1961 hasta 1963, el cual con el tiempo fue adoptado por muchos centros de investigación y asociaciones, entre ellas la American Standards Association.

En un procedimiento formalmente llamado desde 1930 ASTM G21-70, los especímenes son puestos en un medio de crecimiento, deficiente en carbón disponible.

Después de la inoculación con los microorganismos de prueba, el medio y las muestras son incubadas por 3 semanas. Cualquier crecimiento en el cultivo, depende de la utilización del polí-

mero como fuente de carbón.

Los organismos a prueba estándar comúnmente usados, son los hongos *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum* y *Penicillium funiculosum*, aunque también han sido utilizados otros organismos tal como *Pullaria pullulans*.

Después de varias exposiciones arriba de 3 semanas, las muestras son examinadas con respecto al crecimiento del cultivo en la superficie del polímero en prueba. Los códigos asignados son los siguientes:

0 = sin crecimiento visible.

1 = 10% de la superficie muestra crecimiento.

2 = 10-30% cubierta (crecimiento ligero).

3 = 30-60% cubierta (crecimiento mediano).

4 = 60-100% cubierta (crecimiento denso).

El método puede ser usado con plásticos de cualquier grosor.

Otra prueba llamada desde 1980 ASTM 22-76, sigue el mismo procedimiento antes descrito, sólo que en lugar de utilizar hongos, ésta prueba emplea bacterias tales como la *Pseudomona aeruginosa*.

Generalmente los hongos son preferidos sobre las bacterias para este tipo de pruebas, debido a que los hongos muestran una actividad mayor y el peligro de infección es mínimo para el personal.

Ambas pruebas ASTM, son capaces de detectar la presencia de pequeñas cantidades de carbón disponible y son extremadamente sensibles a la presencia de aditivos biodegradables ó impurezas en la muestra tales como plastificantes, agentes adhesivos, sebo de huellas digitales en la superficie de la película ó placa del polímero.

Algunos investigadores han fallado en diferenciar la activi-

dad biológica de tales aditivos, de aquella que es propia del polímero. Las pruebas positivas para la biodegradabilidad bajo estas circunstancias no son absolutamente concluyentes, pero si son muy significativas.

Los resultados negativos en esta prueba, significa que la fuente disponible de carbón no es accesible a los microorganismos.

En estas pruebas se utiliza el agar como soporte del cultivo. Si estas pruebas continúan pasadas 3-4 semanas los resultados son comprometidos, debido al agotamiento gradual de los nutrientes minerales, a la posible deshidratación del agar y al rompimiento gradual del agar.

A continuación se hará una breve descripción de algunos de los métodos generales más utilizados para determinar la magnitud de la biodegradación sufrida por las muestras plásticas sometidas a la prueba.

### 3.2.1 Método del Plato Petri (cuantitativo).

Una muestra del polímero es depositada en el plato Petri junto a un solvente para moldear o de fusión. El plato es seco y pesado previamente. Los nutrientes del agar son vertidos sobre el polímero, el cual es entonces inoculado e incubado.

Después de un período de prueba (3-4 semanas), el agar y el cultivo son lavados y los platos se secan y se pesan de nueva cuenta para determinar pérdidas de peso, por diferencia. Las propiedades físicas se pueden medir también (Fields, 1971, pp 1244).

### 3.2.2 Método de zona clara.

El polímero es finamente pulverizado, es suspendido en un medio nutriente y colocado en un plato Petri.

Después de la inoculación y de la incubación de la suspensión son observadas colonias de células creciendo en la gel si el polímero ha sido asimilado.

En algunos casos la zona clara puede ocurrir en los alrededores de la colonia, lo que indica que el polímero en la vecindad de la colonia ha sido asimilado por ésta después de la degradación, por enzimas extracelulares (Fields, 1973, pp 1247).

### 3.2.3 Método de inhumación y recuperación.

Este método puede ser llevado a cabo, bajo condiciones de laboratorio ó en un medio natural.

Uniformizado el tamaño de las muestras, son enterradas en una mezcla de partes iguales de arena, tierra de jardín y lama, en un recipiente el cual permanece con un alto porcentaje de humedad y alejado de la luz solar.

Las pruebas en el exterior proporcionan un medio característico para estudiar la rapidéz de degradación en condiciones naturales, las cuales incluyen la presencia de microbios nativos. La inoculación del suelo con organismos de prueba normalmente no prospera, debido a que la población de microorganismos nativos evita el establecimiento de nuevos organismos.

Las muestras recuperadas de la inhumación pueden ser examinadas y determinarse las pérdidas de peso ó el deterioro de las propiedades mecánicas e incluso ser observadas en el microscopio electrónico para evidenciar un eventual ataque (Alexander, 1971, pp 312).

### 3.2.4 Método de placa.

La muestra del polímero es finamente esmerilada y suspendida en un frasco de agitación que contiene un caldo de nutriente

el cual ha sido inoculado con la bacteria seleccionada e incubada en presencia de aire.

Las cuentas de placa se llevan a cabo en alícuotas removidas a intervalos, en un procedimiento similar al ejecutado en los análisis sanguíneos. No es usual utilizar cultivos de hongos dado que sufren un crecimiento bastante irregular, por lo que se utiliza exclusivamente cultivo de bacterias (Jan-Hao, 1961, pp 317).

Esta prueba es frecuentemente ejecutada bajo condiciones que incluyen otras fuentes de carbón, tales como almidón de papa ó harina de frijol de soya.

Muchos plásticos sintéticos de alto peso molecular que no son biodegradables cuando son usados como única fuente de carbón, tampoco se degradan en presencia de nutrientes como el almidón de papa.

Sin embargo en algunos casos, los nutrientes agregados mejoran la hidrólisis de los grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica.

### 3.2.5 Método de carbono radioactivo.

Uno de los estudios más recientes del carbono 14 como indicador para medir la rapidéz de biodegradación de plásticos, fué el aplicado a una muestra de polietileno marcado con carbono 14. El plástico marcado fué pulverizado y mezclado con tierra de jardín.

Agua saturada de aire y libre de  $CO_2$ , fué pasada a través del recipiente con la muestra, entonces por medio de una solución de KOH 2M se absorbe  $^{12}CO_2$  y  $^{14}CO_2$  generados por acción microbiana.

Después de 30 días, la solución de KOH fué titulada con HCl 1M

a un pH de 8.35. De esta manera la cantidad total de  $\text{CO}_2$  formado fué calculada.

Una porción de la solución titulada de KOH fué adicionada al contador para determinar la cantidad de  $^{14}\text{C}$ .

Por comparación de la radioactividad del polímero marcado, se puede determinar el porcentaje en peso de carbón que ha sido descompuesto.

Aunque éste método no es sujeto a interferencias por impurezas biodegradables ó aditivos en el polímero ó en el suelo, es muy sensible a la presencia de moléculas poliméricas de bajo peso molecular marcadas, incluidas en la muestra.

### 3.3 Factores ambientales en la biodegradación.

La biodegradación de un polímero depende principalmente de los siguientes factores: tamaño y estructura molecular, población microbiana, temperatura, pH, humedad y disponibilidad de nutrientes.

La degradación microbiológica es favorecida por la ausencia de luz y por la presencia de humedad, así como de minerales adecuados y fuentes de carbón disponible.

Los organismos difieren en cuanto a su pH, temperatura y requerimientos de oxígeno: los hongos requieren  $\text{O}_2$  a un pH arriba de 4 y temperaturas entre 20 y 45 °C para crecer; las levaduras tienen requerimientos similares, pero necesitan altos niveles de carbohidratos para crecer; los actinomicetos también son aeróbicos y prefieren un rango de pH más neutral.

Las bacterias pueden ser aeróbicas ó anaeróbicas, y funcionan mejor en un rango de pH de 5-7; algunas bacterias y actinomicetos son termófilos y funcionan a temperaturas tan altas como 70 °C, aunque a 50-55 °C es lo óptimo.

Para polímeros sintéticos, las evidencias actuales indican que la estructura polimérica, la morfología, el peso molecular y en algunos casos la relación superficie/volumen, son factores más importantes que los tipos de organismos empleados en el experimento (Nykvist, 1973, pp 13).

#### 3.4 Enzimas en la biodegradación.

La degradación microbiológica de materiales poliméricos ocurre debido a la presencia y actividad de varias enzimas, las cuales son producidas por los microorganismos inmediatos al polímero.

Debido a que son proteínas, muchas enzimas son solubles en agua, en soluciones diluidas de sal y en soluciones diluidas de alcohol. Las enzimas son precipitadas por soluciones concentradas de sal, por iones de metales pesados, por solventes orgánicos y por soluciones fuertemente ácidas ó básicas.

A causa de la pronunciada insolubilidad en agua de muchos polímeros sintéticos, no sorprende que las enzimas (que son hidrofílicas) tengan dificultad en interactuar con los plásticos. Se ha aceptado que el incremento de la hidrofiliidad de tales polímeros, podría incrementar su tendencia a la biodegradación. Sin embargo, ésta no ha probado ser una manera efectiva de facilitar la biodegradación de tales plásticos, debido a que la acción enzimática es muy específica.

La rapidez de las reacciones catalizadas por enzimas se incrementa con la temperatura, por lo que la actividad enzimática se reduce considerablemente durante la temporada invernal. Por el contrario, la exposición a radiación ionizada, la luz ultravioleta, el ultrasonido y presiones hidrostáticas altas, aumentan la actividad enzimática.



### 3.5 Aditivos en la biodegradación.

Varios compuestos orgánicos son adicionados a los polímeros sintéticos, con propósitos muy diversos: como inhibidores de la oxidación, plastificantes, lubricantes, colorantes, agentes deslizantes, estabilizadores de luz uv, etc.

Algunos de estos compuestos son muy biodegradables, otros son resistentes a la biodegradación y otros pocos son biocidas.

Algunos aditivos, como los plastificantes, son utilizados en grandes proporciones y otros, como los agentes deslizantes, están presentes en concentraciones muy bajas.

Es absolutamente importante, que el efecto de tales aditivos se especifique y se tome en consideración en los resultados de las investigaciones sobre la biodegradabilidad.

En muchas situaciones, la posible ambigüedad puede ser resuelta eliminando el aditivo del plástico por extracción con solvente y a continuación realizar la prueba con el polímero purificado.

En la tabla 9 se proporcionan algunos ejemplos de efectos de aditivos en el régimen de crecimiento para el polietileno y el PVC.

Una delgada capa de agente adhesivo en la superficie de la película reduce su susceptibilidad a los hongos de la muestra 1. Este aditivo es eliminado con tolueno. La muestra 3 contiene un plastificante altamente biodegradable.

Por su parte los ésteres de ácido ftálico son generalmente inertes, como lo son la mayoría de fosfatos orgánicos.

Los derivados de ácidos tricarbónicos, como el tricarbónico, cítrico y aconítico son un tanto resistentes, mientras que los monoésteres tales como los acetatos, butiratos, caprilatos y oleatos son bastante activos.

Los aceites que contienen ácidos grasos tales como el de linaza, el de castor y de cártamo son muy vulnerables a un ataque biológico.

Una investigación de 127 compuestos (la mayoría plastificantes), en la que se utilizó 24 especies de hongos, demostró que el ácido oxálico no era utilizado, no así los ácidos dibásicos provenientes del ácido malónico, los cuales fueron rápidamente asimilados por los microorganismos.

Los diésteres con 12 ó más átomos de carbono tuvieron una significativa degradación, debido al crecimiento de hongos. Por su parte los hexil adipatos normales o de cadena lineal, son más activos que los isómeros de cadena ramificada (Berk, 1967, pp 1115).

La tabla 10 resume los resultados de un estudio de la susceptibilidad de aditivos que son ampliamente utilizados en formulaciones de plásticos comerciales. Muchos de estos aditivos son rápidamente asimilados por hongos. Se puede hacer una distinción entre la susceptibilidad de un plástico dado y la que puede tener un aditivo.

Los estudios de inhumación a largo plazo, han demostrado que las combinaciones de polímeros biológicamente inertes, tales como el polietileno con 50% en peso ó más de sustancias biodegradables como almidón ó azúcar, sufren una eliminación de las cargas biodegradables por acción microbiológica, lo cual deja al plástico perforado con pequeños agujeros.

Estos mismos estudios demostraron que las mezclas de azúcar ó almidón con polímeros biodegradables, tal como poliésteres alifáticos, se biodegradaron totalmente.

Otros estudios demostraron que los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo mezclados con almidón, sufren una gran pér-

dida de peso, que puede ser contabilizada por la cantidad de almidón incorporada a la muestra. Mezclas de almidón y poli-acetato de vinilo dan resultados similares (Griffin, 1976, pp 307).

Tabla 9

SUSCEPTIBILIDAD A LOS HONGOS DE PELICULAS PLASTICAS, ANTES Y DESPUES DE LA EXTRACCION DEL ADITIVO.

No. de muestra	Descripción de la muestra	Régimen de crecimiento, ASTM.
1	Película de polietileno, antes de la extracción del tolueno.	2
2	Película de polietileno, después de la extracción del tolueno.	1
3	Película de PVC plastificada con aceite de soya epoxidizada.	3
4	Película de PVC sin aditivo.	1

Tabla 10

## REGIMEN DE CRECIMIENTO DE ADITIVOS COMUNMENTE USADOS EN PLASTICOS.

<u>Identificación</u>	<u>Nombre químico o tipo</u>	<u>Régimen de crecimiento</u>
<b>Antioxidantes:</b>		
hidroxitolueno	fenol, impedido estéricam.	0
Santonox	fenol-tioéter, impedido est.	0
Topanol CA	fenol, impedido estéricam.	0
Irganox 1010	fenol, impedido estéricam.	0
dilauriltiodi- propianato.	éster-tioéter	4
Polygard	nonilfenilfosfato	ZI
disteariltiodi- propianato	éster-tioéter	4
<b>Agentes deslizantes:</b>		
erucamida	C <sub>22</sub> , amida primaria insaturada	4
oleamida	C <sub>18</sub> , amida primaria insaturada	4
éstearamida	C <sub>18</sub> , amida primaria saturada	4
behenamida	C <sub>22</sub> , amida insaturada	4
HTSA-1	olealilpalmitamida	2
estearato de zinc	sal metálica	4
<b>Plasticantes:</b>		
Flexol DOP	di(2-etilhexil)ftalato	0
Flexol TCP	tricrecilfosfato	1
Flexol EPO	aceite de soya epoxidizado	4
Rucoflex 2, STM	tri(2-etilhexil)trimetilitato	0
Plastolein 9765	poliéster alifático	4
Flexol A-26	di(2-etilhexil)adipato	0
<b>Lubricantes:</b>		
Mecon blanco	cera microcristalina	2
Cera Hoechst E.	cera hidrocarbonada	2
Acryloid K	polímero acrílico	0
<b>Estabilizadores para calor:</b>		
Vanstay HTA	fosfito	4
Vanstay SD	fosfito	0
dibutildilaurato	compuesto de estaño	4
<b>Absorbedores de luz UV:</b>		
Eatsman DOBP	2-hidroxi-4-dodeciloxibenzofenona	0
Eatsman OPS	p-octilfenilsalicilato	0

ZI = zona de inhibición; indica que el compuesto está actuando como fungicida.

### 3.6 Cadenas lineales vs cadenas ramificadas.

Entre más bajo peso molecular de las parafinas, las moléculas lineales son más fácilmente biodegradadas en comparación con las moléculas ramificadas.

Las parafinas lineales arriba del n-eicosano, son fuentes disponibles de carbón para los microorganismos. Las bacterias *Pullularia pullulans* asimilan rápidamente a los n-alcanos; la cera parafínica y muestras de gasolina son asimiladas por *Candida lipolytica* y por la *Candida intermedia*. La máxima eficiencia en la asimilación de alcanos, se ha encontrado para el nonadecano y para el tetracosano (Barua, 1970, pp 657).

Es importante hacer notar que aunque este trabajo está dedicado a los plásticos, resulta muy significativo observar como ocurre la biodegradación de los hidrocarburos, dependiendo de si la molécula es lineal ó ramificada, ya que un comportamiento similar se dá también en los plásticos.

En la tabla 11 se pueden observar los resultados de un estudio de biodegradabilidad de hidrocarburos lineales y ramificados, en un rango de peso molecular de 170-620. Las moléculas lineales arriba de 450 de peso molecular son rápidamente asimiladas mientras que ninguno de los hidrocarburos ramificados resultaron activos en este sentido.

Arriba de un peso molecular de 620, igual que en las moléculas lineales, fueron inactivos en la prueba ASTM.

### 3.7. Avances en la biodegradación de algunos plásticos importantes.

A continuación se dan a conocer los avances en la biodegradación de algunos de los principales plásticos, así como las limitaciones que existen en su proceso.

### 3.7.1 Polietileno.

Los compuestos puros con un peso molecular arriba de 520 no han sido probados para la biodegradación, debido a que no son adaptables para la misma.

