



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

**“Efecto de tratamientos combinados de termo- y foto-oxidación sobre las propiedades fisicoquímicas del polietileno de baja densidad oxo-biodegradable de origen comercial”**

Tesis que presenta

M. en C. Maria Fernanda Rojas Trejo

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES  
POLIMÉRICOS**

Mérida, Yucatán, México

Julio de 2025

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:



M. en C. Maria Fernanda Rojas Trejo

*CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.  
POSGRADO EN MATERIALES POLIMÉRICOS*



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de Maria Fernanda Rojas Trejo titulado **Efecto de tratamientos combinados de termo- y foto-oxidación sobre las propiedades fisicoquímicas del polietileno de baja densidad oxo-biodegradable de origen comercial**, fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de investigación de Materiales compuestos y nanomateriales, en el Laboratorio de Materiales Compuestos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Alex Valdez González perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro y la codirección de la Dra. Lucien Veleva Muleskova, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad Mérida.

Atentamente



---

Dr. José Luis Hernández Stefanoni  
Director de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 20 de marzo de 2025

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Secretaria de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por el apoyo económico para la realización de los estudios de doctorado. Así mismo agradezco a Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por la utilización de los laboratorios y por todo el apoyo brindado y al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO-Cinvestav) por permitir el uso de las instalaciones de DRX y SEM-EDS, financiadas por los proyectos FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345y 204822.

Agradezco a mis asesores de tesis al Dr. Alex Valadez González y la Dra. Lucien Veleza por sus enseñanzas, guía y consejos para forjarme como una investigadora de alto nivel.

De igual manera agradezco a la M.C. Maria V. Moreno Chulim por su tiempo, por su paciencia y apoyo técnico brindado para llevar a cabo esta investigación. Así mismo, gracias a los técnicos de CINVESTAV- MERIDA en especial al M.C. Daniel Aguilar por la obtención de los difractogramas, y a Mario Herrera Salvador por el mantenimiento correctivo del difractor, al Dr. Víctor Rejón y el Dr. Leonardo Hernández por la obtención de las micrografías SEM obtención de las micrografías SEM y al Dr. Ángel Bacelis por la obtención de los espectros XPS. Agradezco a la M.C. Maria Teresa Rodríguez Hernández del CIQA por la determinación de las masas moleculares por GPC.

A mis revisores de tesis, la Dra. Gloria Ivette Bolio López, el Dr. José Gonzalo Carrillo Baeza, el Dr. Carlos Rolando Ríos Soberanis y al Dr. Emilio Pérez Pacheco por la revisión de la tesis y sus valiosos comentarios que enriquecieron este trabajo.

Y por último agradezco al laboratorio de Biotecnología Microbiana del CICY en especial a la Dra. Blondy Beatriz Canto Canché por permitirme usar sus instalaciones y proporcionarme el material necesario para llevar a cabo las pruebas de biodegradación y al Dr. Cesar de los Santos Briones por enseñarme el manejo de los equipos, así como el tiempo de enseñanza en la técnica de cultivo en agar.

## **DEDICATORIA**

Dedico con todo mi corazón esta tesis a mi esposo Leonardo que siempre estuvo a mi lado durante su elaboración. Gracias mi amor, eres mi fuerza e inspiración, deseo una larga vida a tu lado junto con nuestro hijo. Eres un hombre maravilloso y amoroso. Te amo

A mis papás Fernando Rojas y Beatriz Trejo por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad. Su dedicación y esfuerzo constante para asegurarme una educación son un regalo que valoro todos los días, también doy gracias por sus enseñanzas y los valores que me inculcaron ya que hicieron posible terminar esta tesis, los amo.

A mi hermana Belen Thamara Rojas por siempre apoyarme y decirme siempre que lograría mis metas.

## CONTENIDO

LISTADO DE FIGURAS .....	7
LISTADO DE TABLAS .....	9
RESUMEN.....	10
ABSTRACT .....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
HIPÓTESIS .....	15
OBJETIVOS.....	15
OBJETIVO GENERAL .....	15
OBJETIVOS PARTICULARES.....	15
Capítulo 1: Fundamentos teóricos.....	16
1.1 El Polietileno .....	16
1.2 Degradación de los polímeros .....	18
1.2.1 Mecanismo de degradación.....	18
1.3 Degradación termo-oxidativa .....	19
1.3.1 Reacciones termo-oxidativas.....	19
1.4 Degradación Foto-oxidativa .....	20
1.5 Biodegradación.....	23
1.6 Oxo-biodegradación .....	24
1.6.1 Aditivos pro-oxidantes .....	24
1.6.2 Mecanismo de degradación del pro-oxidante.....	25
Capítulo 2: Métodos de evaluación de la degradabilidad de polímeros .....	27
2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) e índice de carbonilo (IC).....	28
2.2 Cromatografía de permeación en gel.....	31
2.3 Difracción de rayos X (DRX) en polímeros.....	33
2.4 Análisis elemental (EDS) y el microscopio electrónico de barrido (SEM).....	36
Capítulo 3: Degradación del polietileno (PE) .....	38
3.1 Degradación abiótica y pro-oxidantes .....	39
3.2 Degradación biótica.....	40
3.2.1 Degradación por microorganismos.....	40
3.2.2 Biodegradación del PE: mecanismos enzimáticos y moleculares .....	41
Capítulo 4: Desarrollo experimental .....	42
4.1 Materiales .....	42
4.2 Métodos de degradación abiótica .....	43

4.2.1 Termo-oxidación de películas .....	43
4.2.2 Foto-oxidación de películas.....	43
4.2.3 Termo+ Foto-oxidación de películas.....	44
4.3 Caracterización físicoquímica .....	44
4.3.1 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR).....	44
4.3.2 Difracción de rayos X (DRX).....	44
4.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	45
4.3.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) .....	45
4.3.5 SEM-EDS.....	46
4.3.6 Pruebas de biodegradación .....	46
Capítulo 5: Resultados y discusiones .....	47
5.1 Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR).....	47
5.1.1 Películas OXOPEBD y PEBD sin tratamiento.....	47
5.1.2 Películas PEBD y OXOPEBD: tratamientos termos- oxidativos, foto-oxidativo y termo+ foto-oxidativos. ....	51
5.2 Cristalinidad y tamaño de los cristalitos según el análisis de los espectros de DRX .....	56
5.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	59
5.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC) .....	61
5.5 Análisis SEM-EDS.....	64
5.5.1 Películas OXOPEBD.....	64
5.5.2 Cenizas de películas PEBD y OXOPEBD .....	66
5.5 Estudios XPS de las cenizas PEBD y OXOPEBD.....	68
5.6 Estudios FTIR y de UV-Vis de los compuestos solubles en diferentes solventes.....	71
5.7 Estudios de Biodegradación (pruebas preliminares) .....	74
CONCLUSIONES .....	78
RECOMENDACIONES A FUTURO .....	80
TRABAJOS REALIZADOS.....	80
Artículos.....	80
Participación en congresos .....	81
Retribución Social .....	82
ANEXO I.....	93

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Configuraciones de cadena de polietileno [52].	17
<b>Figura 2:</b> Mecanismo de degradación de los polímeros [58].	19
<b>Figura 3:</b> La fotoquímica de los polímeros de hidrocarburos, (a) indica procesos que pueden causar la escisión de la columna vertebral.	21
<b>Figura 4:</b> Mecanismo de degradación foto-oxidativo del polietileno [40].	23
<b>Figura 5:</b> Proceso de oxidación por efecto de complejos metálicos [72].	26
<b>Figura 6:</b> Métodos de evaluación de la degradación [58].	28
<b>Figura 7:</b> Diagrama del espectro de IR por Transformada de Fourier [72].	29
<b>Figura 8:</b> Representación esquemática de la trayectoria de la radiación infrarroja y el tipo de contacto para las diferentes técnicas [79].	30
<b>Figura 9:</b> Presentación esquemática del principio básico involucrado en GPC [57].	32
<b>Figura 10:</b> Difracción de los rayos X por los planos de un cristal [101].	34
<b>Figura 11:</b> Difractómetro de polvo	34
<b>Figura 12:</b> Difractograma de un polietileno de alta densidad [65].	35
<b>Figura 13:</b> Esquema de un microscopio electrónico de barrido [72].	37
<b>Figura 14:</b> Horno de convección de aire forzado	43
<b>Figura 15:</b> Cámara de envejecimiento acelerado	44
<b>Figura 16:</b> Espectros FTIR de las películas de polietileno de baja densidad: a) con aditivo pro-oxidante (OXOPEBD) y b) sin aditivo pro-oxidante (PEBD).	47
<b>Figura 17:</b> Espectros FTIR amplificados en las regiones: a) grupos hidroperóxidos ( $3500\text{ cm}^{-1}$ - $3100\text{ cm}^{-1}$ ) y b) región de grupos carbonilos ( $1850\text{ cm}^{-1}$ – $1650\text{ cm}^{-1}$ ).	49
<b>Figura 18:</b> Espectros FTIR el intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ a los diferentes tratamientos abióticos: (a) PEBD y (b) OXOPEBD.	51
<b>Figura 19:</b> Espectros FTIR el intervalo de $1850\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ a los diferentes tratamientos abióticos.	52
<b>Figura 20:</b> Índice de carbonilo (IC) de las películas OXOPEBD y PEBD de los diferentes tratamientos abióticos: termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+ fotooxidación (TERMO+FOTO).	54
<b>Figura 21:</b> Índice de formación de los grupos carbonilos de las películas de PEBD (a) y OXOPEBD (b) a los diferentes tratamientos abióticos: termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+ fotooxidación (TERMO+FOTO).	55
<b>Figura 22:</b> Espectros de DRX de las películas de: (a) sin aditivo pro-oxidante (PEBD) y (b) con aditivo (OXOPEBD) sin tratamiento.	57
<b>Figura 23:</b> Espectros DRX de las muestras de PEBD y OXOPEB tras la termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+ foto-oxidación (TERMO+FOTO).	57
<b>Figura 24</b> Cambio en la estabilidad térmica de las muestras de película de LDPE y OXOLDPE tras diferentes tratamientos: (a) masa residual (%) en función de la temperatura y (b) tasa de pérdida de masa $dm/dT$ .	59