Sin embargo algunos estudios muestran que la facilidad de biodegradación del polietileno, decrece con el aumento del peso molecular. La observación de la susceptibilidad bacteriana del polietileno en un rango de peso molecular de 4800-41000, utilizando para ello bacterias *Pseudomonas*, *Nocardia* y *Brevibacterium*, utilizando el método de placa, demostró que el mayor incremento en cera parafínica, después de 185 días, fué de  $3.5 \times 10^9$  bioelementos por milímetro.

La gran actividad de la cera parafínica se atribuye a la presencia del material biodegradable en la muestra.

Estudios más recientes del polietileno de alta y baja densidad sintetizados en la tabla 12, también demuestran la gran actividad de las muestras con un peso molecular mas bajo.

Una prueba mas significativa de la importancia del peso molecular, se encuentra en los experimentos resumidos en la tabla 13, donde se observa que polietilenos de alta y baja densidad son pirolizados para dar moléculas de peso molecular más bajo. Como la severidad de la pirólisis se incrementa, el peso molecular del polímero disminuye y en consecuencia, la concentración de pequeñas moléculas biodegradables aumenta.

El polietileno lineal usualmente contiene un pequeño porcentaje en peso de cera con un peso molecular abajo de 5000. En algunos experimentos, se reporta que cuando ésta fracción de cera es removida del polímero por extracción con ciclohexano y expuesta a hongos por periodos arriba de un año, pueda determinarse el alcance de la biodegradación.

Después de 16 semanas de exposición, la pérdida de peso de 9 muestras fué de 8.4 %; ésta se incrementó a 10.6 % después de 22 semanas y se elevó a cerca de 13.5 % entre las 30 y 52 semanas de exposición (Potts, 1978, pp 636).

El hecho de que las muestras de cera no perdieran más peso después de 30 semanas de exposición, se explica por el agotamiento de la fracción biodegradable de la cera.

En otro estudio se utilizan muestras de polietileno marcadas con carbono 14 y posteriormente enterradas para determinar el cambio en sus propiedades.

Otros estudios incluyen la oxidación del polietileno con ácido nítrico al 60%, encontrándose un excelente crecimiento de hongos (*Aspergillus fumigatus*). Uno de los productos de oxidación es el ácido succínico, el cual es biodegradable (Jones, 1974, pp 919).

### 3.7.2 Copolímeros de etileno.

Los siguientes copolímeros de etileno, de composición específica, fueron probados por ASTM-D y resultaron ser poco biodegradables: etileno-vinilacetato, etileno-vinilalcohol, etileno-ácido acrílico, etileno-acrilato de amonio, etileno-acrilato de etil, etileno-monóxido de carbono, etileno-ácido aconítico, etileno-ácido itacónico y etileno-lauryl acrilato.

El incremento de polaridad e hidrofiliidad del polietileno, cuando se adicionan cadenas laterales cortas y polares, dificulta la biodegradación.

Los copolímeros de etileno con varios aceites vegetales insaturados tales como el de ricino, linaza cártamo, soya, cacahuete, oliva, maíz y ácido oleico dieron resultados similares.

Tabla 11

EFFECTOS DE LA RAMIFICACION Y DEL PESO MOLECULAR EN LA  
 BIODEGRADABILIDAD DE HIDROCARBUROS PUROS.

Compuesto	Peso molecular	No. de rami- ficaciones.	Régimen de crecimiento.
dodecano	170	ninguna	4
2,6,11-trimetildodecano.	212	3	0
hexadecano	226	ninguna	4
2,6,11,15-tetrametilhexadecano.	282	4	0
tetracosano	338	ninguna	4
scuelano	422	6	0
dotriacontano	450	ninguna	4
hexatriacontano	506	ninguna	0
tetracontano	562	ninguna	0
tetratetracontano	618	ninguna	0



Tabla 12

EFFECTOS DEL PESO MOLECULAR EN LA BIODEGRADACION DEL POLIETILENO

Densidad, g/cm <sup>3</sup>	Peso molecular	Régimen de crecimiento ASTM
0.96	10970	2
0.96	13800	2
0.96	31600	0
0.96	52500	0
0.96	97300	0
0.88	1350	1
0.95	2600	3
0.92	12000	2
0.92	21000	1
0.92	28000	0

Tabla 13

EFFECTO DE LA DEGRADACION PIROLITICA DEL POLIETILENO EN SU BIODEGRADACION.

Temperatura de pirólisis (°C)	Peso molecular	Régimen de crecimiento, ASTM
Poliétileno de alta densidad:		
control(sin pirólisis)	123000	0
400	16000	1
450	8000	1
500	3200	3
535	1000	3
Poliétileno de baja densidad:		
control(sin pirólisis)	56000	0
400	19000	1
450	12000	1
500	2100	2
535	1000	3

### 3.7.3 Elastómeros.

Si bien el PVC adicionado con plastificante biodegradable es como resultado un plástico vulnerable al ataque de hongos, los elastómeros muestran una mayor tendencia a la biodegradación. Se ha observado por ejemplo, que el poli(cis-isopreno) es rápidamente biodegradado, cuando se encuentra en su estado natural en forma de latex coagulado y es inhumado por 3 semanas. Trabajos recientes reportan que cauchos sintéticos tales como estireno-butadieno, polibutadieno y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), también fueron biodegradables.

En estas pruebas estuvieron presentes aditivos biodegradables como son agentes emulsificantes, vulcanizantes y plastificantes.

En el caso del poli(cis-isopreno), la muestra completa fue degradada.

No todos los cauchos sintéticos son biodegradables, tal es el caso de: caucho ABS, copolímero de block estireno-butadieno, caucho butadieno-acrilonitrilo, poliisobutileno y polietileno clorosulfonado.

### 3.7.4 Latex vinílicos y acrílicos.

Los latex están hechos por polimerización de emulsión y son usados en pinturas, adhesivos, terminado textil y otras aplicaciones similares.

Muchos polímeros y copolímeros están disponibles en forma de latex: poli(acetato de vinilo, poli(cloruro de vinilo-co-etileno), poli(cloruro de vinilo-co-ácido acrílico), poli(butadieno-co-estireno), etc.

Aunque estos polímeros son resistentes al ataque microbiano, en emulsiones de latex son biodegradables.

El deterioro resulta de la presencia de sustancias susceptibles al ataque microbiano de bacterias, hongos y levaduras en la formulación. La sustitución por aditivos no degradables, minimiza el deterioro de la muestra.

El polialcohol vínflico, ya sea en forma de película ó en solución acuosa, puede ser degradado por microbios. En forma de película se degradó por tratamiento en aguas negras; a temperaturas de 20-30 °C las películas perdieron de 30 a 50% en peso. En agua fría, la biodegradación de la película del polialcohol vínflico se llevó cerca de 4 días.

### 3.7.5 Polímeros de condensación.

Debido a que los polímeros sintéticos de condensación tienen los mismos enlaces que los polímeros naturales como las proteínas, grasas y carbohidratos, es razonable esperar que los polímeros de condensación sean más fácilmente biodegradados que las cadenas de carbón en los polímeros de adición.

Sin embargo, se ha observado que muchos polímeros de condensación de alto peso molecular, disponibles comercialmente, como el nylon y poliésteres aromáticos, son resistentes al ataque biológico.

Ciertos tipos de polímeros de condensación, tales como poliésteres alifáticos y poliuretanos, son susceptibles al ataque microbiológico.

También la introducción de aminoácidos y otros enlaces similares parece incrementar la susceptibilidad de ciertos polímeros de condensación al ataque por enzimas y microbios.

Debido a su previsible alto costo, las aplicaciones para tales productos pueden ser restringidos a usos como implantes biomédicos y suturas quirúrgicas, donde la asimilación por el cuerpo es deseada.

### 3.7.6 Poliámidas.

Aunque estos polímeros contienen enlaces amida, similares a los de las proteínas, el alto peso molecular y la estructura cristalina de polímeros tales como el nylon-6, nylon-6,6 y nylon-12, resultan ser muy resistentes a la biodegradación. Sin embargo, una bacteria (*Corynebacterium aurantiacum* B-2) aislada de un efluente de una línea de agua en una planta de nylon-6, tiene la capacidad de atacar a éste nylon.

La posibilidad de mejoramiento de la biodegradabilidad de poliámidas por inserción de aminoácidos en la cadena polimérica, ha sido investigada con resultados alentadores.

Un copolímero alternado de glicina y D-ácido aminocaproico, fué degradado por microorganismos del suelo. El copolímero, soluble en agua, de serino y D-ácido aminocaproico resultó más degradable que el basado en glicina.

En otros experimentos, se prepararon nylons bencilatados, y se encontró que pueden ser hidrolizados y posteriormente asimilados por microorganismos.

Una serie de poliámidas conteniendo grupos metil y/o hidroxil, con un peso molecular comprendido entre 2470 y 20000, fueron fundidos en un rango de temperatura de 130-245 °C. Todos éstos polímeros tuvieron un crecimiento de hongos *Aspergillus niger* y *Aspergillus flavus*, lo que implica que sufrieron una biodegradación (Huang, 1980, pp 919).

### 3.7.7 Poliureas.

Las poliureas están hechas por reacción de polisocianatos y poliámidas. Las poliureas lineales son cristalinas y resistentes a la degradación, pero las poliureas substituidas preparadas a partir de ésteres metílicos y etílicos, soportaron el

crecimiento de hongos *Aspergillus niger*.

El poliéster urea derivado del aminoácido fenilalanina, es degradado por la enzima chymotrypsin.

Los poli(amida-uretano) preparados a partir de ácido mandélico y de 1,6-dicianatohexano (punto de fusión: 110-115 °C, peso molecular promedio 7500) son biodegradables, mientras que un poliéster similar preparado a partir de ácido glicólico no es biodegradable ni por enzimas ni por *Aspergillus niger*.

### 3.7.8 Poliésteres alifáticos.

Existe abundante información donde se describe a los ésteres alifáticos y poliésteres como biodegradables.

Se realizaron pruebas en tres polímeros: poli(etilenglicoladipato), poli(1,2 propandiol adipato) y poli(1,4-butanodiol adipato), con pesos moleculares de 2390, 5240 y 1950 respectivamente.

Se utilizaron 7 organismos para la prueba: *A. niger*, *A. flavus*, *A. versicolor*, *P. funiculosus*, *Pullularia pullulans*, *Trichoderma* y *Chaetomium globosum*.

Los resultados de estas pruebas, indican una pronunciada susceptibilidad a los hongos en los tres polímeros, como lo indican los regímenes de crecimiento de 4, según la ASTM.

Otras pruebas fueron realizadas a 4 polímeros. Estos plásticos comerciales fueron asimilados rápidamente por 24 tipos de hongos, con excepción de la especie *Aspergillus niger*, la cual no produjo crecimiento del cultivo cuando se aplicó al poliéster de ácido sebáico.

Los otros plastificantes que no fueron aprovechados por organismos mesofílicos, fueron utilizados por organismos termofílicos a 48 °C. Estos plastificantes son: tri-n-butilcitrato, dioctilsebacato, polietilenglicol 200, tricresilfosfato, dioctilftala-

to y trietilfosfato.

Son inactivos: el bencilbenzoato, el di-n-butiltartrato y el gliceroltriacetato.

En otro experimento más se comparó la relativa agresividad de los hongos contra las bacterias, para el butilenglicol poliadipato como única fuente de carbón. Se determinó que éste polímero es susceptible al ataque de 51 tipos de hongos aislados.

Todos los cultivos de bacterias probadas, requirieron la presencia de fuentes suplementarias de carbón, tal como extracto de levadura.

También se investigó la biodegradabilidad de varios poliésteres alifáticos, utilizando como método de prueba el ASTM-D 1924-63. Los resultados se concentran en la tabla 14.

La muestra 1, un poliéster lineal obtenido por la polimerización y apertura de anillo de E-caprolactona, tiene un peso molecular de cerca de 40000 y es rápidamente utilizado por hongos y bacterias.

La muestra 2, un poliéster ramificado obtenido por un método similar al anterior, no es asimilado, aunque es de un peso molecular más bajo.

Los poliésteres basados en ácido fumárico, insaturado, son más lentamente asimilados que aquellos basados en ácidos dibásicos saturados, tales como el succínico y el adípico.

En las muestras 4 y 5, se observa una marcada dependencia de la facilidad de degradación en base al peso molecular.

Existe una significativa correlación entre la biodegradabilidad y el punto de fusión para la serie de poliésteres alifáticos, como puede observarse en la tabla 15: la biodegradabilidad decrece marcadamente con el incremento del punto de fusión de éstos poliésteres.

Tabla 14

BIODEGRADABILIDAD DE POLIESTERES ALIFATICOS

#	Descripción	Viscosidad reducida	Régimen de crecimiento
1	poli(E-caprolactona)	0.7	4
2	polipivalolactona	0.1	0
3	poli(etileno succinato)	0.24	4
4	poli(tetrametileno succinato)	0.59	1
5	poli(tetrametileno succinato)	0.08	4
6	poli(hexametileno succinato)	0.91	4
7	poli(hexametileno fumarato)	0.25	2
8	poli(hexametileno fumarato)	0.78	2
9	poli(etileno adipato)	0.13	4

Tabla 15

BIODEGRADABILIDAD DE POLIESTERES ALIFATICOS SATURADOS, EN  
FUNCION DEL PUNTO DE FUSION.

Poliéster	Biodegradabilidad*	Pf, °C
poli(etilenadipato)	9.4	48
poli(etilenazclato)	3.7	51
poli(etilensuberato)	1.6	64
poli(etilensebacato)	1.0	74
poli(otilendecametilato)	0.3	86
poli(butilensebacato)	3.3	65
poli(butilenadipato)	3.0	74
poli(butilensuccinato)	0.2	112
poli(E-caprolactona)	3.6	59
polipropiolactona	1.7	95
poli(hexametilensebacato)	1.3	73

\* Las cantidades se refieren al carbon orgánico formado,  $10^3$  ppm  
Pf = punto de fusion

Tabla 16

BIODEGRADABILIDAD DE POLIMEROS DE INJERTACION CON DIFERENTES  
PROPORCIONES DE ETILENO Y CAPROLACTONA.

#	Etileno, %	Caprolactona, %	Régimen de crecimiento
1	24	76	4
2	48	52	2
3	60	40	2
4	88	12	0



Los copolímeros preparados por transesterificación entre el poliéster alifático poli( $\epsilon$ -caprolactona) y varios poliésteres aromáticos, muestran la misma tendencia. La biodegradación se observa principalmente en la parte alifática de los copoliésteres (Tokiwa, 1981, pp 441).

Los poliésteres que contienen 50% de ácido mandélico se biodegradaron, mientras que aquellos que sólo contuvieron 20% ó menos del mismo ácido, resultaron inactivos al igual que todos los poliésteres de ácido glicólico que fueron probados.

### 3.7.9 Polímeros de block e injertados.

Algunos copolímeros injertados ó de block fueron preparados usando polietileno, poliestireno ó poli(tereftalato de etileno) como polímeros centrales, y poli( $\epsilon$ -caprolactona) como polímero biodegradable.

La tabla 16 muestra el régimen de crecimiento según la ASTM, en función de la composición de los polímeros injertados etileno-caprolactona. Los polímeros de injertación del estireno y caprolactona, dan buen crecimiento a concentraciones de caprolactona tan bajas como el 35%.

Se han ensayado diversas combinaciones, incluyendo la combinación de moléculas biodegradables con moléculas que no lo son. Los resultados, para copolímeros de block e injertación, indican que uniendo moléculas poliméricas biodegradables con moléculas que no lo son, no mejora la degradabilidad del componente inerte y que eventualmente éste último puede encapsular al componente activo, si está presente en gran proporción.

### 3.7.10 Otros polímeros de condensación.

Un estudio del efecto de la estructura polimérica en la sus-

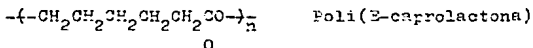
ceptibilidad a los hongos de poliuretanos, usando un cultivo mixto y el método del plato Petri, reveló que el poliéster enlazado a poliuretanos son, en general, mucho menos vulnerables al ataque por hongos.

Los poliuretanos hechos a partir de polipropilenglicoles, en un rango de peso molecular 1000-1300, fueron muy activos pero no tanto como el poliéster basado en uretanos.

### 3.7.11 Poli(E-caprolactona).

Debido a su facilidad de polimerización para dar pesos moleculares altos y de su aprovechamiento comercial, el poli(E-caprolactona) ha sido sujeto a numerosos estudios pertenecientes a su degradabilidad.

La síntesis de E-caprolactona y su conversión a polímeros de alto peso molecular está bien definida y está disponible en Union Carbide Corporation. La estructura es:



El polímero es muy cristalino, funde alrededor de los 50 °C y llega a descomponerse a monómero a una temperatura arriba de 250 °C. Es semejante en dureza al polietileno de mediana densidad (cerca de 350 MPa, módulo de dureza) y se le aparencia cerosa (Stannett, 1982, pp 259).

Usando el método cuantitativo de Petri y el microorganismo *Fu-llularia pullulans*, se observa una aguda dependencia del peso molecular inicial del polímero, en la pérdida de peso.