<b>Figura 25:</b> Distribución de masas moleculares de las películas OXOPEBD y PEBD antes y después de los tratamientos oxidativos. ....	61
<b>Figura 26:</b> Relación entre las masas moleculares (Mw) y el índice de carbonilo (IC) en: (a) PEBD y (b) OXOPEBD tratadas a los diferentes procesos oxidativos: sin tratamiento, termo-oxidativos (TERMO), foto-oxidativos (FOTO) y termo+ foto-oxidativos (TERMO+FOTO).....	63
<b>Figura 27:</b> Microscopía electrónica de barrido de la superficie de las películas de OXOPEBD (x500) en los distintos tratamientos a los que fueron expuestas: sin tratamiento, termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+foto-oxidación (TERMO+FOTO). ....	65
<b>Figura 28:</b> Microscopía electrónica de barrido de las cenizas de las películas PEBD y OXOPEBD a una magnificación de 500x.....	67
<b>Figura 29:</b> Espectros XPS para las películas PEBD (a) y OXOPEBD (b) y las cenizas a 600°C de PEBD (c) y OXOPEBD (d).....	68
<b>Figura 30:</b> Deconvoluciones de los espectros XPS para las cenizas PEBD y OXOPEBD a 600°C: a) pico C <sub>1s</sub> , b) pico O <sub>1s</sub> , c) pico Ca <sub>2p</sub> , d) pico Al <sub>2p</sub> , e) pico Zn <sub>2p</sub> y f) pico Si <sub>2p</sub> .....	70
<b>Figura 31:</b> Espectros FTIR de extractos de película de OXOPEBD en termo+ foto-oxidativas..	71
<b>Figura 32:</b> Porcentajes de extraíbles de las películas OXOPEBD a los diferentes tratamientos oxidativos. ....	73
<b>Figura 33:</b> Espectros de absorción óptica UV-Vis de los extractos de las películas OXOPEBD en condiciones de termo+ foto-oxidativas. ....	73
<b>Figura 34:</b> Crecimiento de <i>Aspergillus sp.</i> de las muestras: Control (sin muestra plástica), OXO (muestra sin tratamiento), OXO FOTO (muestra en condiciones foto-oxidativas) y OXO TERMO+ FOTO (muestras con doble tratamiento en condiciones termo-oxidativas y foto-oxidativas) durante 21 días de incubación a 25°C. ....	74
<b>Figura 35:</b> Micrografías SEM de las muestras que fueron sometidas a biodegradación por <i>Aspergillus sp.</i> ....	76

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Codificación de las muestras de OXOPEBD y PEBD según las pruebas experimentales. .....	42
<b>Tabla 2:</b> Frecuencias de las bandas características del infrarrojo de los diferentes productos de degradación [141].	50
<b>Tabla 3:</b> Resultados del porcentaje de cristalinidad ( $X_{DRX}$ ) y tamaño promedio del cristalito ( $L_{110}$ ) para los materiales PEBD y OXOPEBD a diferentes intervalos de exposición. ....	58
<b>Tabla 4.</b> Temperatura para la pérdida de peso seleccionada de las muestras de película de PEBD y OXOPEBD estudiadas tras los tratamientos oxidativos. ....	60
<b>Tabla 5:</b> Promedios de las masas moleculares de las películas de PEBD y OXOPEBD tratadas abióticamente. ....	62
<b>Tabla 6:</b> Energía de enlace (eV) y porcentajes atómicos (%) de las películas y cenizas a 600°C de las muestras PEBD y OXOPEBD .....	69

## RESUMEN

En este trabajo se estudiaron el efecto de los tratamientos termo-oxidativos, foto-oxidativos y su combinación sobre el cambio en las propiedades fisicoquímicas de películas comerciales de polietileno de baja densidad con (OXOPEBD) y sin (PEBD) la presencia de un aditivo pro-oxidante. Los tratamientos termo-oxidativos se llevaron a cabo exponiendo las películas durante 90 días a 70°C en una estufa de convección natural Equatherm. Los tratamientos foto-oxidativos se realizaron exponiendo las películas a luz UVB durante 1000 horas en una cámara QUV-Panel. Los tratamientos oxidativos combinados consistieron en exponer a la radiación UVB durante 1000 horas películas previamente termo-oxidadas a 70° durante 90 días. El cambio en las propiedades fisicoquímicas de las películas oxidadas se caracterizó mediante las técnicas analíticas de FTIR, DRX, TGA, GPC y SEM. Los resultados encontrados muestran que el incremento en el índice de carbonilo (IC), el porcentaje de cristalinidad ( $X_{XRD}$ ) y la disminución en los pesos moleculares de PEBD y OXOPEBD fue mayor para las películas que recibieron los tratamientos oxidativos combinados en comparación con aquellas que recibieron el tratamiento termo o el foto-oxidativo. Se observó un efecto sinérgico entre ambos tratamientos oxidativos en la formación de grupos ésteres y ácidos carboxílicos presentes en los productos de degradación. Los resultados obtenidos por GPC mostraron los pesos moleculares promedio  $M_z$  y  $M_{z+1}$  mostraron una disminución mayor al 80% para PEBD y OXOPEBD. Los resultados de biodegradación in vitro con *Aspergillus sp.* muestran que las muestras con el doble tratamiento tienen una mayor producción de hifas sobre la superficie del material, lo que sugiere una posible mayor asimilación por parte del microorganismo. Estos resultados sugieren que los tratamientos oxidativos combinados produjeron productos de degradación con menor peso molecular y mayor contenido de grupos éster y carboxílicos para ambos tipos de películas, con y sin aditivo pro-oxidante, lo que debería mejorar su facilidad para ser biodegradados medioambientalmente.

## ABSTRACT

In this work, the effect of thermo-oxidative and photo-oxidative treatments and their combination on the change in the physicochemical properties of commercial low density polyethylene films with (OXOPEBD) and without (PEBD) in the presence of a pro-oxidant additive was studied. Thermo-oxidative treatments were carried out by exposing the films for 90 days at 70°C in an Equatherm natural convection oven. Photo-oxidative treatments were performed by exposing the films to UVB light for 1000 hours in a QUV-Panel chamber. The combined oxidative treatments consisted of exposing films previously thermo-oxidized at 70° to UVB radiation for 1000 hours for 90 days. The change in the physicochemical properties of the oxidized films was characterized by FTIR, XRD, TGA, GPC and SEM analytical techniques. The results found show that the increase in carbonyl index (CI), percent crystallinity ( $X_{XRD}$ ) and decrease in molecular weights of LDPE and OXOLDPE was higher for those that received the combined oxidative treatments compared to those that received the thermo- or photo-oxidative treatment. A synergistic effect was observed between both oxidative treatments on the formation of ester groups and carboxylic acids present in the degradation products. The results obtained by GPC showed the average molecular weights  $M_z$  and  $M_{z+1}$  showed a decrease of more than 80% for LDPE and OXOLDPE. In vitro biodegradation results with *Aspergillus* sp. showed that the samples with the double treatment have a higher production of hyphae on the surface of the material, suggesting a higher assimilation by the microorganism. These results suggest that the combined oxidative treatments produced degradation products with lower molecular weight and higher content of ester and carboxylic groups for both types of films, with and without pro-oxidant additive, which should improve their ease of environmental biodegradation.

## INTRODUCCIÓN

Los plásticos generalmente son materiales muy versátiles formados por polímeros y aditivos. Su versatilidad los convierte en un material esencial en diferentes aplicaciones; se usan en envases (39.9%); construcción (19.8%), industria automotriz (9.8%), electrónica y comunicación (6.2%), agricultura (3.4%), ocio y deporte en el hogar (4.1%) y otros campos (16.7%) [1]. Entre los diferentes plásticos, los más utilizados en el embalaje son el polipropileno (PP), el polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), polietilentereftalato (PET) y poliestireno (PS) [2]. La mayoría de los plásticos son duraderos y resistentes a la degradación, que los hace muy atractivos para muchas aplicaciones. Sin embargo, estas mismas características tienen efectos nocivos para el medioambiente. La acumulación de plásticos en el medio ambiente sigue aumentando a ritmos cada vez mayores, principalmente porque son materiales con tasas de biodegradación muy bajas, mientras que la fabricación de materiales plásticos aumenta año tras año [3, 4]. Las poliolefinas representan una fracción importante de los plásticos sintéticos que se fabrican anualmente, y entre ellas destaca especialmente el polietileno de baja densidad (LDPE) porque la mayoría de sus productos son de un solo uso. La producción global de plásticos fue de 359 millones de toneladas métricas en el 2018 [5], se estima que la producción mundial anual se duplique en las próximas dos décadas, alcanzando los 1.000 millones de toneladas métricas en 2050 [6]. En México, los plásticos representan el 11% de los residuos sólidos urbanos [7], pero solo el 5% del plástico de los residuos se reciclan, mientras que el 40% se destina a los vertederos y el 32% al medio natural. Del total de los productos plásticos que se fabrican aproximadamente un 64% corresponde a productos fabricados con polietileno (PE) y de ellos entre el 30 y 40% se usan en aplicaciones de envases y embalaje [8]. Por otra parte, la estructura y conformación química del PE lo hacen resistente al ataque de los microorganismos, teniendo una tasa de biodegradación muy lenta de 0.5-1% durante periodos prolongados de exposición a la intemperie, de tal manera que pudieran permanecer por más de cien años en el ambiente. La acumulación de los materiales plásticos desechos en los tiraderos o rellenos sanitarios ha llevado como consecuente el deterioro ambiental. Hoy en día ya es evidente que un incorrecto manejo y la acumulación de desechos plásticos afectan los ecosistemas, la vida silvestre y la calidad de vida humana. Una estrategia atractiva para mitigar estos problemas ambientales y reducir la acumulación de estos plásticos es incrementar la biodegradabilidad del polietileno de baja densidad

(LDPE). Dos aspectos muy importantes a considerar son la rapidez de la biodegradación y el grado de mineralización, que, de abordarse adecuadamente, permitirían que el contenido de carbono de los plásticos biodegradables se convierta en nueva biomasa y CO<sub>2</sub>, en un plazo razonable [9-12]. Para que un polímero experimente mineralización debe existir una reducción sustancial de su masa molecular, para que pueda ocurrir la bioasimilación [13]. Estudios sobre parafinas alifáticas han revelado que los alcanos con baja masa molecular (<620) pueden biodegradarse [13]; por otra parte, reportes en la literatura indican que la masa molecular del polietileno puede reducir drásticamente hasta 5,000 Dalton (Da) por degradación oxidativa [13-15]. El grado de mineralización es importante, ya que es muy probable que todo el material degradado, pero no asimilado por los microorganismos, permanezca en el ambiente como microplásticos, es decir fragmentos con diámetros equivalentes menores a 5 mm.

Para incrementar la biodegradabilidad de los plásticos, una vez finalizada su vida útil, durante su fabricación se añaden aditivos basados en estearatos de metales de transición denominados oxo-degradantes, ya que en principio promueven la degradación oxidativa del LDPE. Esfuerzos importantes se han realizado con este fin, como el uso de aditivos pro-oxidantes, la incorporación de polímeros naturales (principalmente celulosa y almidón) o el uso simultáneo de pro-oxidantes y polisacáridos [16-19]. Los estearatos de Fe<sup>+3</sup>, Mn<sup>+2</sup>, o Co<sup>+2</sup> son los oxo-degradantes más utilizados mientras que el Ca<sup>+2</sup>, además del Cu<sup>+2</sup> [19-24]. Así, los materiales formados se denominan oxo-biodegradables, sin embargo, actualmente existe una controversia sobre si los plásticos oxo-biodegradables son realmente biodegradables y son utilizables como fuente de carbono por los microorganismos. Hay muchos trabajos que confirman la oxo-biodegradabilidad de los plásticos [26-31] y muchos otros consideraron que no son [33-37].

El proceso degradativo se puede resumir en dos etapas: una oxidación abiótica y un ataque biótico. El aditivo añadido durante el proceso de fabricación en determinadas concentraciones es activado por algún factor abiótico, especialmente luz y/o calor para reaccionar con el oxígeno ambiental y formar radicales libres. Fundamentalmente estos son los peróxidos e hidroperóxidos que reaccionan con el polímero favoreciendo la producción de macro-radicales poliméricos. Estos a su vez, volverán a reaccionar con el oxígeno para generar la rotura de cadenas mediante reacciones Norrish tipo I y II, produciendo productos de masa molecular baja como cetonas, aldehídos, alcoholes, lactonas, ácidos carboxílicos y dicarboxílicos, alcanos y alquenos de baja masa y otros

que en su conjunto son susceptibles al ataque enzimático de los microorganismos [12, 38, 39]. Después del proceso abiótico, la etapa biótica se lleva a cabo mediante la bio-asimilación de los compuestos oxidados del plástico, en especial los que contengan grupos carbonilos que pueden ser atacados, oxidados e hidrolizados biológicamente por hidroxilasas y oxigenasas. De esta manera, estos grupos ayudarán el proceso de respiración, en el cual entran en el ciclo denominado TCA o de los ácidos tricarbónicos, cuyos productos finales de degradación son el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [12, 40]. Los productos de la degradación termo-oxidativa o foto-oxidativa del polietileno dan lugar a cadenas poliméricas más cortas (disminución de la masa molecular) con grupos de baja masa molecular por ejemplo grupos éster y ácidos carboxílicos. La gran mayoría de las investigaciones sobre la degradación abiótica del polietileno oxo-biodegradable han estudiado por separado la influencia de la degradación termo-oxidativa [17, 26, 41-46] o foto-oxidación [15, 24, 47-52], los cuales han reportado cambios en las propiedades fisicoquímicas y/o del efecto de biodegradabilidad. Los resultados de estos estudios han demostrado que, aunque la disminución de la masa molecular y la presencia de grupos carbonilos aumentan efectivamente la tasa y la cantidad del LDPE asimilada por los microorganismos, éstas siguen siendo bajas. Además, lo que se ha observado regularmente es que los microorganismos sólo son capaces de metabolizar cadenas moleculares oxidadas cortas. Esto pone de manifiesto lo crucial que es la degradación abiótica en la biodegradación de plásticos como el LDPE con y sin aditivos oxo-degradantes.

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto combinado de la degradación termo-oxidativa y foto-oxidativa sobre las propiedades fisicoquímicas de películas comerciales de LDPE con y sin aditivo oxo-degradante. Para ello, películas comerciales de polietileno de baja densidad con un aditivo pro-oxidante (OXOPEBD) y sin pro-oxidante (PEBD) fueron sometidas a condiciones termo-oxidativas (70°C y 100°) durante 90 días, a condiciones foto-oxidativas con irradiación UV (1000 h de UVB) y posteriormente a una combinación de ambos tratamientos, es decir, películas previamente oxidadas se sometieron a irradiación UV. Para monitorear los cambios en las propiedades físicas y químicas de las películas, se aplicaron las técnicas FTIR, DRX, GPC y SEM-EDS.

## **HIPÓTESIS**

Los tratamientos combinados de termo- y foto-oxidación resultan en una degradación más eficiente de películas oxo-biodegradables de polietileno de baja densidad.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto de la degradación termo-, foto- y termo+ foto- oxidativa sobre las propiedades fisicoquímicas de películas oxo-biodegradable de polietileno de baja densidad.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- 1) Caracterización fisicoquímica de películas oxo-biodegradables comercial de polietileno de baja densidad de origen comercial
- 2) Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas sometidas a termo-oxidación.
- 3) Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas sometidas a foto-oxidación.
- 4) Caracterización de las propiedades fisicoquímicas de las películas sometidas a termo+ foto-oxidación.
- 5) Estudios de biodegradación de las películas sometidas a termo+foto-oxidación.

## Capítulo 1: Fundamentos teóricos

### 1.1 El Polietileno

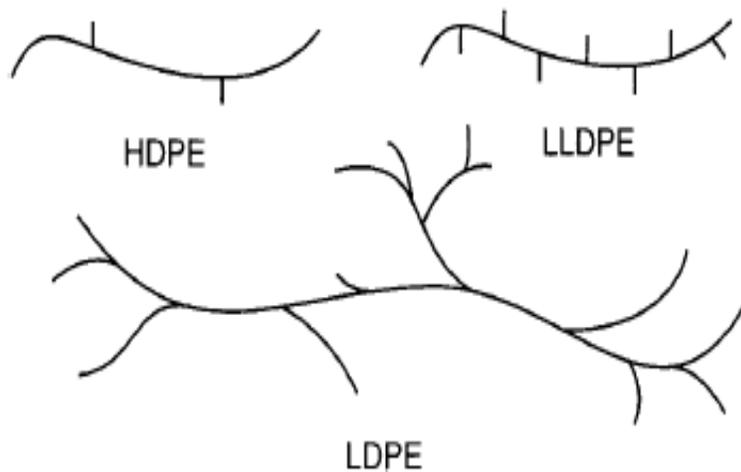
El polietileno (PE) pertenece a la familia de las resinas poliolefinas. El polietileno se encuentra entre los termoplásticos más conocidos. Es un polímero simple con repetición de grupos  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$  en su estructura.

El polietileno tiene alta tenacidad a la fractura (1.44 a 1.72 MPa  $\text{m}^{1/2}$ ), excelente resistencia química, baja permeabilidad al vapor de agua y muy baja absorción de agua. Estas propiedades combinadas con la facilidad con la que se puede procesar hacen que el PE sea uno de los polímeros con mayor volumen de producción en el mundo. El PE está limitado por tener un módulo elástico (0.621 - 0.896 GPa), límite de cedencia y punto de fusión (105 - 132°C) relativamente bajos en comparación a otros polímeros, por cuál, se utiliza para fabricar envases, botellas, películas y tuberías, etc. [53]

El polietileno se presenta en tres clasificaciones principales según la densidad: baja, media y alta. Estos rangos de densidad son generalmente 0.910–0.925  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 0.925–0.940  $\text{g}/\text{cm}^3$  y 0.940–0.965  $\text{g}/\text{cm}^3$ , respectivamente. Los grados disponibles comercialmente se desglosan por densidad en:

- PE de muy baja densidad (VLDPE)
- PE de baja densidad (LDPE)
- PE lineal de baja densidad (LLDPE)
- PE de alta densidad (HDPE)
- PE de masa molecular ultra alto (UHMWPE)

La figura 1 muestra las diferentes configuraciones de cadena que presenta el polietileno.