Así, después de 40 días de exposición del poli(E-caprolactona), se observó que una muestra de 1250 de peso molecular promedio, perdió 15 mg/cm<sup>2</sup>, una de 2000 perdió 5 mg/cm<sup>2</sup>, mientras que mi-

estras de 14700 y 27500 de peso molecular promedio, sólo perdió cerca de  $2 \text{ mg/cm}^2$ .

El peso molecular del polímero restante permaneció invariable después de 3 semanas de exposición.

También ha sido investigado los efectos debidos a la inhumación de barras moldeadas de PCL-700, un poli(E-caprolactona) comercial con un peso molecular promedio de 40000.

Las barras fueron enterradas en una mezcla a partes iguales de tierra de jardín, musgo y arena para construcción, por periodos de 12 meses. Las muestras fueron removidas periódicamente, con objeto de determinar las pérdidas de peso y medir la variación de otras propiedades. Los resultados aparecen en la tabla 17.

Aunque la pérdida de peso sólo fué del 16% después de 4 semanas por 4 periodos (4 meses en total) de inhumación, la última resistencia a la tensión decreció en 80% y la elongación al rompimiento lo hizo en un 99%.

En otro experimento se enterraron pequeños envases de 56 ml de PCL-700, por intervalos de un año. A causa de la gran relación superficie/volumen de éstos envases, comparada con la de las barras probadas, la pérdida de peso fué más rápida: en 2 meses 12%; en 4 meses, 29%; en 6 meses, 48%; en 12 meses, 95%.

En la mayoría de los estudios, también se realiza una observación al microscopio electrónico, para detectar el mínimo de los deterioros sufridos por las muestras sujetas a prueba (Cook, 1981, pp 159).

### 3.8 Efecto de la hidrosolubilidad en la biodegradación.

La biodegradabilidad de los polímeros solubles en agua, depende de su estructura molecular, de la presencia de enzimas específicas y en algunos casos de su peso molecular.

Tabla 17

## EFECTO DE LA INHUMACION EN POLI(E-CAPROLACTONA), PCL-700.

Tiempo, meses.	Resistencia a la tension, MPa.	Elongación a ruptura, %	Pérdida de peso, %
0	18±0.7	369±59	0
1.25	13±1.5	9±1.4	5
2.0	11±1.2	7±2	8
4.0	3.06±1.5	2.6±1.1	16
6.0	0.7	despreciable	25
12.0	despreciable	despreciable	42

Tabla 18

EFECTO DE LA INMERSION EN AGUA POR 9 MESES A 25°C EN LAS PROPI-  
DADES FISICAS DE ALCUNOS PLASTICOS.

Polímero	Ganancia en peso.	Rigidez	Dureza	E	RT
butirato de celulosa.	2.0	-18	-36	-10	-25
nylon 6	9.0	-38	-35	-19	-52
nylon 6.10	3.0	-49	-10	+43	-44
polimetilmetacrilato.	2.0	-8	-10	0	-16
poli carbonato	0.4	+5	+3	-4	-1
polioximetileno.	0.6	-14	+8	0	-10

E = elongación

RT = resistencia a la tensión

Experimentos llevados a cabo por Gesner, W.J. Clarke y R.J. Minor (1972). Los valores reportados muestran el % de cambio en los valores originales.

Una de las formas de medir la biodegradación de los polímeros hidrosolubles, es por medio de la demanda biológica de oxígeno, denominada prueba BOD.

Los polímeros sintéticos hidrosolubles que son resistentes a la biodegradación por la prueba BOD, son: poli(etilenglicol), polioxido de etileno, poli(ácido acrílico), poliacrilamida, entre otros.

Sin embargo, el poli(alcohol de vinilo) resultó biodegradado utilizando otras pruebas.

El polioxido de etileno es biodegradable a pesos moleculares abajo de 500.

Muchos de los derivados de celulosa que son hidrosolubles, resultaron ser biodegradables; entre ellos se incluyen: Klucel (un éter de celulosa), etil-2-hidroxietil celulosa, etilmetil celulosa, 2-hidroxietilcelulosa, 2-hidroxietil metil celulosa, 2-hidroxipropil metil celulosa, metil celulosa, sodio carboximetil celulosa, sodio carboximetil-2-hidroxietil celulosa y otros más.

### 3.9 Efecto de la humedad en la biodegradación.

La acción física del agua en los polímeros tiene menor impacto que el que tiene la acción química.

Los típicos cambios en las propiedades mecánicas de varios plásticos expuestos a altas concentraciones de humedad, se pueden observar en la tabla 18.

La estructura altamente cristalina del polioximetileno, exhibe una mayor resistencia a la humedad, que los derivados de la celulosa (Gesner, 1972, pp 160).

El máximo impacto en los diversos tipos de nylons, ocurre después de 3-6 meses de exposición a la humedad.

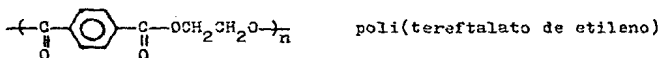
Tabla 19

EFFECTO DEL GROSOR DE LA PELICULA EN LA RAPIDEZ DE HIDROLISIS DEL PÓLI(TERÉFTALATO DE ETILENO).

Temperatura (°C)	Constantes de rapidez (dias <sup>-1</sup> x 10 <sup>-4</sup> )	
	10 <sup>-2</sup> in de grosor	5x10 <sup>-4</sup> in de grosor
90	0.69	1.29
99	1.83	3.53
130	26.50	39.10

Medición realizada por McMahon a una humedad relativa de 100%.

La tabla 19 indica la resistencia del poli(tereftalato de etileno) a la hidrólisis; además de la relación de rapidez de reacción con respecto al grosor de la película.



Las bacterias y los hongos atacan a la celulosa a humedades relativas arriba de 70%. Estos microorganismos secretan enzimas que hidrolizan enlaces glucosídicos a la forma de productos hidrosolubles; este proceso hidrolítico de recirculación es uno de los más importantes en la naturaleza (Reeves y Guthrie, 1974). Para prevenir la degradación, es necesario modificar la estructura de la celulosa ó controlar los microorganismos con bactericidas o fungicidas.

Para tales propósitos se utilizan los tiocarbonatos fenólicos y ciertos compuestos orgánicos con un contenido de cobre, estaño ó mercurio.

Las estructuras poliméricas resultan menos atractivas a los microorganismos, cuando han sido reticuladas, cianoetiladas ó acetiladas.

En términos generales, el efecto de la humedad en la degradación ambiental de plásticos es importante y se le considera en la mayoría de los experimentos llevados a cabo con el propósito de analizar la degradabilidad de los mismos (Lyons, 1972, pp 249).

### 3.10 Resumen de los aspectos más importantes en biodegradación.

La biodegradación de polímeros es estudiada utilizando a estos polímeros como fuentes de carbón y nitrógeno, necesarios para el crecimiento de los microorganismos.

Los hongos son más utilizados que las bacterias para los estudios de biodegradación.

El grado de degradación de las muestras poliméricas, se determina observando la evolución del cultivo (crecimiento) y de la muestra (deterioro).

Esta evolución implica el crecimiento de los microorganismos, además de su incremento numérico, en el cultivo (determinado por la masa y el número de ellos); además la producción de  $\text{CO}_2$ , el consumo de oxígeno, la formación de productos metabólicos y las diversas variaciones en las propiedades del polímero.

Las propiedades físicas de la muestra que pueden ser examinadas incluye: peso molecular, viscosidad de solución, resistencia a la tensión, distribución de peso molecular, pérdida de peso en las muestras sólidas y cambios morfológicos en la misma.

El procedimiento de la ASTM (American Society for Testing and Materials) para estudios de crecimiento de los microorganismos en superficies sólidas de plásticos, implica la inoculación de estas muestras con esporas en suspensión y una posterior incubación en cámaras húmedas de temperatura constante, por periodos de una o varias semanas. El régimen de crecimiento está representado en una escala de 1 a 4.

Para ensayos cuantitativos de biodegradación, las películas poliméricas se distribuyen en platos de vidrio estériles, seguida de una inoculación y posterior periodo de incubación; al final el polímero remanente es extraído con disolventes orgánicos a-



propiedades para su análisis, generalmente por cromatografía. Para degradación con enzimas purificadas, las muestras poliméricas, pulverizadas o en película, son incubadas con una solución enzimática amortiguada y a temperatura constante. Al final del periodo de incubación, el sobrante sólido del polímero es separado de la solución por filtración. A continuación se llevan a cabo análisis tanto del sobrante sólido como de la solución filtrada.

La degradación por microorganismos puede ser el resultado de reacciones multifásicas, catalizadas por enzimas y por reacciones que no involucran catalizadores enzimáticos. Estas reacciones son extremadamente complejas y la interpretación cuantitativa y cualitativa de la información resultante, es con frecuencia difícil.

Sin embargo, los microorganismos frecuentemente utilizan amplios rangos de nutrientes, provenientes de diversas estructuras plásticas, con lo cual se origina el proceso biodegradativo.

Las degradaciones a través de enzimas purificadas, son comparativamente más simples y oportunas para un mejor tratamiento cuantitativo de datos, a pesar del alto grado de especificidad del sustrato, generalmente asociado a enzimas, que dificulta un tanto la degradación.

Las macromoléculas naturales normalmente se degradan en sistemas biológicos por hidrólisis, seguida de una oxidación. Las enzimas hidrolíticas tales como la quimotripsina, tripsina, papaina, elastasa y subtilisina, se utilizan comúnmente en estudios de degradación de polímeros in vitro.

Resultado de múltiples experimentos en cientos de hongos (en sentido estricto, microhongos) que se han aislado de materia-

les mohosos, sólo 6 especies han sido seleccionadas por la ASTM para proveer la inoculación utilizada en las pruebas de vulnerabilidad de los plásticos. Estas especies son: *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus versicolor*, *Penicillium funiculosum*, *Trichoderma* sp, *Pullularia pullulans*. Los polímeros sintéticos que normalmente se biodegradan, contienen enlaces hidrolizables en su estructura. Así por ejemplo, los enlaces amida, enamina, éster, urea y uretano son susceptibles a la biodegradación y a las enzimas hidrolíticas.

El efecto de la estereoquímica en la biodegradación de polímeros es importante. Por ejemplo, los éster-ureas monoméricos y poliméricos que se sintetizaron a partir de D-, L- y D,L-fenilalaninas y que fueron sujetas a la degradación catalizada por enzimas, el isómero puro L fué degradado mucho más rápido que los D,L-isómeros.

El carácter hidrofílico o hidrofóbico de los polímeros sintéticos, afecta de manera significativa la biodegradabilidad de los mismos, principalmente cuando las reacciones, catalizadas por enzimas, ocurren en un medio acuoso.

Un polímero que contiene segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos, tiene una probabilidad más alta de ser biodegradable, que aquellos polímeros que contienen sólo estructuras hidrofóbicas o estructuras hidrofílicas.

En la degradación de un polímero sintético, catalizada por enzimas, la cadena polimérica puede convertirse en una estructura bastante flexible, lo que origina la adaptación de los centros activos de la enzima. Esto resulta muy conveniente, dado que, mientras los poliésteres alifáticos flexibles, son rápidamente degradados por sistemas biológicos, el

poli(tereftalato de etileno), una estructura rígida aromática, se considera bioinerte.

La morfología es otro factor importante en la biodegradación de polímeros sintéticos.

Una de las principales diferencias entre proteínas y polímeros sintéticos, es que las proteínas no tienen unidades repetidas equivalentes a lo largo de las cadenas polipeptídicas. Esta irregularidad ocasiona que las cadenas proteínicas sean menos susceptibles a cristalizar, lo cual contribuye definitivamente a la fácil biodegradación de las proteínas.

Los polímeros sintéticos por el contrario, generalmente tienen unidades repetidas cortas. Esta regularidad promueve la cristalización, originando que los grupos hidrolizables sean inaccesibles a las enzimas.

El efecto de la morfología en la degradación enzimática y microbiológica, ha sido estudiado en muchas formulaciones plásticas, entre ellas el poli(E-caprolactona), un conocido polímero biodegradable con numerosas aplicaciones potenciales. Observaciones en microscopio electrónico, han demostrado que la degradación de películas de policaprolactona (parcialmente cristalina), a través de hongos filamentosos, procede selectivamente dado que la región amorfa se degrada antes que la región cristalina.

Los microorganismos producen las enzimas extracelulares responsables de la biodegradación de las áreas amorfas.

Esta selectividad es atribuida al arreglo desordenado de las regiones amorfas, lo cual permite la penetración de las enzimas dentro del polímero.

El tamaño, forma y número de cristales tienen un efecto pronunciado en la movilidad de la cadena polimérica, especial-

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

mente en las regiones amorfas; esto en su momento, controla la rapidéz de degradación.

La reticulación, la cual limita la movilidad de las cadenas moleculares así como el acceso de las enzimas al polímero, afecta considerablemente la biodegradación de los materiales plásticos.

El peso molecular y el grado de cristalinidad de un polímero, son determinantes en su biodegradabilidad; el factor dominante dependerá de los microorganismos utilizados en la prueba.

#### 4. DEGRADACION TERMICA.

##### 4.1 Definición y características.

Como la expresión lo sugiere, la degradación térmica es aquella que se origina por efectos térmicos y se le puede clasificar en dos grupos:

- 1) Depolimerización o reacciones con ruptura de cadena.
- 2) Reacciones de sustitución o sin ruptura de cadena.

Las reacciones de depolimerización están caracterizadas por la ruptura de la cadena principal, de ahí que en cualquier etapa intermedia de la reacción, los productos son similares al material original en el sentido de que las unidades monoméricas son aún distinguibles en las cadenas.

Nuevos tipos de grupos terminales pueden aparecer o no, dependiendo de la naturaleza del proceso de ruptura. Los productos finales serán monómeros o muy afines a éstos.

Por otro lado, la principal característica de las reacciones de sustitución es que los sustituyentes unidos a la cadena polimérica principal son modificados o eliminados (parcial o totalmente). Así, la naturaleza química de la unidad de repetición en la estructura molecular es cambiada. Si surgen productos volátiles, serán químicamente diferentes al monómero (Brenner, 1971, pp 92).

Es importante notar, que la estructura química de la unidad de repetición juega un papel fundamental en la estabilidad o en la degradación térmica de un polímero.

Se ha demostrado por ejemplo, que la sustitución por flúor y la introducción de estructuras anilladas dentro de la cadena principal, le confieren estabilidad térmica al polímero.

## 4.2 Depolimerización.

Una gran variedad de polímeros de adición depolimerizan térmicamente, dentro del significado que implica el término.

Sin embargo, cuando estas reacciones fueron estudiadas con detalle, se observó un comportamiento muy diferente.

El poli(metacrilato de metilo) representa un extremo con una conversión casi cuantitativa a monómero, y una tendencia a conservar el peso molecular en su valor original, habiendo sólo una pequeña pérdida por concepto de volatilización.

El polietileno representa el otro extremo, dado que origina fragmentos olefinicos de cadena larga y pocos monómeros, mientras que el peso molecular decrece rápidamente y existe una mínima volatilización.

Estos dos extremos y todos los comportamientos intermedios, actualmente son descritos en términos de una reacción en cadena de radicales libres. Esta reacción comprende las siguientes etapas:

- a) Iniciación, que es la ruptura de la cadena para formar radicales; puede ocurrir en cadenas terminales, en impurezas contenidas en la estructura o aleatoriamente a lo largo de la cadena.
- b) Depropagación, proceso en el cual se produce el monómero; es el reverso exacto de la propagación en la reacción de polimerización.
- c) Transferencia, reacciones en las que los radicales de cadena larga, atacan a otras cadenas (intermolecular) o a si mismas (intramolecular).
- d) Terminación, reacción en la cual los radicales son destruidos.

Tabla 20

DEPOLIMERIZACION: RESULTADOS EXPERIMENTALES

P	Rendimiento a monómero, %	Características de rapidéz.	Rapidéz a 350°C % V/m
1	42	máx. a 40%	0.24
2	52	máx. a 20-25%	0.90
3	70	máx. a 20-25%	0.27
4	42	máx. a 20-30%	0.14
5	100	máx. a 20-25%	230
6	0(6% de productos volátiles a 20°C)	continuamente decreciendo.	0.45
7	100	continuamente decreciendo.	5.5
8	mínimo(CO <sub>2</sub> y metanol volátiles a 20°C).	máx. a 20%	10
9	despreciable(3% de volátiles a 20°C).	máx. a 20%	0.004
10	despreciable(3% de volátiles a 20°C).	continuamente decreciendo.	0.008
11	2(14% de volátiles a 20°C).	continuamente decreciendo.	0.069
12	0(7% de volátiles a 20°C, benceno y tolueno principalmente)	máx. a 20-30%	0.006
13	32	continuamente decreciendo.	2.4
14	1.5	máx. a 15-25%	0.6
15	12	indeterminado	indeterminado
16	19	indeterminado	indeterminado
17	21	indeterminado	indeterminado
18	100	continuamente d.	0.00000?
19	0(decoloración)	continuamente d.	0.046
20	28	máx. a 20-25%	0.044
21	0(decoloración)	indeterminado	indeterminado
22	74	continuamente d.	2.4
23	0(3.6% de xileno volátil a 20°C).	máx. a 40-50%	0.00?
24	3.9(9.7% de volátiles a 20°C).	máx. a 10-15%	indeterminado
25	13% de volátiles a 20°C.	continuamente decreciendo.	indeterminado
26	20% de volátiles a 20°C.	máx. a 10-15%	indeterminado

Donde:

P=polímero

1=poliestireno

2=poli(m-metilestireno)

3=poli( $\alpha$ -deuteroestireno)

4=poli( $\beta$ -deuteroestireno)

5=poli( $\gamma$ -metilestireno)

6=polivinilciclohexano

7=poli(metacrilato de metilo)

8=poli(acrilato de metilo)

9=polimetileno

10=polietileno

11=polipropileno

12=polibencilo

13=poliisobutileno

14=polibutadieno

15=poliisopreno sintético

16=poliisopreno trans

17=poliisopreno cis

18=politetrafluoroetileno

19=politrifluoroetileno

20=policlorotrifluoroetileno

21=poli(fluoruro de vinilo)

22=poli( $\alpha, \beta, \beta$ -trifluoroestireno)

23=polixilileno

24=poli(óxido de etileno)

25=poli(óxido de propileno) atáctico

26=poli(óxido de propileno) isotáctico

V/m=volutilización/minuto



En general, la importancia de la depropagación y de la transferencia depende principalmente de dos factores: la reactividad del radical degradante del polímero y la disponibilidad de átomos reactivos (usualmente átomos de hidrógeno) en la estructura polimérica. Ambos factores son claras funciones de la estructura molecular del plástico.