**Figura 1:** Configuraciones de cadena de polietileno [52].

Todos los polietilenos son relativamente blandos y la dureza aumenta a medida que aumenta la densidad. Generalmente, cuanto mayor es la densidad, mejor es la estabilidad dimensional y las propiedades físicas, particularmente en función de la temperatura. La estabilidad térmica de los polietilenos varía desde 88°C para el material de baja densidad hasta 121°C para el material de alta densidad.

Las propiedades del PE se pueden adaptar para satisfacer las necesidades de una aplicación particular mediante una variedad de métodos diferentes. La modificación química, la copolimerización y la composición pueden alterar drásticamente propiedades específicas. El homopolímero en sí tiene una variedad de propiedades que dependen de la masa molecular, el número y la longitud de las ramas laterales, el grado de cristalinidad y la presencia de aditivos como rellenos o agentes reforzantes. Es posible una modificación adicional del polietileno mediante la sustitución química de átomos de hidrógeno; esto ocurre preferentemente en los carbonos terciarios de un punto de ramificación e implica principalmente cloración, sulfonación, fosforilización y combinaciones intermedias [54].

El polietileno de baja densidad (LDPE) se forma mediante polimerización por radicales libres y contiene grupos ramificados de alquilo de dos a ocho átomos de carbono de longitud. El LDPE combina alta resistencia al impacto, tenacidad y ductilidad. Es el material de elección para las

películas de embalaje. Las películas incluyen película retráctil, película delgada para envasado automático, sacos pesados y películas multicapa (tanto laminadas como co-extruidas), en las que el LDPE actúa como una capa de sellado o una barrera al vapor de agua [53, 54].

## **1.2 Degradación de los polímeros**

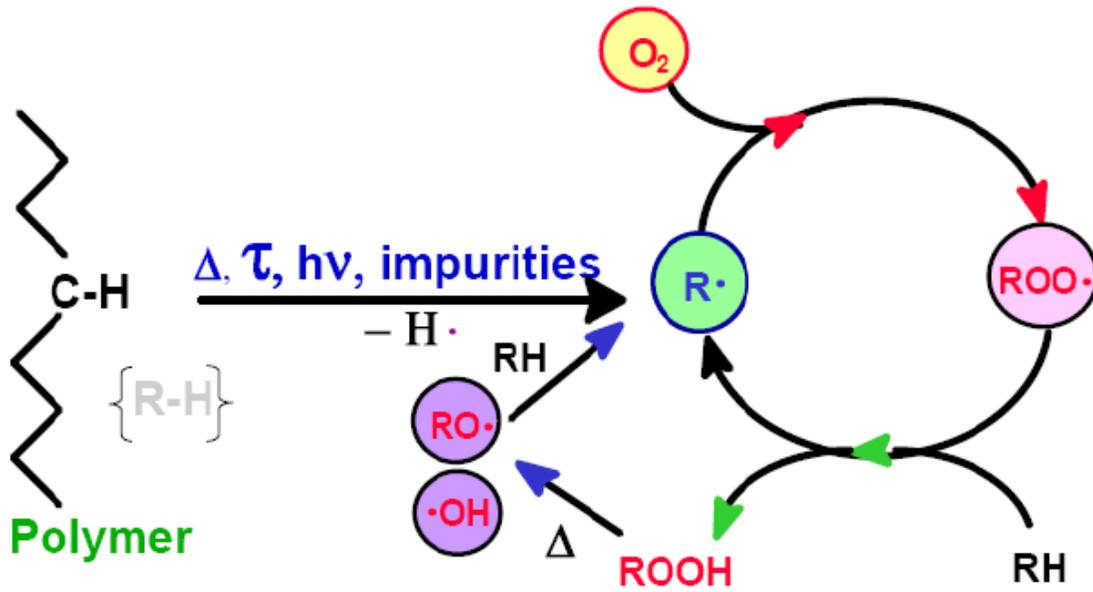
La degradación es cualquier cambio indeseable en las propiedades de un material que ocurre después de que éste ha sido puesto en servicio. En el caso de los polímeros la degradación refleja cambios en sus propiedades físicas, químicas y/o mecánicas. Los agentes que producen cambios en los polímeros rara vez actúan en forma individual, sino se puede hablar de efectos combinados de calor, radiación, sustancias químicas y energía mecánica, los que pueden estar presentes en alguna medida cuando los polímeros son expuestos a la intemperie [55].

La degradación de los se puede denotar en los cambios en las propiedades físicas y químicas, causadas por reacciones químicas generando la escisión de enlaces en la estructura de la macromolécula. En los polímeros lineales las reacciones químicas conducen a la reducción de la masa molecular, debido a una disminución en la longitud de la cadena macromolecular, que ocasiona el cambio en las propiedades del polímero y por ende su degradación, y pérdida en su funcionalidad.

Dos tipos generales de degradación se pueden distinguir: abiótica y biótica. La degradación abiótica es el deterioro causado por factores ambientales como temperatura, radiación UV, humedad y lluvia. La degradación biótica, denominada como biodegradación, es ocasionada por microorganismos que modifican y consumen el polímero ocasionando cambios en sus propiedades [56].

### **1.2.1 Mecanismo de degradación**

La degradación del polímero implica una reducción de propiedades como la resistencia a la tracción y cambios en la forma del color, etc., bajo la influencia de uno o más factores ambientales como el calor, la luz o los productos químicos. El polímero degradado se vuelve quebradizo y pierde la mayoría de sus propiedades mecánicas, lo que conduce a una reducción de su vida útil [57, 58]. El mecanismo de degradación observado en los polímeros se puede resumir como se muestra en la Figura 2:



**Figura 2:** Mecanismo de degradación de los polímeros [58].

El calor, la luz solar y las acciones microbianas son las principales causas de la degradación del polímero y su mecanismo se discutirán en detalle a continuación. Para diseñar y desarrollar nuevos polímeros biodegradables es importante comprender los mecanismos de degradación.

### 1.3 Degradación termo-oxidativa

La degradación de los polímeros, por medio de temperatura, es un proceso de deterioro molecular que resulta del calentamiento a altas temperaturas, donde los componentes de la cadena polimérica comienzan a separarse y a reaccionar entre sí. Estas reacciones químicas que se producen provocan cambios tanto físicos como químicos de las propiedades originales. La degradación térmica generalmente provoca cambios en la masa molecular, reducción de la ductilidad, fragilidad, cambios en el color y fracturas [60].

#### 1.3.1 Reacciones termo-oxidativas

El oxígeno molecular está presente en su estado basal como un triplete  $O_2$  [18], donde el oxígeno tiene la habilidad de difundirse principalmente a través de las regiones amorfas de las poliolefinas, mientras que las regiones cristalinas no son tan accesibles porque están muy empaquetadas. En presencia de oxígeno muchos polímeros sufren de reacciones de escisiones de cadena rápida debajo de su punto de fusión, la presencia de ramificaciones, la presencia de carbonos terciarios entre otros

son sitios lábiles a la oxidación. Por lo general, el mecanismo de reacción en cadena es apropiado para describir las reacciones de oxidación de los polímeros:

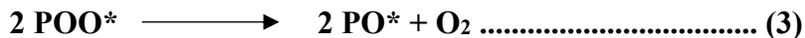
El oxígeno molecular tiene una naturaleza biradical, y reacciona fácilmente con otros compuestos orgánicos o radicales libres generando radicales peroxídicos:



Los radicales peroxídicos formados abstraen un hidrógeno de otra molécula del polímero (PH) para formar un macro hidroperóxido:



Alternativamente, dos radicales peroxi pueden reaccionar para producir oxi-radicales poliméricos:



#### 1.4 Degradación Foto-oxidativa

La foto-oxidación se debe a la tendencia natural de la mayoría de los polímeros a reaccionar gradualmente con el oxígeno atmosférico en presencia de luz. Para lograr este efecto se emplean agentes sensibles a la luz para acelerar esta tendencia natural. El mecanismo de foto-degradación involucra la absorción de luz ultravioleta que provoca la generación de radicales libres, que promueven un proceso de autooxidación que conlleva al rompimiento eventual de la cadena polimérica [40].

La degradación foto-oxidativa de todos los polímeros se puede describir en términos de una combinación de los siguientes procesos:

- (i) absorción de fotones por cromóforos que dan como resultado la excitación electrónica de estos últimos;
- (ii) la ruptura de algunos enlaces por una fracción de la energía de excitación para producir radicales libres (el resto de la energía electrónica se disipa en uno o más procesos fotofísicos);
- (iii) reacción (s) posterior (es) de los radicales, frecuentemente con oxígeno atmosférico, en procesos en cadena [61].



y formar estados excitados, singulete y luego tripletes que conducen a la ruptura del polímero por formación de radicales. Los radicales formados pueden añadir oxígeno molecular y producir fragmentos oxigenados. Los dobles enlaces pueden atrapar moléculas de oxígeno mediante un proceso en el cual el doble enlace se desplaza hacia un enlace adyacente C-C, formando un grupo hidroperóxido [65, 66].

La foto-oxidación comprende tres etapas:

- la iniciación, en la que ocurre la absorción de radiación UV que permite la ruptura de enlaces de la cadena principal;
- la etapa de propagación o reacción de auto-oxidación, en la cual se forman hidroperóxidos; en ella se ocurre la ruptura de la cadena principal del polímero a través  $\beta$ -oxidación y se forman olefinas;
- en la última etapa de terminación, que produce por la reacción de radicales libres entre sí o por la adición de estabilizadores de los plásticos, cuyo resultado es formar un producto inerte [40, 61, 65]

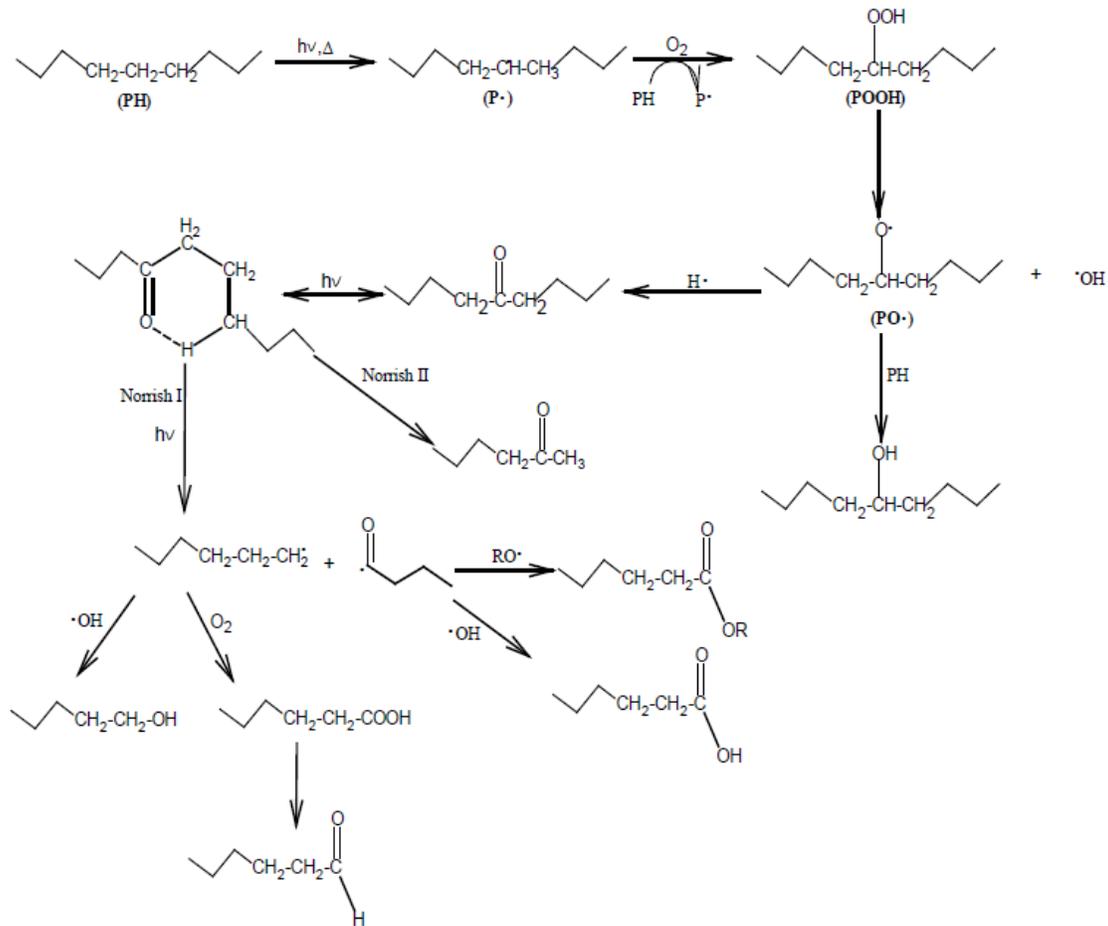


Figura 4: Mecanismo de degradación foto-oxidativo del polietileno [40].

## 1.5 Biodegradación

Los organismos vivos no sólo pueden sintetizar las proteínas, ácidos y polisacáridos incluida la celulosa, sino pueden degradarlos. Es evidente que todos los productos poliméricos naturales, incluida la madera y el marfil, se biodegradan. Esto se debe a la acción de las enzimas de las cuales hay diferentes familias y cuya acción se combate con limpieza y aislamiento fisicoquímico.

Por otro lado, como los polímeros sintéticos generalmente no son sensibles a las enzimas generadas por los microorganismos, la causa principal de degradación biológica son los microbios. En general los polímeros pueden ser atacados por los organismos vivos químicamente o físicamente. La biodegradación se refiere a la degradación y asimilación de los polímeros por los organismos vivos, principalmente microorganismos tales como hongos, bacterias y actinomicetos. En consecuencia,

el polímero experimenta la fragmentación, la pérdida de propiedades mecánicas y modificaciones químicas. La biodegradabilidad se puede definir como la capacidad de un material para descomponerse de manera natural en agua, CO<sub>2</sub> y biomasa por la acción de los microorganismos [66].

Para aumentar la biodegradabilidad de un polímero se llevan a cabo diferentes modos de degradación, ya sea degradación abiótica (por ejemplo, degradación debido a agentes como oxígeno, agua y luz solar) o degradación biótica (por ejemplo, degradación debido a microorganismos), los cuales pueden combinarse sinérgicamente en condiciones naturales para degradar los polímeros, lo que lleva a diferentes grados de degradabilidad (por ejemplo, fragilización, fragmentación, solubilización) y cada acción específica es difícil de aislar [55, 67].

### **1.6 Oxo-biodegradación**

El término oxo-biodegradación se utiliza para describir el proceso de degradación de polímeros en dos etapas. La primera etapa, llamada abiótica, involucra la reacción del oxígeno del aire con el polímero. La cadena polimérica es oxidada, por termo-oxidación o foto-oxidación, lo que produce fragmentos moleculares de baja masa molecular. La incorporación de oxígeno a la cadena polimérica resulta en la formación de grupos funcionales como ácidos carboxílicos y ésteres, así como aldehídos y alcoholes. Además, los polímeros cambian su comportamiento de hidrofóbico a hidrofílico, formándose compuestos hidrosolubles. La etapa abiótica determina la velocidad de todo el proceso. La segunda etapa es la degradación biótica (biodegradación) por los microorganismos (bacterias, hongos y algas) que consumen los fragmentos oxidados de la cadena polimérica para formar CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y biomasa [40].

#### **1.6.1 Aditivos pro-oxidantes**

Los aditivos pro-oxidantes son sustancias químicas que aceleran el proceso de degradación de un plástico junto con el oxígeno a ciertas condiciones de humedad, radiación solar y temperatura. Su utilidad radica en su habilidad de catalizar la descomposición de hidroperóxidos en radicales libres [68, 69].

Los aditivos pro-oxidantes más utilizados son los iones de metales de transición, aunque también se utilizan materiales no metálicos. Los metales de transición más utilizados incluyen al hierro (Fe), cobalto (Co) y manganeso (Mn). El hierro es sensible a la foto-degradación, mientras que el manganeso y el cobalto son sensibles a la degradación térmica (termo-oxidación). Estos iones

metálicos son introducidos en los plásticos en cantidades muy bajas, en la forma de sales metálicas, como: ácidos grasos esteáricos, amidas, ditiocarbamatos, ferroceno, óxidos metálicos y carboxilados. Las marcas de aditivos pro-oxidantes más utilizadas actualmente son: aditivo polimérico totalmente degradable, (TDPA, por sus siglas en inglés), Renatura, Reverte, AddiFlex, d2W y Scott-Gilead technology [12, 40, 68, 69].

La empresa “Renatura” utiliza un porcentaje de pro-oxidante de 2% en masa de una mezcla entre estearato de hierro, más un antioxidante y absorbedores de radiación UV. Además, utiliza un aditivo constituido por un foto-inhibidor más un ion pro-oxidante y aditivos orgánicos, los cuales promueven la degradación por microorganismos. El pro-oxidante de la marca “AddiFlex” promueve la degradación térmica y trabaja en conjunto con carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Este pro-oxidante tiene la habilidad de aumentar la degradación por efecto de rayos UV hasta en un 66%, con la ventaja de utilizar menor cantidad de aditivo. La empresa asegura que este pro-oxidante es biodegradable y es finalmente transformado a  $\text{CO}_2$ , agua y biomasa. Su composición incluye carboxilados de Fe, Mn, Cu, Co y Ni, además de almidón y  $\text{CaCO}_3$  [39]. Otro pro-oxidante “d2W” se añade en cantidades entre el 1 y 3 % en masa, se degrada abióticamente en presencia de oxígeno, se añade en cantidades entre 1y 3% en peso [70]. Este pro-oxidante contiene sales metálicas de manganeso y estabilizantes en diferentes proporciones para producir diferentes tiempos de estabilidad.

### **1.6.2 Mecanismo de degradación del pro-oxidante**

La oxo-degradación catalizada por sales metálicas ocurre por mecanismos de radicales libres, mediante el efecto de luz o calor, dando lugar a la formación de hidroperóxidos y éstos actúan como poderosos iniciadores de la degradación. Los hidroperóxidos pueden descomponerse para formar radicales libres alcoxis y producir grupos hidroxilo y carbonilo, dando lugar a la formación de productos terminales como ácidos carboxílicos, ésteres, aldehídos y cetonas [23, 28, 46, 71, 72].