Las características de la depolimerización de una variedad de polímeros, han sido investigadas por Wall, Madorsky y colaboradores y han encontrado correlaciones cualitativas interesantes entre la estructura polimérica y la naturaleza de las reacciones de depolimerización. Un resumen de sus experimentos se puede observar en la tabla 20 (Grassie, 1970, pp 108).

#### 4.2.1 Polímeros susceptibles a la depolimerización.

El poli(metacrilato de metilo), es uno de los pocos polímeros (homopolímero, para ser más preciso) que tiene un rendimiento cuantitativo a monómero por efecto de calor.

El comportamiento de este homopolímero proporciona un excelente ejemplo de la manera en que un mecanismo de reacción puede ser reflejado en los cambios que ocurren en el peso molecular. Aunque las reacciones de iniciación ocurren en las cadenas terminales, no todas son igualmente vulnerables.

Las estructuras insaturadas, son frecuentemente fuentes de inestabilidad en los polímeros.

Es importante notar que los experimentos para estudiar el comportamiento de la degradación, son realizados a temperaturas arriba de 200 °C, a las cuales el polímero es líquido y los productos volátiles pueden escapar libremente.

Abajo de 160 °C, pueden presentarse reacciones contrarias a las esperadas y su interpretación muy problemática.

Poli( $\alpha$ -metilenoestireno).- al igual que el poli(metacrilato de metilo), este compuesto es derivado del monómero 1,1-disustituido y también depolimeriza casi cuantitativamente para dar un monómero puro.

Sin embargo, existen varias diferencias sustanciales en las características de su descomposición térmica. Las reacciones de iniciación, por ejemplo, la depolimerización de la cadena del poli( $\alpha$ -metilestireno) se realiza al azar, contrariamente a los metacrilatos, en donde la iniciación se realiza en las cadenas terminales.

Por otro lado, la principal diferencia entre las reacciones realizadas en estado sólido y en solución, es que en este último se observa una mayor depolimerización.

Poliestireno.- los productos volátiles de la degradación térmica del poliestireno, son monómeros en aproximadamente 42% de rendimiento, con cantidades decrecientes en dímeros, trímeros, tetrameros y pentámeros.

Han sido propuestas dos teorías para explicar la ruptura de cadena en el poliestireno: transferencia intramolecular y enlaces débiles.

Actuales investigaciones, apoyan fuertemente la teoría de los enlaces débiles, la cual sugiere que la escisión se realiza en cada uno de los enlaces "débiles", distribuidos aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica.

Se ha observado una leve ozonización, seguida por la escisión del ozónido (estructura intermedia en la ozonólisis; tiene el efecto de reducir el peso molecular del poliestireno a un orden de magnitud equivalente al que tiene la degradación térmica.

Polietileno y polipropileno.- el polietileno es térmicamente estable cerca de los 290 °C. Arriba de esta temperatura, ocurre un decremento en el peso molecular, además de una ligera volatilización. Arriba de los 360 °C, la volatilización es intensa.

El peso molecular del polipropileno decrece de una manera muy parecida a como lo hace el polietileno, pero sin la producción de materia volátil, en un rango de temperatura de 230-300 °C.

Polimetacrilonitrilo.- el proceso mas importante de degradación que ocurre en este polímero, es su coloración. Esta no es una reacción de depolimerización.

Sin embargo, este polímero sufre dos reacciones de depolimerización: depolimerización por radicales y descomposición de cetenimina.

La depolimerización por radicales ocurre rápidamente, ya que la estructura de la unidad monomérica es similar a la del metil metacrilato.

Politetrafluoroetileno.- como se observa en la tabla 20, este polímero da rendimientos cuantitativos a monómero durante su degradación térmica. Esto se debe a que las reacciones de transferencia necesarias para producir fragmentos largos de cadena, serían extremadamente difíciles (a causa de la extrema inercia de los enlaces C-F).

Poli(tereftalato de etileno).- la degradación térmica de este polímero no es importante desde el punto de vista comercial, aunque si la tiene en otros procesos industriales.

Los productos de la degradación, son principalmente dióxido de carbono, acetaldehído y ácido tereftálico.

La siguiente tabla, nos proporciona información de las temperaturas que se manejan en la depolimerización de algunos polímeros importantes.

Tabla 21

DEPOLIMERIZACIÓN TÉRMICA DE ALGUNOS POLÍMEROS IMPORTANTES

Polímero	$T_m$ , °C	Máx. rendimiento a monómero, %
polietileno lineal	400	0.03
polipropileno	300	0.17
poliestireno	230-300	41
politetrafluoroetileno	680	95
poli(metacrilato de metilo)	220	98

$T_m$  = temperatura máxima a la cual la rapidez de polimerización es igual a la rapidez de depolimerización.

Tabla 22

SENSIBILIDAD AL OMOÑO DE ALGUNOS POLÍMEROS IMPORTANTES

Polímero	Constante de rapidez (L/mol·s)
polibutadieno	60000
policarbonato	3
poliestireno	0.3
polipropileno	0.08
polipropileno en polvo	0.02
polietileno	0.05

Poliamidas.- como en el poli(tereftalato de etileno), la razón básica por el interés en la degradación térmica de las poliamidas, es la mínima degradación que ocurre a temperaturas de moldeo. A mayores temperaturas, las poliamidas se degradan; los productos de esta reacción térmica son agua y dióxido de carbono.

#### 4.3 Reacciones de sustitución.

Las reacciones de depolimerización se definen así mismas como el rompimiento progresivo de la cadena principal. De ahí que en los polímeros de adición, entre otros, la estructura principal usualmente está constituida por enlaces C-C, por lo que puede ser utilizado un mecanismo simple.

Los sustituyentes pueden modificar estas reacciones profundamente, pero permanecen las características esenciales en la ruptura de la cadena principal.

Las reacciones de sustitución dependen predominantemente de la naturaleza química de los sustituyentes en la cadena polimérica principal.

Estas reacciones ocurrirán en cualquier sistema dado, sólo si ellas pueden ser iniciadas a temperaturas más bajas que aquellas a las cuales los enlaces de la cadena principal son rotos.

Así, las reacciones de sustitución se realizan a temperaturas relativamente bajas. La depolimerización térmica rara vez tienen lugar abajo de 200 °C; las reacciones de sustitución, si es que se llevan a cabo, son muy rápidas a esta temperatura.

Finalmente, es importante notar que los procesos de oxidación térmica, son acelerados por trazas de metales de transición, dado que inducen a la descomposición de hidroperóxidos.

## 5. DEGRADACION POR OZONO.

El ozono reacciona rápidamente a temperatura ambiente con muchos polímeros insaturados y algo menos con polímeros saturados. Las reacciones están limitadas a capas superficiales con un grosor de 10-50 nm, donde los carbonilos e hidroperóxidos pueden entonces iniciar procesos de degradación térmica y de fotodegradación.

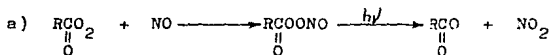
El ozono puede servir también como una fuente de oxígeno y aunque tiene poco efecto en los plásticos, puede causar un rompimiento rápido y severo en muchos tipos de caucho desprotegidos.

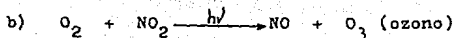
El ozono no captó la atención antes de 1950, debido a que las concentraciones normales en el exterior durante aquellos días rara vez excedía de 10 pphm (partes por cien millones). Como consecuencia, era una molestia menor antes del auge del automóvil.

El ozono se origina naturalmente en la estratósfera, pero en nuestros días también se forma en las regiones contaminadas, como en los Angeles, donde hay concentraciones tan altas como 50 o 100 pphm.

En un estudio se observó que mezclas de hidrocarburos volátiles y dióxido de nitrógeno producen ozono. Las reacciones en el smog empiezan cuando el óxido nítrico proveniente del escape de automóviles, se combina con radicales peroxiacil en atmósferas contaminadas (Haagen, 1973, pp 2086).

Las reacciones que describen al proceso anterior, son las siguientes:





El radical peroxiacil está representado por:  $\begin{matrix} RCO \\ | \\ O_2 \\ | \\ O \end{matrix}$

Estos radicales, normalmente son derivados de las reacciones de oxígeno con olefinas en el aire.

El ozono genera rupturas en hidrocarburos de caucho vulcanizado con vinileno insaturado.

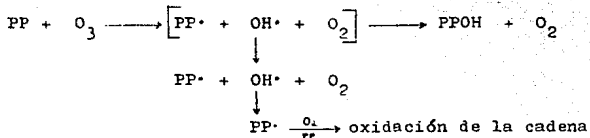
El caucho estireno-butadieno, es susceptible al ataque del ozono; el caucho butílico es medianamente susceptible, mientras que el policloropreno se muestra resistente al ataque por ozono.

La tabla 22 proporciona información acerca de la susceptibilidad al ataque por ozono de algunos polímeros importantes. Los análisis de superficie de los productos de oxidación por espectroscopía electrónica, han confirmado que en el estado sólido, la oxidación del polietileno por ozono es apreciablemente más baja que para el poliestireno.

Una prolongada exposición a bajos niveles atmosféricos de  $O_3$ , esto es de 0-10 pphm, puede tener importantes efectos durante el almacenamiento en muchos polímeros. Principalmente se verían afectadas la estabilidad térmica y la fotoestabilidad. Por ejemplo, la exposición del poliestireno al ozono, produce especies oxídicas y cetónicas, ácido carboxílico y radicales libres peroxilo.

La espectroscopía infrarroja de superficie, muestra que la mayor parte del proceso de oxidación, se realiza en las capas superficiales. Los radicales peroxilo también son detectados cuando el polietileno, polipropileno y el policarbonato son expuestos al ozono.

El ataque de ozono al polipropileno, conduce a un eficiente escape de radicales libres, debido a la intervención del radical móvil OH, de acuerdo a la secuencia:



PP = polipropileno

El ozono también ataca a los productos de oxidación, especialmente a las especies peroxídicas. Estudios cromatográficos sugieren que el ataque por ozono, está limitado a la región amorfa de las poliolefinas semicristalinas (Murray, 1972, pp 233).



## 6. DEGRADACION MECANICA.

Una reducción en el peso molecular ocurre frecuentemente cuando los polímeros están sujetos a la acción de fuerzas mecánicas.

En soluciones poliméricas por ejemplo, se ha observado que la degradación de este tipo puede ser causada por vibración, molienda, agitación de alta velocidad, flujo turbulento o durante la condensación.

Cuando el flujo turbulento causa la degradación mecánica, ésta puede medirse por la disminución de la viscosidad de la solución, pero es necesario ser cuidadoso en la interpretación de los resultados experimentales observados, ya que en algunas ocasiones los cambios de viscosidad pueden ser el resultado de la dispersión de agregados moleculares. Tal es el caso del efecto tixotrópico que usualmente es reversible, en contraste con la degradación, en la cual ocurren rompimientos permanentes de la cadena principal.

Estos efectos ilustran el extremo cuidado que se debe tener, cuando las soluciones poliméricas se manipulan, especialmente en cuantificaciones de tipo molecular (Vershmina, 1977, pp 382).

En polímeros sólidos se ha observado un rompimiento similar en la estructura molecular durante la molienda del polímero. Es difícil cuantificar exactamente estas reacciones; sin embargo trabajos a bajas temperaturas y a menores velocidades de corte, muchos investigadores han eliminado estas posibilidades de interpretación errónea.

La intervención directa del oxígeno en la degradación térmica no es necesaria, aunque podría ser vital en procesos realizados a temperaturas elevadas.

Buecha, de acuerdo con su teoría de corte, indica que en una cadena complicada la resistencia a la tensión alcanza un máximo en el centro de dicha cadena; por lo tanto el corte no es al azar.

Existe una estrecha relación entre la formación de radicales y la ruptura de la cadena, según Johnson y Price.

Otros investigadores encontraron que la dependencia de la temperatura en la rapidéz de degradación, proporciona importantes evidencias de la naturaleza de este proceso degradativo (Fike, 1977, pp 229).

La espectroscopía por resonancia ha demostrado gráficamente que el estiramiento, la trituración, la molienda y cualquier tipo de esfuerzo mecánico aplicado a polímeros, produce radicales libres como resultado de la fractura en la cadena principal, incluso en ausencia de oxígeno.

A temperatura baja, los radicales provenientes de la ruptura de la cadena principal son detectados claramente; bajo calentamiento, el ataque al polímero conduce además a reacciones de ruptura a través de la transposición de los radicales.

En presencia de oxígeno, ocurre una conversión cuantitativa de macroalquilo a radicales peroxilo. Así, el trabajo mecánico genera primero a los radicales y luego una oxidación.

Los efectos combinados de torsión, tiempo y temperatura, en un proceso de degradación mecánica, repercuten sustancialmente en la subsecuente estabilidad térmica y fotoestabilidad de muchos polímeros tales como el PVC, polietileno de baja densidad, poliestireno de alto impacto, etc.

En algunos casos es difícil separar los efectos degradativos del calor y del trabajo mecánico.

Estudios de cromatografía en la degradación del polietileno

de baja y alta densidad, bajo condiciones de alto esfuerzo cortante, indican que muchos de los cambios en la distribución del peso molecular y en la ramificación de la cadena, resultan de una degradación térmica o termooxidativa.

Por el contrario, la orientación del polipropileno sólido bajo condiciones de alto esfuerzo cortante, esto es, altas velocidades de estiramiento y bajas temperaturas, produce oxidación directamente como un resultado del proceso de corte. También la estabilidad a la luz ultravioleta que normalmente posee el polímero, es marcadamente reducida por orientación, otra vez bajo condiciones de alto esfuerzo cortante (Ceresa, 1979, pp 101).

## 7. DEGRADACION ULTRASONICA.

Es una propiedad general de los polímeros en solución que ocurre una disminución del peso molecular, cuando tales polímeros se someten a la influencia de radiación ultrasónica.

Entre polímeros naturales, ésto puede ser un efecto tixotrópico (disminución temporal de la viscosidad de la solución) del tipo que ocurre en ocasiones, cuando el polímero en solución está sujeto a esfuerzos mecánicos. Sin embargo en polímeros sintéticos es usualmente un efecto permanente y es debido a la ruptura de la cadena.

La degradación ultrasónica es muy similar en sus propiedades generales a la degradación mecánica; de hecho puede considerarse como un caso especial de este tipo de degradación. Las fuerzas mecánicas son aplicadas a las moléculas poliméricas, como resultado de una intensa vibración y colapso de las cavidades que existen en soluciones sujetas a irradiación ultrasónica (Brett, 1981, pp 441).

Hay dos razones principales por las que la degradación ultrasónica de polímeros ha recibido más atención que otros tipos de degradación mecánica de polímeros en solución:

Primero, la relación entre las fuerzas mecánicas y el rompimiento químico es más evidente.

Segundo, es más factible un tratamiento cuantitativo, en el sentido que la intensidad y frecuencia de la radiación pueden ser medidos fácilmente.

Como en otras formas de degradación mecánica, la ruptura molecular ocurre primordialmente en los radicales.

Berlin y Eltsefon han encontrado que resulta más conveniente y es más significativo, expresar el alcance de la reacción en términos de la energía acústica de entrada, que con el tiempo, como

usualmente se hace. Ellos midieron la energía acústica en términos de un factor  $q$ , el cual está dado por:  $q = ISt/vc$

donde  $I$  = intensidad de la vibración ultrasónica en watts/cm<sup>2</sup>

$S$  = área del fondo del recipiente.

$t$  = tiempo de exposición.

$v$  = volumen del material.

$c$  = concentración del material.

Así,  $q$  es una medida de la cantidad de energía por unidad de masa, a la cual ha sido expuesto el polímero (Berlin, 1970, pp 247).