Los radicales libres formados,  $\text{R}^*$  y  $\text{RCOO}^*$ , reaccionan con el polímero (PH) por efecto de calor o radiaciones, ocurriendo la escisión de cadenas, formando radicales  $\text{P}^*$ . Una vez formados los radicales, el oxígeno es absorbido y se producen hidroperóxidos (POOH), para finalmente llevar la producción de grupos carbonilo (cetonas), carboxilo (ácidos), hidroxilo (alcoholes) e insaturaciones a lo largo de la cadena polimérica.

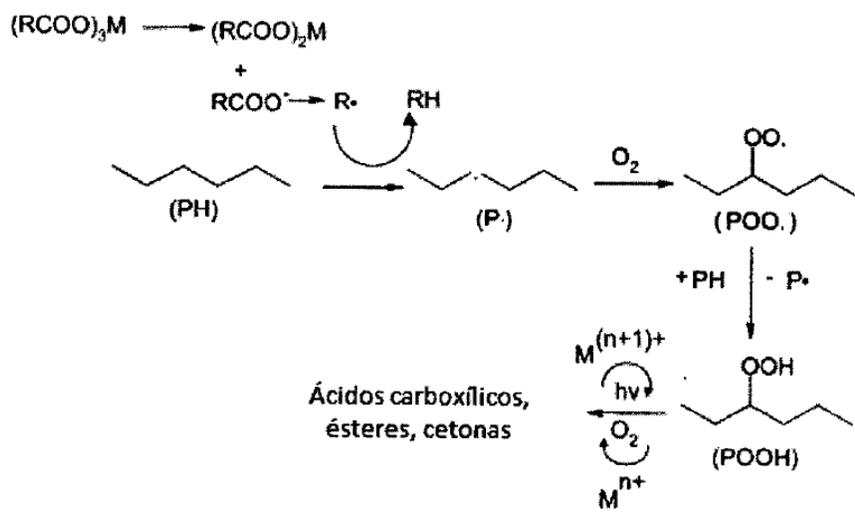


Figura 5: Proceso de oxidación por efecto de complejos metálicos [72].

## Capítulo 2: Métodos de evaluación de la degradabilidad de polímeros

Como se ha mencionado anteriormente, la degradación de los polímeros en el medio ambiente es una combinación de la influencia de factores de luz, calor, oxígeno, microorganismos, etc. Por tal razón, se han desarrollado técnicas adecuadas para poder monitorear estos efectos. Los factores que se deben considerar para la evaluación de la degradabilidad son los siguientes:

Estructurales:

- Cambios físico-mecánicos
- Cambios químicos y productos formados
- Pérdida de masa molecular

Entorno

- Natural
- Simulado
- Acelerado

Polímero

- Concentración
- Forma

Destino

- Efectos ambientales

Basados en estos factores, se han desarrollado varios métodos para evaluar la degradabilidad de los polímeros [57]. La degradación altera las propiedades de los polímeros que pueden controlarse mediante el uso de muchas técnicas analíticas. En la Figura 6 se resumen varios métodos utilizados para monitorear la degradación y analizar los productos de degradación.

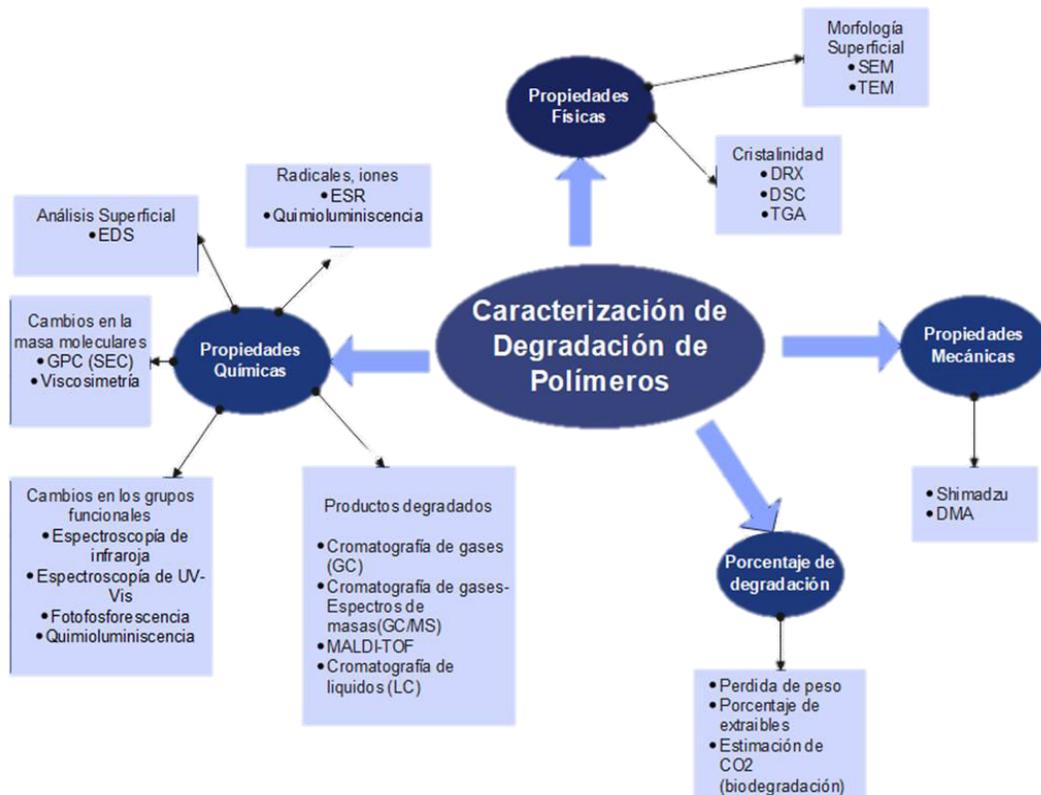
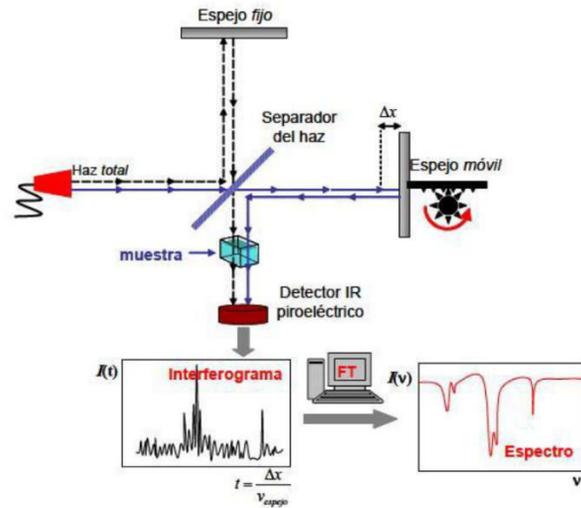


Figura 6: Métodos de evaluación de la degradación [58].

De las técnicas presentadas, para esta investigación se han seleccionado las siguientes: FITR, GPC, XRD y SEM-EDS, las cuales se detallarán a continuación.

## 2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) e índice de carbonilo (IC)

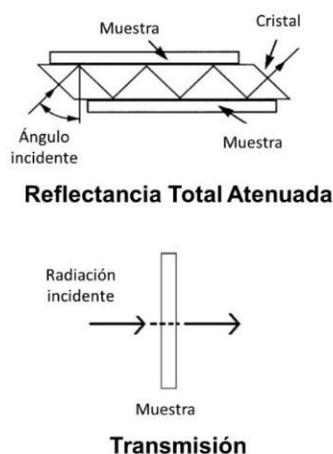
Los grupos funcionales formados en la superficie durante la degradación de polímero pueden ser determinados usando la espectroscopia infrarroja (espectroscopia IR o vibracional). La espectroscopia IR es una medida de la absorción de frecuencias IR por muestras colocadas en el camino de un haz de luz. Un rayo de protones en forma de láser bombardea la superficie de la muestra y se emite un fotón después de la excitación, como se ilustra en la Figura 7. La radiación emitida se encuentra en la región de IR vibracional y también se refiere en términos de números de onda ( $\nu$ ), que es el número de ondas por área ( $\text{cm}^{-1}$ ). El espectro resultante representa la absorción y transición molecular creando un espectro único para cada muestra [58, 73].



**Figura 7:** Diagrama del espectro de IR por Transformada de Fourier [72].

Esta técnica se ha utilizado ampliamente para cuantificar e identificar la funcionalidad química y la estructura de los polímeros [39, 74-80]. La absorción de radiación electromagnética en los espectros infrarrojos generalmente se analiza entre 4000 y 500 números de onda (FTIR de rango medio) y está relacionada con los cambios en los niveles de energía vibracional y rotacional. La espectroscopía FTIR tiene ventajas sobre otras técnicas de caracterización, ya que no es destructiva y es capaz de dar información estructural detallada con alta sensibilidad y alta precisión. La adquisición espectral es relativamente rápida y el posterior procesamiento de datos y su manejo se ve facilitado por ordenadores personales y un potente software [81]. Hay varios modos que pueden emplearse para obtener espectros FTIR, dependiendo de las consideraciones ópticas de la muestra, la iluminación y la geometría del detector [81]. Las principales configuraciones ópticas para la espectroscopía FTIR son: transmisión, reflectancia total atenuada (ATR), reflectancia difusa y técnicas foto-acústicas [82-84]. En FTIR-ATR existe un contacto íntimo entre la superficie de la muestra a analizar y un cristal. El rayo entra en el cristal por un extremo, viaja a través del cristal y excita la superficie de la muestra. De esta manera se registran las longitudes de onda de los fotones emitidos por la muestra. Los picos ocurren en longitudes de onda que corresponden a grupos funcionales conocidos. La profundidad de penetración del haz incidente depende del índice de refracción del cristal y la muestra, y también de la longitud de onda del fotón. Sin embargo, es del orden de 0,5-3  $\mu\text{m}$  [58].