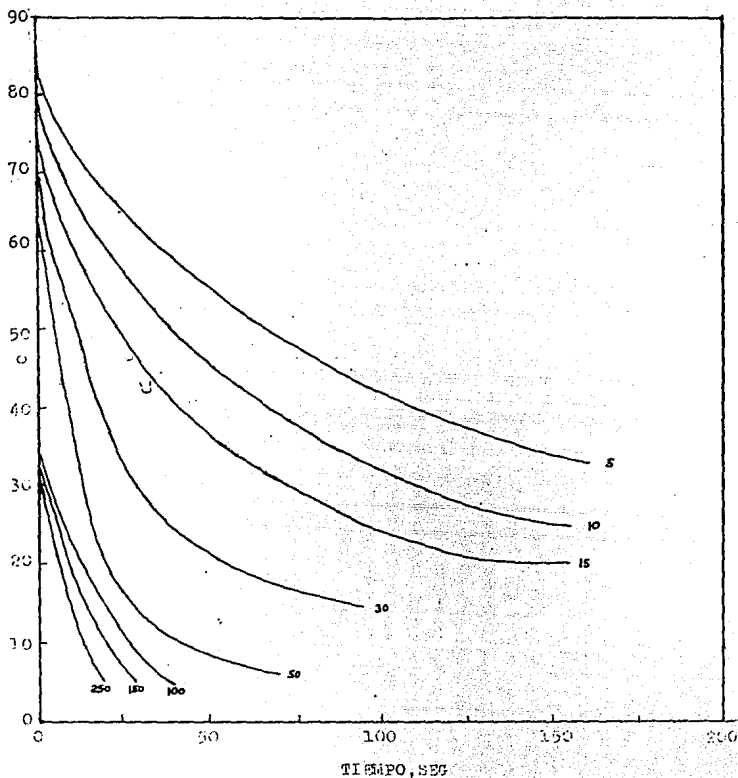
La figura 8 ilustra los cambios en la longitud de la cadena con el tiempo, durante la degradación del poliestireno por radiación ultrasónica a varias intensidades.

Si los mismos datos fueron graficados en términos de  $q$ , se observaría claramente que en el rango de intensidades de 5 a 30 watts/cm<sup>2</sup>, ocurren cantidades de degradación iguales, para igual gasto de energía. Más allá de 30 watts/cm<sup>2</sup>, la ruptura de la cadena polimérica es más eficiente.

Existen evidencias de que las grandes moléculas son mucho más susceptibles a la degradación ultrasónica, que las moléculas pequeñas.

Actualmente han surgido algunas teorías importantes que tratan de explicar totalmente el proceso de la degradación ultrasónica; en ellas hay puntos de coincidencia y de divergencia, sin embargo el principal aspecto es el hecho de que la radiación ultrasónica juega un papel importante dentro de los diversos tipos de degradación que pueden sufrir los polímeros (Gooberman, 1980, pp 35).

Figura 8



Cambios en la longitud de la cadena con el tiempo, durante la degradación ultrasónica del poliestireno, por radiaciones ultrasónicas de varias intensidades, medidas en watts/cm<sup>2</sup>.

## 8. DEGRADACION POR RADIACION DE ALTA ENERGIA.

Los efectos de los diversos tipos de radiación de alta energía en polímeros, ya han sido estudiados con cierto detalle, los más frecuentes se refieren a los causados por rayos x, rayos gama, electrones y neutrones.

Aunque los rayos x y los rayos gama son similares a la radiación visible y ultravioleta, la energía asociada a aquellos es mucho más alta.

Las radiaciones de alta energía son absorbidas por las estructuras moleculares, de una manera mucho menos selectiva que cuando se trata de radiaciones ultravioletas.

El primer efecto de la interacción de la materia con radiación de alta energía, es el desplazamiento de electrones para producir radicales ionizados.

Las evidencias de este y otros efectos que sufren los polímeros a consecuencia de la radiación de alta energía, se pueden observar en los procesos degradativos y de reticulado que se llevan a cabo en tales polímeros; en la tabla 23 se proporciona información al respecto.

Los plásticos derivados de monómeros monosustituidos y del etileno, tienden a reticularse por efectos de la radiación de alta energía, mientras que los plásticos derivados de monómeros 1,1-disustituidos, tienden a sufrir ruptura de la cadena. Estas tendencias son estrictamente comparables con los efectos de la radiación visible y ultravioleta.

Los polímeros degradados son aquellos que también dan altos rendimientos de monómero en la degradación térmica y cuyos monómeros tienen bajos calores de polimerización (Bovey, 1983, vol. 1).

Tanto en los polímeros que sufren ruptura, por ejemplo el poli(metacrilato de metilo), como entre los que reticulan, por e-

jemplo el poliacrilonitrilo, el hidrógeno queda como producto volátil.

Además de los cambios en el peso molecular y de la producción de materiales volátiles, el desarrollo de color es la tercera manifestación de los cambios químicos que ocurren en los polímeros bajo la influencia de la radiación de alta energía.

Esto se debe a que existe un desarrollo de estructuras de doble enlace conjugadas. El color puede ser el resultado de una alta concentración de radicales, los cuales pueden ser atrapados en el polímero rígido.

La cantidad de radiación necesaria para originar estos cambios químicos, varía ampliamente de polímero a polímero: depende marcadamente de la estructura química.

En particular, se ha encontrado que los polímeros que incorporan grupos fenilos, ya sea en la cadena principal (como en los polímeros fenólicos) o en grupos laterales (como en el poliestireno), son especialmente resistentes a la radiación de alta energía. Al parecer estos grupos pueden actuar como "sumideros" en los que la energía puede ser disipada antes de que ocurra la ruptura de la cadena.

Los aditivos protectores más efectivos, son los compuestos aromáticos condensados o antioxidantes que sirven para minimizar los efectos de la radiación de alta energía (Bovey, 1983, pp 209).

Los efectos de la radiación ionizada son muy heterogéneos y se pueden observar en el deterioro de los componentes en una central nucleoelectrónica, en la esterilización de suministros médicos, en la reticulación controlada o en el inicio de la polimerización por injertos.

La interacción de la radiación de alta energía con polímeros,



Tabla 23

RETICULACION Y DEGRADACION EN POLIMEROS POR EFECTOS DE R.A.E.	
Polímeros reticulados	Polímeros degradados
polimetileno (polietileno)	poliisobutileno
polipropileno	poli( $\alpha$ -metilestireno)
poliestireno	polimetacrilatos
poliacrilatos	polimetacrilosidos
poliacrilamida	poli(cloruro de vinilideno)
poli(cloruro de vinilo)	celulosa
poliamidas	derivados de celulosa
poliésteres	politetrafluoroetileno
polivinilpirrolidona	policlorotrifluoroetileno
cauchos y polisiloxanos	
poli(alcohol de vinilo)	R.A.E. = radiación de alta energía.
poliacroleína	

Tabla 24

DATOS EXPERIMENTALES EN LA DEGRADACION DE POLIMEROS POR R.A.E.					
Polímero	G <sub>0</sub>	L <sub>pc</sub>	Elongación a R.		Dosis, kGy/h
			%	dosis, kGy	
poliestireno	1	5	50	530	0.15
			86	25	3.6
			107	25	3.6x10 <sup>6</sup>
polietileno de a.d.	11	1.9	50	25	0.15
polietileno de b.d.			50	150	0.15
			77	25	3.6
			100	25	3.6x10 <sup>6</sup>
PVC	39	15			
polipropileno	45	9	50	10	0.15
poli(étnido de etileno)	175	36			

G<sub>0</sub> = n.º. de moléculas de O<sub>2</sub> consumidas por 100 eV de radiación absorbida.

a.d.=alta densidad

b.d.=baja densidad

L<sub>pc</sub> = longitud promedio de la cadena.

R. = ruptura

10 kGy = 1 Mrad

conduce a una cascada de procesos físicos y fisicoquímicos muy rápidos, que culminan en la generación de radicales libres.

La sensibilidad del polímero a la radiación varía demasiado; por ejemplo, los polímeros aromáticos son relativamente resistentes a la radiación  $\gamma$ .

Los polímeros alifáticos son dañados fuertemente como resultado de la post-irradiación, durante la oxidación térmica. Observar la tabla 24.

La radiación en el polietileno, produce radicales que pueden isomerizar, causar ruptura de la cadena o reaccionar rápidamente con el oxígeno.

Debido a que los efectos de radiación ocurren un tanto al azar a través del polímero, los radicales se pueden formar ya sea en regiones cristalinas o en regiones amorfas en las que exista oxígeno disponible.

Los radicales carbonílicos en la región cristalina, pueden tener prolongados tiempos de vida y lentamente emigrar a la región amorfa, donde eventualmente se formarán cadenas oxidativas, después de varias semanas o meses de la radiación (Chapiro, 1962, vol. 15).

Un resultado inmediato de la irradiación del polietileno, es la fragilización y la generación de productos de oxidación. En un subsecuente almacenaje de artículos de polietileno irradiados, el inicio de la oxidación puede destruir las propiedades mecánicas útiles del artículo.

El deterioro por almacenaje, fué atribuido a la estabilidad de los radicales libres, esto es, los radicales alquilo atrapados en las regiones cristalinas, reinician lentamente la oxidación de las cadenas.

Sin embargo, evidencias recientes sugieren la iniciación del proceso por grupos hidroperóxidos inestables, idénticos a aquellos que originaron una fotooxidación.

La radiación de alta energía origina la reticulación y ramificación de muchos polímeros, aunque estos procesos se ven complicados por la interferencia de los efectos del oxígeno (Chapiro, 1962, pp 311).

## 9. SINTESIS DE LA DEGRADACION AMBIENTAL.

Al definir degradación ambiental se debe considerar necesariamente, que se trata de una degradación compleja, la cual se realiza por efectos de otros tipos de degradación relativamente más simples.

Determinar cuantitativa y cualitativamente cada uno de los procesos que intervienen en la degradación ambiental de plásticos, así como su mecanismo, resulta bastante difícil por el número y naturaleza de las variables que interactúan para producir el fenómeno.

Así entonces, medir los efectos combinados que producen las radiaciones (visibles, uv, y de alta energía), el calor, el oxígeno, la humedad, los microorganismos, los esfuerzos mecánicos, el ultrasonido, etcétera, sobre el material plástico resulta muy complicado.

Sin embargo, es un hecho que en los plásticos desprotegidos principalmente, estos factores inciden de manera directa o indirecta, produciendo una degradación ambiental cuyo alcance dependerá, entre otros aspectos, de las condiciones del proceso y de la naturaleza del material plástico.

Es conveniente aclarar que la expresión plásticos desprotegidos, se refiere a los plásticos que no contienen en su estructura algún aditivo o aditivos que estabilicen su estructura, esto es, que inhiba lo más posible las acciones de los factores ambientales, disminuyendo o incluso eliminando una posible degradación.

Por el contrario, cuando es conveniente o necesario inducir una degradación ambiental, es posible agregar antes, durante o después de su manufactura, alguna formulación que no sólo

puede acelerar la degradación sino que además le confiere al plástico otras propiedades, como es el caso particular de los plastificantes.

A pesar de que resulta difícil medir en su exacta dimensión cada uno de los factores inherentes a la degradación ambiental es posible realizar estudios y mediciones muy confiables, ya que actualmente se cuenta con recursos en cantidad y niveles muy elevados, que permiten incluso utilizar modelos matemáticos extremadamente complejos a través de ordenadores de alta resolución. En este sentido, es necesario subrayar la importancia de la informática en las investigaciones que se realizan en este campo.

Precisar con detalle cada una de las técnicas, métodos y alternativas para determinar la magnitud y naturaleza exacta de todos los elementos que conforman la degradación ambiental, rebasaría los objetivos de esta obra.

Es importante recordar que el fenómeno de la degradación ambiental afecta, en mayor o menor proporción, a todos los materiales conocidos por el hombre; los plásticos no son la excepción, e incluso se promueva en algunos casos que así lo requieran.

Este hecho origina profundas inquietudes en investigadores de diversas disciplinas, particularmente en la química, que se proponen entre otras metas adquirir un conocimiento profundo del fenómeno de la degradación ambiental de plásticos y aplicarlo en beneficio del hombre.

Actualmente se tiene bien delineado el fenómeno de la degradación ambiental y muchas de sus facetas están perfectamente determinadas.

Sin embargo, existen otras facetas no bien conocidas que mere-

cen la atención de los estudiosos del tema. De estos esfuerzos se ha derivado una copiosa información, de la que sobresalen aspectos importantes como los que se incluyen en la información precedente.

A manera de breve síntesis, a continuación se expresan los aspectos más sobresalientes:

- La rapidéz e intensidad de la degradación ambiental, dependen marcadamente de la naturaleza química del material que sufre la degradación.

- La naturaleza química de un plástico, comprende elementos de nivel molecular, los cuales están vinculados estrechamente con las características y propiedades fisicoquímicas del plástico; de aquí su relación con la degradación ambiental. Los siguientes elementos son bastante significativos.

- Estructura molecular.- existe una fuerte relación entre la complejidad de la estructura polimérica y la facilidad con la que ésta se degrada.

Así, una cadena polimérica lineal se degradará con mayor facilidad, que una que esté ramificada. En este mismo sentido, la presencia de enlaces transversales entre las cadenas poliméricas (reticulación), le confiere al plástico una resistencia adicional, que limita hasta cierto grado, su degradación ambiental.

- Peso molecular.- en concordancia con el punto anterior, se ha observado que un plástico de peso molecular relativamente bajo, es más susceptible a degradarse que un plástico de peso molecular elevado.

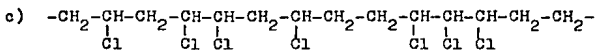
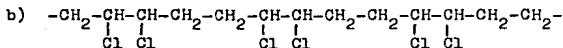
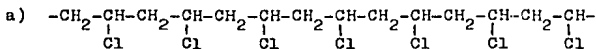
- Elementos constitutivos.- el carácter químico de las especies que integran la estructura molecular del plástico, influ-

ye directamente en la factibilidad de la degradación ambiental. Así por ejemplo, un plástico que incluye grupos cetónicos, tendrá más posibilidades de degradarse que uno que contenga flúor en su estructura.

- Estereoquímica.- el orden y distribución de los átomos y moléculas en el espacio tridimensional de una estructura polimérica, tiene un rol importantísimo en la respuesta de un plástico ante la degradación ambiental.

En un polímero lineal que no contenga ramificaciones en su estructura principal, los monómeros que la forman, se pueden unir entre sí en varias formas: cabeza con cola (a), cabeza con cabeza o cola con cola (b), o al azar (c).

Para ilustrar lo anterior, se puede observar como se unen los monómeros del policloruro de vinilo:



Estudios estructurales han demostrado que la mayoría de los polímeros se forman mediante la unión cabeza con cola (a) de los monómeros. La explicación de esta tendencia, se basa en factores estéricos y en el hecho de que este arreglo ofrece mayor estabilidad al polímero.

Con fundamento en lo anterior, se puede prever que promoviendo un arreglo inestable en la estructura polimérica, se puede

facilitar una eventual degradación ambiental.

Dos aspectos representativos de la estereoquímica que influyen decididamente en el curso de una degradación, es la Configuración y la Conformación en los polímeros, lineales principalmente.

- Configuración.- la polimerización con catalizadores Ziegler Natta tiene dos ventajas importantes:

- a) origina moléculas poliméricas lineales.
- b) permite un control estereoquímico.

La primera ventaja origina un polímero con un alto grado de cristalinidad, lo que repercute en un mayor punto de fusión y una densidad más alta.

La segunda ventaja permite que el propileno por ejemplo, pueda polimerizar con cualquiera de los tres arreglos posibles:

- 1) isotáctico (todos los grupos metilo hacia un lado de la cadena extendida).
- 2) sindiotáctico (con los grupos metilo alternando de un lado al otro).
- 3) atáctico (con los metilos distribuidos sin ningún orden).

Se ha logrado obtener cada uno de estos tres polímeros isómeros, eligiendo las condiciones apropiadas en cuanto al catalizador, temperatura y solvente.

El propileno atáctico es suave y elástico, como si fuera de caucho. Los propilenos isotáctico y sindiotáctico son altamente cristalinos.

Este factor estereoquímico, la configuración, manejado apropiadamente, lo que es factible, puede a coadyuvar a facilitar una degradación.

- Conformación.- los ordenamientos atómicos diferentes que pueden intercambiarse por rotación en torno a enlaces simples, se



denominan conformaciones. En base a éstas y a su correspondiente contenido energético, las cadenas de un polímero lineal se pueden ordenar en tres formas: rígida (como una barra), arrollada al azar o en forma de resorte, cada una de las cuales afecta de manera diferente al proceso de degradación.

En términos generales, la estereoquímica repercute en las propiedades físicas del polímero y particularmente en su cristalinidad.

Los polímeros altamente cristalinos tienen mayor densidad y fuerza tensil, son más duros y menos solubles en la mayoría de los disolventes, además poseen puntos de fusión más altos que los polímeros amorfos o menos cristalinos.