El FTIR en modo de transmisión funciona con el haz enfocado sobre la muestra y a través de un lente. Esta lente produce una imagen de alta calidad de la muestra sin las complicaciones de las aberraciones cromáticas y la limitada transmisión de frecuencia de los sistemas de lentes refractarias [85]. Se coloca una apertura variable en la imagen para permitir el ajuste del tamaño de un área de interés. En la espectroscopia FTIR de transmisión es posible obtener fácilmente información química cuantitativa fiable. La cuantificación depende de que las intensidades de las bandas espectrales, linealmente proporcionales a la concentración de cada componente en la muestra [81, 82]. Las técnicas de transmisión y reflectancia se representan esquemáticamente en la Figura 8.



**Figura 8:** Representación esquemática de la trayectoria de la radiación infrarroja y el tipo de contacto para las diferentes técnicas [79].

La espectroscopia FTIR se ha empleado para estudiar los cambios en la química de la superficie del polietileno después de tratamientos abióticos. Varios artículos han reportado el uso de la espectroscopia FTIR para controlar la formación del grupo carbonilo [17, 38, 39, 45, 58, 71, 74, 86-91]. En el espectro IR, la región del carbonilo está compuesta por diferentes bandas superpuestas que incluyen: las de ácidos ( $1712\text{ cm}^{-1}$ ), cetonas ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), aldehídos ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) y lactonas ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ). Los grupos carbonilo suelen representar la mayoría de los productos de oxidación [92]. El cambio de la concentración de grupos carbonilo se puede utilizar para monitorear el progreso de la degradación (oxidación) del material. Los cambios de oxidación en la banda de carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) ha dado lugar a un método denominado índice de carbonilo (IC) [74,

93, 94]. Cuando el polietileno se oxida, se producen compuestos de baja masa molecular en la superficie y en la mayor parte de la película [95].

El IC se utiliza para monitorear o dar seguimiento específicamente la banda de absorción de las especies de carbonilo formadas durante los procesos de foto- oxidación o termo-oxidación en el rango de 1850 -1650  $\text{cm}^{-1}$ , midiendo una relación del pico de carbonilo en relación con un pico de referencia [74, 93]. Muchos estudios han estudiado y registrado el IC como una forma común de monitorear este cambio fisicoquímico; sin embargo, no existe un método universal actual para determinar el IC. De hecho, al buscar en la literatura, se informa de una multitud de métodos diferentes [94, 96].

En este trabajo el índice de carbonilo (IC) será estimado con la ecuación 4, de acuerdo con el método propuesto por Almond y col. [74]. En este método se integra el intervalo del espectro de FTIR comprendido entre 1850 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  y se normaliza con respecto al área de integración del pico de absorción del metileno ( $\text{CH}_2$ ) en el rango de 1500-1420  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\text{IC} = \frac{\text{Área de los picos de absorción de los carbonilos (1850– 1650 } \text{cm}^{-1})}{\text{Área del pico de absorción del metileno (1500–1420 } \text{cm}^{-1})} \dots\dots\dots(4)$$

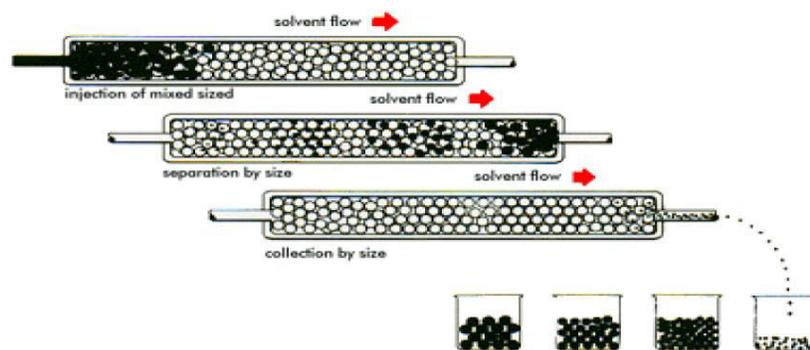
## 2.2 Cromatografía de permeación en gel

Los polímeros no se caracterizan por un valor único de la masa molecular. Más bien, un polímero dado tendrá una distribución de la masa molecular, la que describe la relación entre el número de moles de cada especie (i) de polímero ( $N_i$ ) y la masa molar ( $M_i$ ) de esta especie. Los valores más comúnmente usados para describir las propiedades del polímero son la masa molecular promedio en número ( $M_n$ ) y la masa molecular promedio en masa ( $M_w$ ). La masa molecular promedio describe las propiedades que dependen del número de moléculas presentes en el polímero, mientras que la masa molecular promedio en masa describe las propiedades que dependen no solo del número de moléculas del polímero, sino también del tamaño o la masa de cada molécula del polímero [97].

La cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) también conocida como cromatografía de exclusión por tamaño, se utiliza ampliamente para la separación de macromoléculas disueltas por tamaño con base en su elución desde columnas llenas de un gel

poroso. La técnica GPC implica pasar una solución que contiene la muestra a analizar a través de un medio que hace una absorción selectiva para los diferentes componentes de la solución, separando las cadenas poliméricas por su tamaño. Esta técnica se compone de dos fases, una móvil que es un disolvente orgánico (en general, tetrahidrofurano o tolueno) y una estacionaria, que es un sólido poroso, donde el tamaño del poro puede ser uniforme o de una mezcla de tamaños, dependiendo de las columnas elegidas [73].

El principio básico que subyace a la separación de diferentes fracciones de una muestra polidispersa se basa en el tamaño de las moléculas de polímero individuales que exploran el sistema de poros del material de la columna. Las moléculas grandes se excluyen de los poros pequeños y solo pueden difundirse en una parte restringida del sistema de poros dentro de las esferas, mientras que las más pequeñas entrarían en los poros de las esferas (Figura 10). De esta manera las moléculas grandes tendrían menos tiempo de residencia y emergerían primero. El tiempo que tarda una fracción específica en eluir se denomina "tiempo de retención" [58]. Para conocer los valores de las masas moleculares se requiere un calibrado con patrones [98]. Los materiales de relleno de la columna son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso [73].



**Figura 9:** Presentación esquemática del principio básico involucrado en GPC [57].

### 2.3 Difracción de rayos X (DRX) en polímeros

La difracción de rayos X resulta ser muy poderosa más poderosas para el estudio del estado sólido de polímeros. En general, la mayor parte de la información útil se obtiene en polímeros que forman fibras orientadas, microcristalinos o están constituidos por cristales simples (monocristales) [99].

Muchos polímeros son parcialmente cristalinos. Los espectros de rayos X de los polímeros cristalinos muestran simultáneamente rasgos nítidos asociados con regiones de orden tridimensional, y rasgos más difusos característicos de sustancias molecularmente desordenadas, como los líquidos. Al ser producidos ambos tipos de caracteres, se considera como una conformación de que en la mayoría de los polímeros cristalinos coexisten regiones ordenadas y desordenadas. Las propiedades finales de un sistema semicristalino están relacionadas con el grado de cristalización, estructura de los cristalitas laminares, su tamaño y distribución en la región interfacial y amorfa. Estos parámetros estructurales dependen de la masa molecular y de la historia térmica impuesta a la muestra [100, 101].

Los experimentos realizados con difracción de rayos X dan lugar a los siguientes tipos de información:

- estimación del grado de cristalinidad de la muestra;
- determinación de la orientación de los cristales;
- análisis de la macroestructura del polímero, la forma en la que se empaquetan los cristales y los bucles de las cadenas;
- determinación de la estructura molecular, incluyendo la conformación de la cadena y la posición de los átomos individuales.

Los rayos X se generan cuando un haz de electrones de alta energía incide en una superficie de un metal (generalmente cobre, molibdeno o hierro). El haz de rayos X generado posee un espectro que consta de dos partes, una banda ancha de radiación continua y unas líneas características, llamadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$ . Estas líneas pueden ser separadas por filtros apropiados para obtener radiación de rayos X monocromática.

Una red cristalina se puede considerar como una familia de planos que se extiende a través de los átomos que la forman. Estos planos se especifican cristalográficamente mediante un conjunto de tres números (hkl), llamados índices de Miller. La radiación ondulatoria incidente se supone que

es reflejada por estos planos. El espaciado entre un conjunto de planos adyacentes,  $d_{hkl}$ , (con índices de Miller (hkl), se puede calcular a partir de la relación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \text{Sen}\theta \quad \dots\dots\dots(5)$$

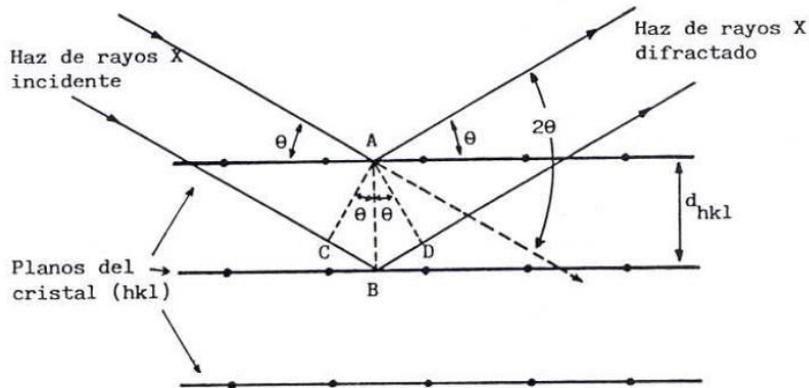


Figura 10: Difracción de los rayos X por los planos de un cristal [101].

donde  $n$  es el número de orden (0, 1, 2, 3, ...),  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\theta$  es la mitad del ángulo que forman el haz incidente y el difractado. En la Figura 10 se muestra la geometría de la difracción de rayos X [99, 103].