Del fundamento anterior, resulta evidente que un polímero en el que predomine una configuración cristalina será más resistente a los factores ambientales. Por el contrario, los polímeros de configuración amorfa serán más susceptibles a la degradación ambiental.

Actualmente en las reacciones de polimerización, se pueden controlar muchos aspectos estereoquímicos.

Se debe recordar, que además de los enlaces covalentes que mantienen unidos los monómeros, existen interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno entre algunas de las unidades del polímero. Estos enlaces secundarios afectan profundamente las propiedades físicas del polímero, entre ellas la cristalinidad; si la fuerza de atracción total de los enlaces secundarios es grande, las moléculas podrán adquirir fácilmente un estado cristalino.

Otros factores que actúan paralelamente a los expresados anteriormente son:

- Mecanismos de polimerización.- los polímeros de adición, también llamados por reacción en cadena, son aquellos en que los monómeros simplemente se unen entre sí, debido a una serie de reacciones cada una de las cuales consume una partícula reactiva y genera otra similar, de modo que cada reacción individual depende de otra previa.

Los polímeros de condensación, también llamados por reacción en etapas, son aquellos en que los monómeros se combinan con pérdida de moléculas simples, agua o metanol por ejemplo, debido a reacciones cada una de las cuales es esencialmente independiente de la precedente.

La mayoría de las patentes pertenecientes a polímeros degradables, se refiere a los polímeros de adición más que a los polímeros de condensación.

Esto se debe principalmente a tres razones: gran parte de los polímeros de adición, son más susceptibles a sufrir una degradación ambiental, en comparación con los polímeros de condensación; el costo, y debido a que las aplicaciones más apropiadas para los plásticos degradables, usualmente involucran polímeros de adición.

El plástico a degradarse, puede ser un copolímero que puede tener diferentes distribuciones: existen copolímeros de bloque, injertados o al azar; cada uno de ellos tendrá un comportamiento ante los agentes degradantes.

- Origen de los polímeros.- atendiendo a este aspecto, los polímeros pueden ser sintéticos o naturales.

Los polímeros naturales, entre los que se incluyen el algodón, lana, caucho, proteínas, etcétera, son mucho más susceptibles a sufrir una degradación y en particular una biodegradación, en

comparación con los polímeros sintéticos, debido primordialmente a que éstos poseen una estructura molecular más compleja, acentuada por un peso molecular elevado; además estos materiales tuvieron su arribo "recientemente" en la naturaleza, por lo que no ha habido tiempo suficiente para la evolución de organismos capaces de asimilarlos.

La consideración anterior es particularmente importante al momento de crear nuevos materiales plásticos.

En efecto, las alternativas se ven aumentadas para la creación de plásticos degradables (donde una parte fundamental de sus estructuras la ocupan polímeros naturales), lo que da como resultado un plástico con muchas posibilidades de sufrir una degradación ambiental, en la que predomina el ataque de microorganismos, esto es, una biodegradación.

En el fenómeno de la degradación ambiental también intervienen muchos factores que no son evidentes o que actúan indirectamente.

Por ejemplo, la influencia que puede tener la presentación del plástico en el momento de iniciarse su degradación (laminado, pelicular, granulado, filiforme, en polvo, etc.), debe tomarse en cuenta: el plástico tiene en cada caso, diferentes posibilidades de ser atacado por agentes degradantes en función de la relación área/volumen que posee cada una de las formas. Incluso factores tan insospechados como el color, pueden actuar indirectamente para favorecer (o inhibir) la degradación ambiental del plástico.

Debido a la importancia y representatividad que tienen la biodegradación y la fotodegradación en la degradación ambiental, a continuación serán señalados sus aspectos más relevantes.

## 9.1 Biodegradación.

- Los agentes más importantes de la biodegradación son los microorganismos, en especial bacterias y hongos. Estos organismos son extremadamente versátiles y adaptables en su acción, además producen una tremenda variedad de enzimas promotoras de la degradación.

Nuevas formas de vida microscópica aparecen continuamente, como resultado de mutaciones y procesos naturales de selección.

- La rapidéz de biodegradación depende fuertemente de las condiciones ambientales. Puede haber uno o mas tipos de microorganismos al mismo tiempo.

El medio ambiente proporciona la temperatura adecuada, nivel de humedad, oxígeno (excepto para bacterias anaeróbicas) y nutrientes, que requieren los microorganismos para que puedan utilizar el polímero como una fuente de carbón y de otros elementos esenciales, incluyendo nitrógeno, fósforo, azufre y trazas de metales.

- La biodegradación de plásticos involucra la acción de una "enzima extracelular", la cual es transportada de la célula microbiana al plástico a través de un medio acuoso.

Esta enzima puede romper moléculas poliméricas hasta un tamaño lo suficientemente pequeño para entrar a la célula, donde pueden ser totalmente "digeridas".

Así, la accesibilidad del sustrato (plástico) al sistema hidrológico de la enzima, es de vital importancia. La naturaleza hidrófoba, impermeable y no porosa, es entonces el mayor obstáculo para la biodegradación del plástico.

Dado que la degradación puede ser iniciada en la superficie, el estado de subdivisión del plástico es un factor importante.

- La naturaleza semicristalina de los plásticos, tiende a limitar la accesibilidad a las regiones amorfas, donde la degradación es más efectiva.

- Los polímeros naturales son más susceptibles a biodegradarse que los polímeros sintéticos.

- En general, los polímeros sintéticos que pueden biodegradarse, son aquellos que contienen en su cadena molecular principal, especies químicas específicas que promueven la biodegradación.

Los poliésteres alifáticos y poliuretanos que son biodegradables, contienen en su estructura molecular grupos éster.

Otros materiales sintéticos como el polivinilacetato, las poliamidas, las resinas fenol-formaldehídicas, las resinas melamina-formaldehídicas, son medianamente biodegradables.

- Los polímeros naturales modificados, tales como el rayón, acetato de celulosa, nitrato de celulosa y celulosa de hidroxipropilo, son totalmente biodegradables.

- Actuales observaciones de la biodegradación de plásticos, informan que ésta se debe al ataque microbiano que sufren las impurezas de bajo peso molecular. Un caso bien estudiado es el PVC plastificado; es el plastificante, no el polímero, el que sufre la biodegradación.

- La biodegradabilidad es inversamente proporcional al peso molecular del material plástico. Por ejemplo, en el polietileno y parafinas análogas, sólo las moléculas con un peso molecular abajo de 500, son susceptibles a la degradación por hongos. Una de las consecuencias de la relación biodegradabilidad/peso molecular, es que una previa degradación química (con pér-

cida de peso molecular) incrementará la biodegradación.

Otra consecuencia, es que en un plástico con una amplia distribución de peso molecular, la rapidéz de biodegradación decrecerá tanto como sean consumidas las moléculas de bajo peso molecular.

- La biodegradación es inhibida por la ramificación de la cadena molecular. La cadena ramificada en materiales tales como el polipropileno y poliestireno, es parcialmente responsable de su resistencia a la biodegradación.

- Los procesos biodegradativos están sujetos a la inhibición, por una variedad de agentes y a la interacción de éstos con las enzimas microbianas. Aditivos, impurezas y aún productos intermedios de la biodegradación, pueden retardar o prevenir este proceso degradativo.

Algunos polímeros nuevos han sido preparados por modificación química de los polímeros naturales.

- Los copolímeros de block biodegradables, han sido preparados por depolimerización de triacetato de celulosa, seguida por una reacción con diisocianatos o una combinación de los mismos.

Similarmente, el almidón y glicósidos han sido utilizados en la síntesis de poliuretanos. Las películas biodegradables han sido preparadas a partir de amilosa reticulada e injertada. Actualmente se cuenta con polímeros biodegradables, preparados por fermentación de almidón, que son útiles para empaque y moldeo de resinas.

- Polímeros sintéticos biodegradables.- aunque los termoplásticos comunes de bajo costo como el polietileno, polipropileno y PVC resisten a la biodegradación, los poliésteres alifáticos

tales como la policaprolactona, adipato de polietileno y ácido poliglicólico, son fácilmente atacados por entes biológicas.

Algunas patentes han descubierto el uso de la policaprolactona, sola o en combinación con otros materiales, en envolturas biodegradables para plantas de semillero.

Ciertos poliésteres alifáticos son útiles para la fabricación de suturas absorbibles; se atribuye su degradabilidad a las enzimas microbianas que catalizan la hidrólisis del éster.

Los poliuretanos, copolímeros de block y copolímeros de injerto que contienen grupos éster alifáticos, son potencialmente biodegradables.

Aunque la poliamida común (nylon) normalmente se considera biorresistente, en ciertas circunstancias puede ser degradable. Trabajos recientes han desarrollado nuevas poliamidas que tienen una biodegradación más intensa.

- La copolimerización de monómeros comunes (estireno o etileno) con monómeros conteniendo grupos funcionales polares (ácido acrílico, acrilamida o acetato de vinilo), ofrece una ruta aceptable para mejorar la biodegradabilidad; los grupos funcionales polares sirven como puntos de ataque de las enzimas biológicas.

Otras aproximaciones en la fabricación de polímeros biodegradables, incluye la preparación de copolímeros acroleína-ácido acrílico, poliamidotriazoles, polifosfatos derivados de ésteres aminoácidos y copolímeros acrilonitrilos hidrolizados. En cada caso existen amplias posibilidades.

- La biodegradación de un plástico puede mejorarse sustancialmente después de un tratamiento térmico (70-80 °C), previo al ataque de microorganismos.

Niveles apropiados de humedad, en combinación con un tratamiento térmico, acelera considerablemente la biodegradación.

- Aditivos biodegradables.- las composiciones flexibles de PVC que contienen ésteres inorgánicos como plastificantes, son biodegradables. Realmente el que se biodegrada es el plastificante, no el polímero; la eliminación del plastificante conduce a la fragilización física del polímero restante.

En muchos casos, el uso de plastificantes no ha sido intencional y el proceso degradativo se le considera como indeseable. Sin embargo, en situaciones donde es deseable una degradación, el uso de plastificantes ofrece magníficas alternativas.

- Es factible también utilizar polvo de madera como relleno en resinas termofraguables (resina fenólica, resina melamina-formaldehídica, etc).

En algunos casos se utilizan compuestos mixtos en el que el polímero y plastificante exhiben la misma biodegradabilidad. En tal caso las resinas mencionadas son biodegradables.

- Actualmente se utilizan intensionalmente, sólidos como el almidón y rellenos degradables en termoplásticos comunes. Materiales mixtos en base a polietileno y almidón, han resultado ser biodegradables. Resultados similares han sido reportados en el caso de mezclas de almidón, con un copolímero etileno-ácido acrílico.

Composiciones de PVC con cargas de almidón o copolímeros injertados con almidón, son fácilmente atacadas por microorganismos del suelo; las propiedades físicas de estos materiales son similares a las composiciones de PVC que contienen cargas inorgánicas.

Además del almidón, existe una variedad de partículas natura-



les como la celulosa, lignina, aserrín, turba, caseína, manitol, lactosa, etcétera, que están consideradas como cargas degradables.

- La incorporación de mezclas biodegradables de p-alcianoilaminofenoles, por ejemplo una mezcla de p-acetilaminofenol y p-butirolaminofenol, mejora la degradabilidad de las poliolefinas, incluyendo polietileno de baja densidad y polibutileno. Se emplea la trituration en frío de las composiciones resultantes, para incrementar la susceptibilidad a la degradación.

- El uso de partículas degradables (almidón, celulosa o gomas naturales) en combinación con alcoholes polivinílicos, se ha generalizado actualmente como una ruta para fabricar envolturas agrícolas o capas protectoras degradables para utilizarse en pañales o toallas sanitarias.

Cuando se emplea un aditivo biodegradable, éste sufre una rápida degradación, mientras que la biodegradación del polímero se rezaga; por tal motivo se incrementa el área superficial de dicho polímero para mejorar su biodegradabilidad.

## 9.2 Fotodegradación.

Los termoplásticos comunes (polietileno, polipropileno, poliestireno, etc.), se degradan lentamente bajo la exposición de luz solar.

- En plásticos diseñados para ser fotodegradados, la absorción de la energía radiante por la molécula polimérica, por un aditivo o una impureza, conduce a la formación de un "estado excitado" molecular, el cual inicia las reacciones que conducen a la ruptura o reticulado de las cadenas moleculares.

En algunos casos, los procesos pueden ser descritos como una

fotólisis directa (ruptura inmediata de la cadena molecular, previo estado de excitación).

Sin embargo, el mecanismo más común es el de una fotooxidación, en la cual la luz (radiaciones visibles y uv) genera radicales libres que reaccionan con  $O_2$  atmosférico.

- A escala molecular, la fotodegradación generalmente conduce a la reducción de peso molecular y a la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno, tales como cetonas, hidroperóxidos y ácidos carboxílicos, dentro de la molécula polimérica.

- A escala macroscópica, la consecuencia más evidente es la fragilización, que permite que el material se rompa en piezas más pequeñas por la acción de fuerzas externas originadas por el viento, la lluvia, etc.

- Una aproximación directa a los plásticos degradables, involucra el uso (sin aditivos estabilizadores) de polímeros que sean inherentemente susceptibles a la degradación fotoquímica. Así, se han preparado algunas películas degradables a partir de poli-1-buteno. Investigadores japoneses, han desarrollado compuestos fotodegradables basadas en óxido de poliisobutileno y de 1,2-polibutadieno.

- Modificación de la estructura molecular.- la introducción de grupos funcionales en termoplásticos, mejora su fotodegradabilidad. Esto puede ser efectuado, ya sea por una modificación química del polímero sintetizado previamente o, por la copolimerización de un monómero común con un monómero que contenga un grupo funcional que promueva la degradación.

- La oxidación térmica de polímeros hidrocarbonados, durante el proceso de fusión, es un método por el cual los grupos fo-

tosensibilizadores, son introducidos en la macromolécula (frecuentemente sin intención).

Los grupos carbonilos han sido introducidos en el polietileno por tratamiento con cloruro de nitrosilo, seguido por hidrólisis de grupos oxima resultantes, y por reacciones fotoquímicas con acetaldehído o biacetaldehído.

La reacción del copolímero etileno-alcohol vinílico con diazoacetofenonas substituidas (catalizada por un ácido), se utiliza para ligar cetonas aromáticas sensibilizadoras a la cadena polimérica.

- Una ruta más conocida para la fotodegradación de polímeros, incluye la copolimerización de un monómero común con un monómero que contiene grupos funcionales activos fotoquímicamente. La copolimerización del etileno o cloruro de vinilo con pequeñas cantidades de CO, produce un polímero fotosensible. Guillet ha incorporado grupos fotosensibles, por copolimerización de cetonas insaturadas con monómeros tales como el estireno, etileno o metil metacrilato.

- Polímeros de condensación, como son poliamidas y poliésteres, han resultado fotodegradables cuando se utilizan monómeros difuncionales apropiados que contienen grupos cetónicos.

El grupo carbonil cetónico es particularmente ventajoso para la fotosensibilización; exhibe esta propiedad en la región "eritérica" de espectro ultravioleta (región presente en la luz solar, pero no en la iluminación artificial), de ahí que estos materiales no se degradarán apreciablemente durante su uso o almacenamiento interior.

- Grupos aceleradores de la fotooxidación, olefinicos, han sido introducidos en la molécula polimérica ya sea por copolimeriza-

ción de monómeros vinílicos con dienos o por preparación de polímeros de condensación a partir de reactivos difuncionales que contienen una insaturación olefínica.

- Otras novedosas aproximaciones a los materiales fotodegradables, incluye la preparación de polímeros de condensación a partir de ácido difenilciclobutanodicarboxílico, la síntesis de polímeros conteniendo metales de transición y la modificación química de polietileno o polietileno clorinado por reacción con acroleína y butadieno, bajo condiciones favorables a las reacciones de radicales libres.

- Aditivos fotosensibilizadores.- mientras la modificación molecular de polímeros comunes puede producir materiales fotodegradables con propiedades físicas y procesabilidad comparable a polímeros no modificados; sólo hay una desventaja notable: el proceso y equipo debe ser alterado, lo que inevitablemente repercute en el costo de producción.

Esta dificultad puede superarse, por lo menos al principio, utilizando aditivos. De esta manera, podría ser posible usar los polímeros comunes, fabricados por procesos establecidos y en equipo ya existente.

- La degradación ambiental puede ser controlada, hasta cierto límite, por la variación de la concentración y/o el tipo de aditivo empleado.

En la actualidad se cuenta con múltiples y diversos materiales que aceleran la fotodegradación de plásticos comunes; algunos de estos aditivos son: compuestos de metales de transición, cetonas aromáticas, quinonas, éteres benzofínicos, aminas aromáticas, materiales orgánicos fácilmente oxidables, hidrocarburos aromáticos, compuestos halogenados, aldehidos, compues-

tos azo, peróxidos orgánicos, fenoles, compuestos sulfurosos, colorantes, pigmentos, etc.

- Se ha demostrado que los dialquilditiocarbamatos férricos son unos aditivos con muchas posibilidades; éstos actúan como estabilizadores respecto a la autooxidación térmica, pero son efectivos sensibilizadores de la degradación fotooxidativa.

Debido a que estos aditivos exhiben un periodo de "inducción", una exposición corta a la luz solar no es suficiente para un proceso de fotodegradación completo.

- Composiciones que contienen más de un tipo de aditivo, han sido desarrolladas para mejorar y/o controlar la fotodegradabilidad. Se prevé la existencia de sistemas multiaditivos para optimizar tales propósitos.

### 9.3 Conclusión.

Resulta de suma importancia tener presente, que en los procesos de la degradación ambiental de plásticos, se llevan a cabo acciones recíprocas y/o en cadena entre los múltiples y diversos factores que intervienen en ella.

Se ha demostrado que en su interacción recíproca, un(os) factor(es), acelera(n) la(s) acción(es) de otro(s), que a su vez repercute en la(s) acción(es) de otro(s) diferente(s) y así sucesivamente.

Por ejemplo, la exposición de un material plástico a radiaciones ultravioleta, acelera su oxidación, lo que facilita el deterioro de las propiedades físicas del plástico, lo que a su vez propicia la biodegradación, la cual contribuye de manera importante a la degradación ambiental.

## 10. IMPORTANCIA DE LA DEGRADACION AMBIENTAL DE PLASTICOS.

Dos razones primordiales, motivan la elaboración de este trabajo:

1. La importancia que posee el fenómeno de la degradación ambiental de plásticos, en función de sus aplicaciones reales o potenciales.
2. La trascendencia y efectos, especialmente de carácter socio-económico, inherentes al punto anterior.

Referente al primer punto, a continuación se examinarán las aplicaciones generales más factibles y necesarias de los polímeros susceptibles a la degradación ambiental, con particular énfasis en la biodegradación y fotodegradación, por ser éstas dos de las formas de degradación más representativas y fundamentales de la degradación ambiental.

### 10.1 Aplicación de polímeros biodegradables.

Las tres áreas de aplicación que han recibido mayor atención, son la médica, la agrícola y en el empaque de artículos de consumo. Debido a su imperante necesidad y gran valor, las aplicaciones en el área médica ha progresado más rápidamente que las otras dos.

#### 10.1.1 Aplicaciones médicas.

Los plásticos biodegradables han sido desarrollados para usarse en implementos quirúrgicos (cirugía vascular y ortopédica), en dispositivos implantables para la liberación controlada, a largo plazo, de sustancias médicas dentro del cuerpo, en suturas quirúrgicas absorbibles, etc.

La degradación "in vivo", involucra procesos hidrolíticos, oxidativos y enzimáticos. Muchos polímeros que son estables cuando

son enterrados, sufren degradación y erosión dentro del cuerpo humano.

Las suturas quirúrgicas, normalmente se fabrican por extrusión de polímeros poliláctidos y copolímeros. Estos polímeros, disponibles comercialmente, son usados para suturas internas, para ser absorbidas por el cuerpo después de la cicatrización. Los polímeros degradables también se utilizan en forma de broches, tornillos y placas, así como para fabricar reparaciones quirúrgicas.

Los poliésteres biodegradables han sido estudiados como un posible sistema liberador de sustancias contraceptivas y antagónicas a narcóticas, implantados bajo la piel de una persona o animal.

Polímeros biodegradables insertados en el ojo, pueden producir lágrimas artificiales y otros efectos médicos.

#### 10.1.2 Aplicaciones agrícolas.

Quizá la mayor aplicación comercial de polímeros degradables, en base a urea-formaldehído, sea la lenta liberación de fertilizantes y pesticidas.

Una aplicación muy importante, se encuentra en las envolturas ("containers") biodegradables para el crecimiento y trasplante de árboles de semilla, flores de temporada, vegetales comestibles y plantas ornamentales. Tales aplicaciones tienen varias ventajas.

En primer término, hace más prácticas muchas tareas agrícolas, al hacer más posible la automatización, lo que incide en una mayor productividad.

Otra ventaja no menos importante, es la reducción de costos, debido principalmente a que suprime los procesos de eliminación de basura.

Las envolturas biodegradables más conocidas son fabricadas en base a combinaciones poliméricas conteniendo poli(E-caprolactona) como principal polímero biodegradable.

Otros "containers" fueron fabricados a partir de mezclas poliméricas que contienen un copolímero fotodegradable ú homopolímero con aditivos fotosensibilizadores así como polímeros termoplásticos biodegradables tal como poli(E-caprolactona) o poli(adipato de etileno).

Después de ser activados con 8 horas de exposición a una fuente de luz ultravioleta, estos contenedores fueron enterrados. A los 3 meses se removieron y se encontró que habían sufrido fragilización, biodegradación y desintegración.

#### 10.1.3 Aplicaciones en empaque.

A causa del gran incremento en el uso de películas plásticas y envolturas como materia prima de empaques desechables, se ha propuesto fabricar estos productos a partir de plásticos biodegradables para reducir o incluso eliminar el problema de la eliminación de basura. Esto significaría todo un acontecimiento desde cualquier ángulo que se le viera.

#### 10.1.4 Aplicación de plásticos fotodegradables.

Generalmente todos los plásticos fotodegradables han sido desarrollados para facilitar su eliminación, después de que han cumplido su propósito; pueden dividirse en dos categorías: aquellos productos degradables, mayoritariamente materiales de empaque, que están diseñados para degradarse tan rápidamente como es posible, una vez que han sido colocados en el exterior. Por otro lado están los plásticos que son diseñados para degradarse sólo después de haber tenido una función útil en exteriores por un lapso de tiempo determinado.



## 10.2 Versatilidad de los plásticos degradables.

Las aplicaciones para películas plásticas degradables incluye: envolturas y empaques para toda una variedad de productos, entre los que destacan los alimentos; también se incluyen envases para una diversidad de líquidos y semi-sólidos, bolsas para compras, para depositar basura, etc.

Las aplicaciones para plásticos degradables moldeados, extruidos o al vacío, incluye: utensilios para cocina (platos, tazas, vasos, cubiertos, etc.), charolas y soportes de plástico celular ampliamente usados en supermercados, así como una amplia gama de productos en los que el uso de plásticos degradables es necesario o conveniente.

Todos los materiales descritos, son utilizados sólo una vez y luego desechados. Los plásticos degradables más frecuentemente utilizados, son formados a partir de polietileno, poliestireno o sus copolímeros degradables.

Desde 1975 se ha observado un incremento en el volumen de producción de plásticos degradables y particularmente de algunos productos (por ejemplo, los portadores de envases para cervezas, bebidas, etc.) fabricados a partir de copolímeros de etileno-monóxido de carbono, los cuales muestran desintegración después de 4 meses de haber sido desechados; este material se desintegra más rápidamente que otros materiales cuando son expuestos a la intemperie, aún durante los meses fríos del año. La demanda de algunos productos basados en plásticos degradables, es en parte el resultado de acciones legislativas, prohibiendo plásticos convencionales como el polietileno, que no son degradados por el ambiente.

Decretos en ese sentido, han sido aplicados en Alaska, California, Maine, Massachusetts, Oregon, New York, Delaware (E.U.).

En Europa, los ministerios correspondientes analizan la posibilidad de realizar decretos similares.

Las aplicaciones de plásticos fotodegradables definidos en la segunda categoría, son aquellos que pueden funcionar en el exterior por días, semanas o meses sin deteriorarse y subsecuentemente puede desintegrarse rápidamente en su totalidad.

Ejemplos: en el campo de la construcción, incluye plástico pelicular para proteger, modelar materiales de construcción, cubrir áreas de concreto aún no fraguadas, etc.

En la agricultura, los plásticos degradables tienen múltiples aplicaciones: protección de semillas, plantas y frutas, en contra de elementos ambientales (nevadas, vientos fuertes, granizadas, etc.) y de la fauna nociva (cierto tipo de aves, insectos, plagas, etc.).

La razón más urgente para el uso de plásticos degradables a gran escala (aplicaciones exteriores), es el ahorro en el costo por concepto de recolección y eliminación de las películas convencionales después de su uso.

Otra posible solución podría ser incinerar "in situ", pero ésta práctica ha sido prohibida en algunos estados (E.U.), a causa de los problemas de contaminación del aire y de los riesgos en el proceso de incineración.

El uso de películas agrícolas protectoras, en Europa y Japón, está más extendido debido a las prácticas intensivas de cultivo realizadas en estos países.

La vanguardia en cuanto a desarrollo y utilización de películas plásticas degradables de uso agrícola, está representada principalmente por E.U., Japón, Israel, Canadá y Alemania.

Estos materiales son manufacturados en varios tipos para una variedad de aplicaciones. Las películas negras o blancas (am-

bos opacos), son usados para conservar el calor o para proteger contra el excesivo calor.

Las películas en relieve están hechas para evitar su deslizamiento en el suelo o en otra superficie.

Las películas claras son usadas para construir túneles en forma de U con soportes de alambre; éstos materiales sirven para proteger de la escarcha a plantas sensibles y conservar la temperatura adecuada para su cultivo.

Las películas blancas repelen ciertos tipos de insectos, además de retener los componentes volátiles de los pesticidas o fungicidas.

Las películas opacas suprimen el crecimiento de hierbas indeseables.

Todas las películas retardan la pérdida de humedad del suelo, lo que ahorra significativamente agua por concepto de riego, sobre todo en climas cálidos.

#### 10.2.1 Requisitos necesarios para plásticos degradables.

Para que los plásticos degradables puedan competir exitosamente con los plásticos agrícolas convencionales, aquellos deben estar disponibles en la misma variedad de formulaciones y deben también reunir otros requisitos:

- Las películas deben ser estables en almacenamiento por largos periodos, y no ser térmicamente degradados por el calor que prevalece en las condiciones de uso.
- Las películas con diferentes periodos de inducción, durante los cuales conservan sus propiedades, deben ser apropiadas para diferentes cultivos de vegetales, dado que tienen diferentes velocidades de crecimiento.
- Después del periodo de inducción, la película debe desintegrarse en pequeñas piezas para facilitar su integración y no

interferir con la preparación del suelo para el nuevo cultivo.

- Las películas desintegradas no deben de liberar sustancias tóxicas o interferir con el drenaje del suelo.

- Los plásticos degradables deben de tener un costo razonable que permita el acceso a los eventuales consumidores.

Es evidente que este último punto es de gran importancia y en ciertos casos determinante.

No obstante estos requisitos para los plásticos degradables de uso agrícola, su desarrollo, aplicaciones e importancia siguen en ascenso.

#### 10.2.2 Otras aplicaciones.

El poli(buteno-1) es la materia prima de un plástico que ha recibido mucha atención como plástico fotodegradable de uso agrícola. La Mobil Chemical Company produjo este polímero, pero vendió la patente a Princeton Chemical Research, la cual desarrolló las cualidades del polímero y promovió su uso bajo el nombre comercial de Ecolan.

La Shell Chemical Company recientemente ha creado el polibutileno fotodegradable; este material se degrada en dos meses por efectos de la luz solar.

Por otra parte, se han estudiado los efectos que tienen las cubiertas hechas de plásticos degradables, en la temperatura del suelo, en la retención de humedad, en la movilidad de nutrientes por el suelo, en el rendimiento y madurez de los vegetales cultivados; se encontró que en general, incrementan el rendimiento (número de frutas por planta), además acelera la maduración.

El Ecolan es comparable con los polietilenos claros y negros (no degradables). El Ecolan claro es degradable en 69 días y

no tiene que ser removido ni eliminado después de la cosecha. Otras aplicaciones de los plásticos degradables en el terreno agropecuario incluyen: protección a crías pequeñas de animales de granja (pollos, ovejas, cerdos, vacas, etc.).

También se utilizan para sustituir el envasado tradicional (sacos y bolsas no degradables) de implementos agrícolas, como son semillas, alimento para ganado, fertilizantes, plagicidas, etc.

Las aplicaciones descritas anteriormente, son las más representativas y de mayor trascendencia. Sin embargo, existen otras aplicaciones no muy conocidas (no por ello menos importantes) que captan el interés de investigadores e industriales, que tienen entre otros propósitos, optimizar estos materiales y difundir su uso, incluso a nivel masivo.

Se ha previsto que el campo de acción de los plásticos degradables se ampliará notablemente en el futuro (mediano y largo plazo), conforme se afinen sus propiedades, se reduzcan sus inconveniencias y se reduzcan también los costos de manufactura.

### 10.3 Trascendencia y efectos por el uso de plásticos degradables.

Al principio de este capítulo se hizo alusión a las razones que motivaron este trabajo; en los párrafos anteriores se hizo referencia de un motivo (importancia), a continuación se expone otro interesante motivo (efectos).

El conocimiento teórico de la degradación ambiental de plásticos y su aplicación, directa o indirecta, a situaciones prácticas, tiene necesariamente efectos importantes en la vida del hombre actual.

### 10.3.1 Efectos en la Ecología.

Este efecto se inicia al momento de utilizar los plásticos degradables, con el propósito de reducir, o mejor aún, suprimir el problema que representa la acumulación y eliminación de desechos plásticos.

Como todos sabemos, el problema de la contaminación producida por desechos sólidos, se acentúa día a día en la mayoría de los países del mundo, incluido el nuestro.

Debido a la tendencia de utilizar cada vez más productos plásticos e incluso sustituir en ciertos casos, materiales convencionales como madera, vidrio, metal, concreto, cartón, etc., por materiales plásticos, y considerando además que gran parte de los plásticos (por no decir todos) no son degradables, el problema de la contaminación se agudiza.

Debe observarse, que el problema se complica más que por la cantidad, por la naturaleza permanente del plástico.

Partiendo de esta situación, el uso de plásticos degradables tiene una importancia evidente, a pesar de que algunos autores indican, conservadoramente, que sólo el 8% (la cifra varía dependiendo de las características del estudio e incluso de criterios individuales) de los desperdicios totales a nivel mundial, corresponden a materiales plásticos y de que existen otras alternativas más directas (incineración, reciclaje, etc). El problema de la contaminación es muy complejo debido a que intervienen muchos aspectos, algunos de ellos incontrolables, de ahí que no resulte sencillo dar soluciones inmediatas, ni tampoco soluciones novedosas (como el uso de plásticos degradables), cuya efectividad no haya sido ampliamente comprobada. No obstante lo anterior, se puede afirmar con mucha certeza

que el eventual uso de plásticos degradables, representa un gran avance en la resolución de los problemas relacionados con la contaminación (incluso la de tipo visual), y en la cual los desechos de plásticos convencionales contribuyen marcadamente.

#### 10.3.2 Efectos económicos.

La eficiente utilización de los plásticos degradables, en los diversos campos donde ello es factible (como en los referidos anteriormente, donde sobresale la Agricultura), representa un ahorro importantísimo de recursos económicos, derivado de la disminución de los costos de producción de los bienes y/o servicios según sea el caso.

La reducción de los costos se debe principalmente a:

- a) Disminución o supresión total de ciertas operaciones en muchos de los procesos industriales.
- b) Las labores de desecho y eliminación de los materiales plásticos que han cumplido su función, se reducen al mínimo o simplemente son innecesarias.

Así por ejemplo, la gran cantidad de películas plásticas utilizadas en la agricultura requieren de diversas labores de transporte, manejo y eliminación, y de las que se puede prescindir si se utilizan materiales degradables.

Existen bastantes casos en donde el uso de plásticos degradables, ya sea como materia prima o en productos terminados, reduce los gastos de producción de bienes y/o servicios.

Además, no sólo se reducen los gastos de producción, sino que se observa un incremento en las ganancias de una planta productiva, cuando los plásticos degradables de propiedades óptimas, se utilizan de manera eficiente.

En el caso particular (muy importante) de la agricultura, los niveles de productividad aumentan considerablemente cuando se utilizan, cuando es posible hacerlo, los diferentes tipos de plásticos degradables y para las diferentes funciones que pueden cumplir.

Así entonces, la productividad aumenta cuando el uso de plásticos degradables:

- acelera el crecimiento de las plantas de cultivo
- reduce el periodo de cosecha
- aumenta el rendimiento de número de frutos por planta
- acelera la madurez de los frutos cultivados
- permite utilizar áreas de cultivo de manera muy eficiente.

Los efectos económicos que representa el uso de plásticos degradables son múltiples, variados y de suma importancia; llegan a determinar si se realiza o no, un proyecto que previamente haya cumplido los requisitos tecnológicos, de mercado, legales, etcétera.

### 10.3.3 Efectos sociales.

Los efectos sociales se originan de casi todas las actividades que emprende el hombre; el uso de plásticos degradables por factores ambientales no es la excepción. En este sentido, uno de los efectos sociales más impactantes, es el que incide en la ecología de la mayoría de los países actuales.

Otro efecto social que también se relaciona con el bienestar del hombre, es el uso de plásticos degradables en el campo de la medicina, donde los beneficios resultan evidentes: suturas de material plástico de todo tipo, elementos degradables dentro del cuerpo humano (implantes de diversas formas y funciones), sistemas liberadores de sustancias medicinales o recons-



tructivas, implementos médicos como guantes, batas, jeringas, cubrebocas, frascos y envases de usos múltiples, etc., todos ellos con una característica en común: pueden ser fabricados a partir de plásticos degradables y en consecuencia aportar las ventajas correspondientes.

Es oportuno aclarar que la degradación que sufren todos estos productos (implantes), no es precisamente de tipo ambiental; se trata más bien de una biodegradación, la cual como se recordará la producen microorganismos y/o enzimas primordialmente. Sin embargo, el desarrollo y el uso de materiales biodegradables refuerza el conocimiento y la potencialidad de la degradación ambiental de plásticos.

Otro efecto vital para la humanidad, es el que tienen los plásticos en las actividades agrícolas. En efecto, el uso de los plásticos es absolutamente imprescindible en la actualidad y cualquier desarrollo en las características y propiedades de estos materiales, significa un ventajoso avance, directo e inmediato, en los procesos de producción agrícola. Tal es el caso de la innovadora presencia de los plásticos degradables, de innumerables méritos, de los cuales ya se mencionaron algunos. Pues bien, todas las posibles ventajas de los plásticos degradables en la agricultura, convergen en un aspecto primordial para el hombre: la producción de alimentos.

Existen muchos beneficios originados por el uso de plásticos degradables, algunos de ellos muy sutiles e imperceptibles, pero todos ellos impactan en la vida del hombre, a veces de manera impresionante.

## 11. DISCUSION.

Cualquier proceso o producto novedoso trae consigo ventajas y desventajas, pros y contras, elementos positivos y negativos. En el caso de los plásticos susceptibles a degradarse por factores ambientales abundan estos elementos, tanto en un sentido como en otro.

En las páginas precedentes, se han expuesto algunas de las ventajas y beneficios debido al uso de plásticos degradables, sin embargo, las desventajas y puntos oscuros de la degradación ambiental de plásticos, no se han considerado hasta el momento. Se debe tomar en cuenta que muchos de los criterios emitidos a favor o en contra de los plásticos degradables carecen de una objetividad rigurosa, como la que requiere una investigación científica.

Se llega a dar el caso de criterios basados en estudios parciales o superficiales, en investigaciones discontinuas o erróneas, en casos extremos tales criterios están influenciados por los intereses personales del investigador (gustos, tendencias, centro de trabajo, actividades extra-académicas, etc).

Algunos criterios se ven influenciados de acuerdo a la geografía (condiciones socioeconómicas, recursos naturales, tecnología adecuada, necesidades, etc) o época de la investigación. Si bien es cierto que esta situación está presente en la mayoría de las investigaciones, en este caso se acentúa por las características propias del fenómeno.

Una de las primeras objeciones a la degradación ambiental y a sus posibles aplicaciones, es de que el proceso aún no está perfectamente conocido, ni menos aún controlado, pero ¿que proceso o fenómeno lo está en sus inicios de investigación?

Algunos investigadores aluden a la posible toxicidad y efectos colaterales indeseables (en el envase y/o contenido) de los aditivos necesarios para lograr un material degradable.

Otros indican la falta de control del fenómeno, por ejemplo para precisar el inicio de la degradación, así como sus problemáticas consecuencias.

Otras consideraciones en contra de la degradación ambiental de plásticos:

- Alteración o eliminación de propiedades y características inherentes a los plásticos convencionales. Esto es que, propiedades tales como color, consistencia, elasticidad, resistencia, versatilidad de usos, disponibilidad, etc., que son normales en los plásticos comunes, puedan eventualmente estar ausentes en los plásticos degradables.

- Posibles problemas de carácter técnico en la elaboración del producto degradable. Hay un problema en particular que además de su naturaleza técnica es marcadamente económico: la necesidad de modificar el proceso y aún el equipo e instalaciones; en consecuencia incrementa los costos de producción.

- Renuencia de los consumidores potenciales de estos productos degradables, a pagar un costo extra.

Este aspecto tiene efectos en cadena: si los consumidores potenciales no compran el producto (principalmente por razones económicas), entonces no es atractiva la inversión para fabricar y poner en el mercado tales productos; si esto sucede el financiamiento de las investigaciones en esta área, descenderán al mínimo, dado que, como es bien conocido, los recursos para una investigación de grandes proporciones, proviene de la industria.

El problema, que es de carácter económico, merecería un análisis

sis aparte debido a su complejidad; bástenos saber que el problema existe y que se debe de considerar.

Algunos investigadores de la degradación de plásticos, sugieren alternativas para resolver el problema que significa la presencia de plásticos no degradables: incineración de estos materiales, reciclado de los mismos, etc.

Se ha llegado a proponer la motivación de conductas cívicas para reducir un tanto el problema que representa la presencia de desechos difícilmente controlables, como lo son los plásticos convencionales.

Sin embargo, muchas de estas medidas alternativas también tienen sus limitaciones. En el caso de la incineración, origina graves perjuicios ecológicos; el reciclaje proporciona ventajas mínimas (si bien es funcional para otros materiales como vidrio, metales, papel, etc.).

Se debe saber que existen elementos de tipo legal que actualmente están interviniendo de manera directa para solucionar el problema de la contaminación.

En algunos países se han decretado medidas de control e incluso prohibiciones para diversos materiales, entre los que se encuentran los plásticos. Así por ejemplo, en varios estados de E.U. se han prohibido el uso de ciertos productos fabricados a partir de plásticos convencionales, pero se ha permitido utilizar los mismos productos manufacturados con plásticos degradables.

También la incineración de desechos plásticos está prohibido en muchos estados tanto de E.U. como de Europa (sería loable que en México se legislaran de manera efectiva, algunos aspectos importantes relacionados con la eliminación de desechos tóxicos, peligrosos o no degradables).

## CONCLUSION

En las páginas precedentes se ha proporcionado un panorama general del fenómeno de la Degradación Ambiental de Plásticos, así como de las aplicaciones más representativas e importantes del mismo.

Actualmente se continúan realizando investigaciones en este campo para profundizar su conocimiento y ampliar sus perspectivas; cabe destacar que la vanguardia en este sentido está representada por los investigadores de Japón, Israel, E.U., Alemania e Inglaterra, principalmente.

Desafortunadamente en México, el interés hacia la Degradación Ambiental de Plásticos es mínima y se reduce a pocas investigaciones realizadas en centros de estudio especializados (como el Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M.), algunas de ellas muy superficiales o sólo como apoyo a otras disciplinas.

Las actuales limitaciones inherentes al estudio y aplicación de la Degradación Ambiental de Plásticos (de las cuales ya se ha hecho referencia oportunamente) indudablemente que serán superadas en un futuro no lejano, dado que los recursos humanos y técnicos, cada día superiores, tendrán la capacidad para hacerlo. Es interesante observar que la limitación actual más importante para el el uso masivo de productos degradables obedece a circunstancias de carácter socioeconómico antes que de carácter tecnológico.

Finalmente, se concluye que es factible utilizar los plásticos degradables, de manera eficiente a principios del siglo XXI, si bien es cierto que actualmente ya se utilizan en pequeña escala y aún con diversas imperfecciones.

## BIBLIOGRAFIA

- ALEXANDER M., "Microbiological Ecology", John Wiley & Sons, Inc. New York, cap 12, pag 312 (1971).
- ALFREY T. Jr., "Chemical Reactions of Polymers", cap 11, pag 305 Wiley, New York (1964).
- BARUA P.K., "Applied Microbiology", pag 657 (Nov. 1970).
- BEACHELL H.C. and Smilley L.H., "Journal Polymer Science", parte A-1, vol 5, pag 1635 (1967).
- BEACHELL H.C. and Tarbet G.W., "Journal Polymer Science", vol 45 pag 451 (1970).
- BERK S., Herbert H. and Teitell L., "Ind. Eng. Chem.", vol 49 pag. 1115 (1967).
- BERLIN A.A. and Eltsefon, "Polymer Science", URSS (traducción al inglés), vol 1, pag 247 (1970).
- BIRLEY A.W. and Brackman D.S., "Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics", Londres, doc. 1 (1973).
- BOVEY F.A., "The Effects of Ionizing Radiation on Natural and Synthetic High Polymers", vol 1 in Polymers Reviews Series, Interscience Publishers, New York (1983).
- BRANDRUP J. and Peebles L.H., "Macromolecules", vol 1, pag 64 (1968).
- BRENNER W., Lum D. and Riley M.W., "High Temperature Plastics" Reinhold Publishing Corp., New York, pages 92-97 (1971).
- BRETT H.W.W., Jellinek H.H.G., "Journal Polymer Science", vol 13 pag 441 (1981).
- BRIGGS P.J. and McKellar J.P., "Journal Appl. Polymer Science" vol 13, pag 1825 (1979).
- BRODMAN B.W., Devine M.P., "Journal Appl. Polymer Science" vol 26, pag 997 (1981).
- BROWN C.E.H. and Chaudhri S.A., "Polymer", vol 9, pag 81 (1968).

- BRUBAKER M.M., Coffman D.D. and Hahn H.H., "Journal American Chem. Soc." vol 74, pag 1509 (1972).
- CANTERINO P.J. and Dibiasi D.J., "Programmed Life of Plastics" U. de Massachusetts, Amherst Mass (1972).
- CARLSSON D.J. and Wiles D.M., "Macromolecules", vol 2, pag 587 (1969).
- CERESA R.J. and Watson W.J., "Journal Appl. Polymer Science" vol 4, pag 101 (1979).
- COHEN S.M., Young R.H. and Markhart A. H., "Journal Polymer Science", parte A-1, vol 9, pag 3263 (1971).
- COHEN S.M., Young R.H. and Markhart A.H., "Journal Polymer Science", parte A-1, vol 11, pag 3607 (1971).
- COLIN G., Cooney J.D., Carlsson D.J. and Wiles D.M., "Journal Appl. Polymer Science", 26(2), pag 509 (1981).
- COOK W.J., Bell J.P. and Huang S.J., "Journal Polymer Science Lett.", vol 19, pag 159 (1981).
- CHAPIRO A., "Radiation Chemistry of Polimeric Systems", vol 15 in High Polymers Series Intersc. Publishers, división de John Wiley and Sons Inc., New York (1962).
- CHATANI Y., Takizawa T. and Murahashi, "Journal Polymer Science" vol 62, pag 527 (1962).
- CHERLESBY A. and Partridge R.H., "Proc. Royal Soc.", A-283 pag 312 (1965).
- DHANRAJ J. and Guillet J.E., "Journal Polymer Science", c(23) pag 433 (1968).
- DUBOIS and W. John, "Plastics", quinta edición, Ed. Van Nostrand Reinhold Company, cap 7, pag 241 (1974).
- FIELDS R.D., Rodríguez F. and Finn R.K., "Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.", vol 14, pag 1244 (1973).
- FLOOD J., Russell K.E. and Wan J.D.S., "Macromolecules", vol 6 pag 669 (1973).

GATES D.M., "Science", vol 151, pag 523 (1966).

GESNER B.D. and Kelleher P.G., "Journal Appl. Polymer Science" vol 13, pag 2183 (1969).

GESNER B.D., "Polymer Stabilization", Wiley and Sons, New York pag 360 (1972).

GEUSKENS G., Borsu M. and Dviad C., "Eur. Polymer Journal" vol 8, pag 883 (1972).

GEUSKENS G. and David C., "Degradation and Stabilization of Polymers", John Wiley and Sons, New York, cap 6 (1975).

GILBERT R.J. and Lovelock D.W., "Microbial Aspects of the Deterioration of Materials", Academic Press, pags 1-36 (1975).

GOLEMBA F.J. and Guillet, "SPEJ", vol 26, pag 88 (1970).

GOOBERMAN G. and Lamb J., "Journal Polymer Science", vol 42 pag 35 (1980).

GRASSIE N. and Weir N.A., "Journal Appl. Polymer Science", vol 9, pags 963, 975, 987, 999 (1965).

GRASSIE N., "Chemistry of High Polymer Degradation Processes" Butterworths Scientific Publications, London, pag 108 (1970).

GRIFFIN G.J. and Mivetchi H., "Proc. 3rd International Biodegr. Symp.", pag 807 (1976).

GUILLET J., "Polymers and Ecological Problems", vol 3 de Polymer Science and Technology Series, Plenum Press, cap 1, pags 14-20 (1973).

HAAGEN-Smit A.J., Bradley A.J. and Fox M.M., "Ind. Eng. Chem" vol 45, pag 2086 (1973).

HAINES J.R. and Alexander M., "Applied Microbiology", vol 28 pag 1084 (1974).

HARTLEY G.H. and Guillet J.E., "Macromolecules", vol 1, pag 165 (1968).

HAWKINS W.L. and Wothington M.A., "Journal Polymer Science" vol 62, pag S-106 (1972).



- HOLDSWORTH J.D., Scott G. and Williams D., "Journal Chemistry Society", pag 4692 (1964).
- HUANG S.J. and Byrne C.A., "Journal Polymer Science", vol (25) pag 1951 (1980).
- HUMPHREY J.S. Jr., Shultz A.R. and Jaquies D.B.G., "Macromolecules", vol 6, pag 305 (1973).
- HUMPHREY J.S. Jr., Shultz A.R. and Jaquies D.B.G., "Macromolecules", vol 7, pag 665 (1973).
- JEN-HAO L. and Schwartz A.R., "Kunststoffe", vol 51, pag 317 (1961).
- JOHNSON W.R. and Price C.C., "Journal Polymer Science", vol 45 pag 217 (1970).
- JONES P.H., Prasad D. and Heskins M., "Environ. Science Technology", vol 8, pag 919 (1974).
- KAGIYA V.T., "Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics", Londres, documento 8 (1973).
- KAMAL M.R., "Polymer Eng. Science", vol 10, pag 108 (1970).
- KATO M. and Yoneshige Y., "Macromolecul Chemistry", vol 164 pag 159 (1973).
- LINDEMAN M.K. (ed. Bikales N.M.), "Encyclopedia of Polymer Sci. and Technology", Interscience P., una división de John Wiley and Sons, New York, vol 14 (1971).
- LYONS B.J. and Lanza V.L., "Polymer Stabilization" (ed. Hawkins) Wiley and Sons, New York, pages 249-313 (1972).
- MATHESON L.A. and Boyer R.F., "Ind. Eng. Chemistry", vol 44 pag 867 (1967).
- MERDINGER E. and Merdinger R.P., "Appl. Microbiology", vol 20(4) pag 651 (1970).
- MILLER T.C. and Johnson, "Biotech.", vol 8, pag 567 (1966)
- MITCHELL J. Jr., and Perkins L.R., "Appl. Polymer Symp.", vol 4 pag 167 (1967).

MURRAY R.W. and Kaplan M.L., "Journal American Chemistry Soc." vol 90, pag 537 (1968).

MURRAY R.W., "Polymer Stabilization", Ed. Hawkins W.L., Wiley and Sons, New York, cap 5, pags. 233-280, 283 (1972).

NYKVIST N.B., "Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics", Londres, doc. 18, pags 1-13 (1973).

OLF H.G. and Peterlim A., "Polymer", vol 14, pag 78 (1973 a).

OWEN E.D. and Bailey R.J., "Journal Polymer Science", vol A-1, 10, pag 113 (1972).

PEIPER G. (ed. Bikales N.M.), "Encyclopedia of Polimer Science and Technology", vol 9, John Wiley and Sons, New York, pags 397-402 (1968).

PIKE M. and Watson W.F., "Journal Polymer Science", vol 9 pag 229 (1977).

POTTS J.E., "Aspects of Degradable and Stable Polymers", Elsevier, cap 14, pag 636 (1978).

RABEK J.F., "Chem. Stosow", vol 11, pag 53 (1967).

RANBY B. and Rabek J.F., "Photodegradation, Photooxidation and Photostabilization of Polymers", John Wiley and Sons, New York pags 128-141, 144, 237-239 (1978).

REICH L. and Stivala S.S., "Elements of Polymer Degradation" McGraw-Hill, Inc, New York, pags 32-35 (1971).

ROSATO and SCHWARTZ, "Environmental Effects on Polymeric Materials", Interscience Publishers, vol 1, cap 1, pags 13-14 (1968).

SEDRIKS W., "Environmentally Degradable Polymers", Stanford Research Institute, Menlo Park, Calif., doc 16 (1977).

SHULTZ J.M., "Polymer Materials Science", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., pag 208 (1974).

STANNETT V., Pitt C.G. and Schindler A., "Developments in Polymer Degradation", vol 4, Applied Science Publishers, London cap 8, pags 259-293 (1982).

STEPHENSON G.V., Moses B.C. and Wilcox W.S., "Journal Polymer Science", vol 55, pag 451 (1961).

STOKES S. and Fox R.B., "Journal Polymer Science", vol 56 pag 507 (1962).

TAKEUCHI Y., Harita Y. and Sekimoto A., "Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics", Londres, doc. 9 (1973).

TOKIWA Y. and Suzuki T., "Journal Appl. Polymer Science", vol 26 pag 441 (1981).

VERSHIMINA M.P. and Kuvshinshii E.V., "Polymer Science", URSS (traducción al inglés), vol 3, pag 382 (1977).

WALHAUSSER K.H., "Proceedings of the Conference on Degradable Polymer Plastics", Londres, doc 17, pag 5 (1973).

WALTER M. Bejuki, "Microbiological Degradation", Biosciences vol 4, pags 716-725 (1976).