El grado de cristalinidad de un polímero semicristalino se puede determinar mediante el análisis de la intensidad de la radiación de rayos X dispersada por la muestra. Para la medida de la intensidad es más conveniente utilizar un sistema detector difractométrico (Figura 11).

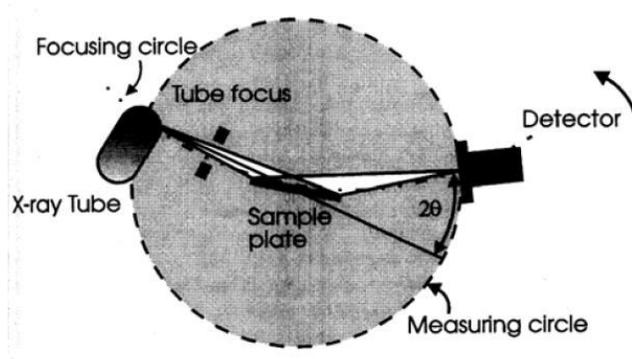
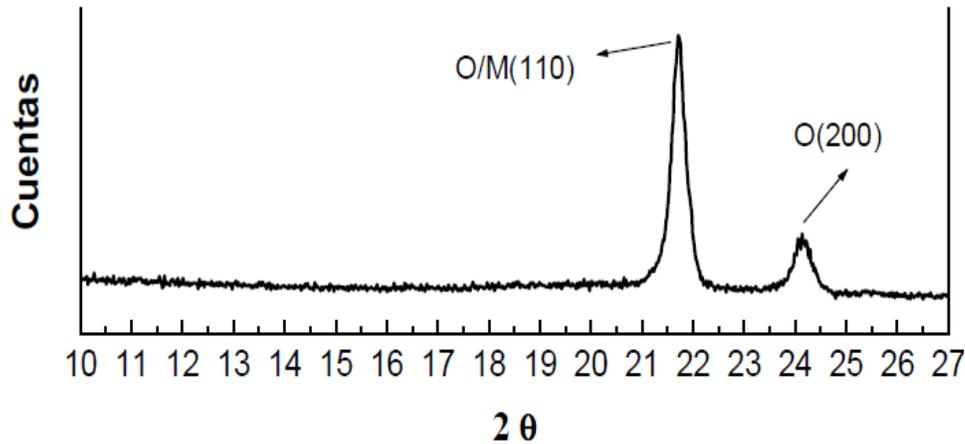


Figura 11: Difractómetro de polvo

En la Figura 12 se muestra la intensidad de los picos obtenidos del espectro de rayos X de una muestra de polietileno [104]. Como vemos existen dos picos, que corresponden a las reflexiones de los planos de átomos (1 1 0) y (2 0 0), de los cristales ortorrómbicos del polímero. Sin embargo, los picos no son muy filosos, sino presentan un ancho, debido a la dispersión en el material presente de zonas cristalinas y zonas amorfas [102, 105].



**Figura 12:** Diffractograma de un polietileno de alta densidad [65].

La dispersión producida por un átomo se considera produciendo tanto si forma parte del cristal como si se encuentra en una zona amorfa. Las intensidades debidas a los átomos del cristal se suman a una interferencia constructiva y dando lugar a un pico que satisface la condición de Bragg. En las zonas amorfas, la dispersión tiene lugar en todas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles y dando lugar a un pico muy difuso.

El grado de cristalinidad puede entonces relacionarse con estas dos zonas del diagrama de difracción, suponiendo que la relación entre la cantidad de material cristalino y amorfo es igual a la relación de la intensidad total (integrada) de la parte cristalina y amorfa del espectro. Así, la fracción de cristalinidad,  $\chi_c$ , viene dada por la ecuación:

$$\chi_c = \frac{I_c}{I_c + I_a} = \frac{\int_0^\infty s^2 I_c(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \dots\dots\dots(6)$$

donde  $s=(2sen\theta/\lambda)$ ,  $I(s)$  es la intensidad total dispersada,  $I_c(s)$  es la intensidad correspondiente a las zonas cristalinas e  $I_a$ , la de las zonas amorfas. Debido a que la ecuación anterior es simplemente

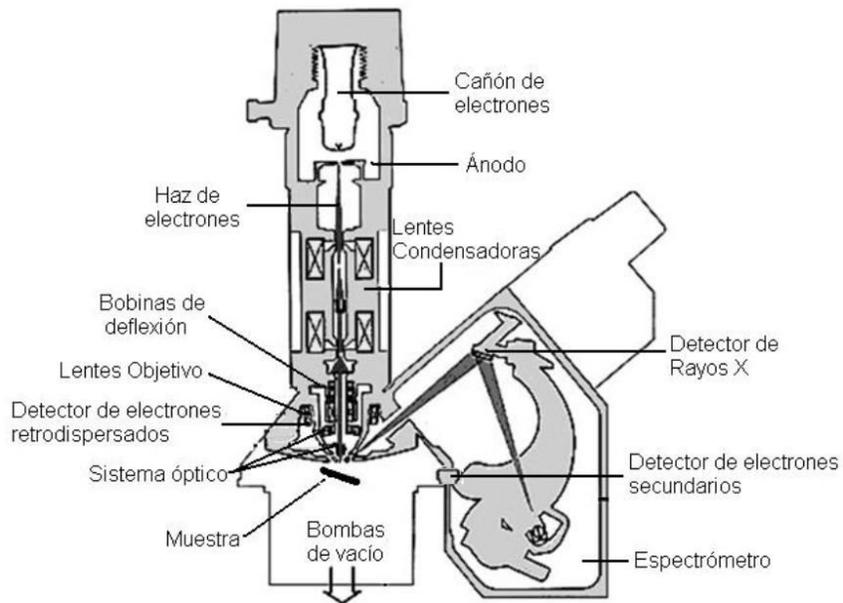
una relación de intensidades, no tiene dimensiones y no es necesario conocer el factor correspondiente a la conversión de área a intensidad de rayos X. La mayor dificultad de este procedimiento es que, muchas veces es difícil separar las intensidades correspondientes a ambas zonas. Solamente cuando se conoce bien la curva de la parte amorfa es posible obtener buenos resultados, ya que puede sustraerse de la curva total y obtener la correspondiente a las reflexiones del cristal [99, 102, 105].

#### **2.4 Análisis elemental (EDS) y el microscopio electrónico de barrido (SEM)**

El análisis elemental es una técnica instrumental utilizada para la determinación de los porcentajes en masa o atómicos de elementos existentes en muestras en estados sólidos y líquidos, estables e inestables, de todo tipo de naturalezas.

El análisis se puede realizar al ser acoplado un detector de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) con un microscopio electrónico de barrido (SEM), que utiliza un haz de electrones acelerados que inciden en lugar de interés en la superficie, para formar una imagen ampliada de la superficie y obtener su análisis elemental (Figura 13). Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de la morfología de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo (10-100 nm), la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. El SEM está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI, Secondary Electron Image) y un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de topografía de la superficie (BEI, Backscattered Electron Image). La colección de rayos X generados por la muestra permite realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución de elementos en la superficie, al ser procesada con el detector EDS [73, 105, 106] y obtener un mapeo elemental de la capa superficial de la muestra.

Debido a que es posible enfocar un haz de electrones muy finamente (en la escala de nanómetros), el SEM puede proporcionar un alto nivel de detalle topográfico. Un requisito importante es que la muestra sea eléctricamente conductora, ya que, de lo contrario, no se obtendrá una imagen nítida. La conductividad generalmente se logra depositando una película de metal, como el oro, de 50-100 Å de espesor sobre la muestra por vacío (un espesor tal no afecta materialmente la resolución de los detalles de la superficie) [106].



**Figura 13:** Esquema de un microscopio electrónico de barrido [72].

### Capítulo 3: Degradación del polietileno (PE)

El polietileno (PE) consta de moléculas con una masa molecular ( $M_w$ ) extremadamente alto, típicamente varios cientos de miles de Daltons (Da), ensambladas a partir de unidades uniformes  $-CH_2-$ . La masa molecular en sí mismo representa un problema serio porque una molécula de este tamaño no puede entrar en la célula, es inaccesible para los sistemas enzimáticos intracelulares. Sin embargo, al ser cortadas las macromoléculas en fragmentos más pequeños, los microorganismos que se encuentran a menudo en la solución en la producción de enzimas extracelulares, al ser cortadas macromoléculas en fragmentos más pequeños, estos finalmente pueden atravesar una pared celular y una membrana citoplasmática. La molécula de PE contiene solo enlaces C-C y C-H no polares que no proporcionan centros para el ataque nucleofílico o electrofílico, y las posibilidades de su reactividad química están muy limitadas, principalmente a reacciones radicales. Los componentes más reactivos son los raros defectos en la estructura del polímero, tales como los carbonos terciarios de ramificación, dobles enlaces y grupos que contienen oxígeno presente incidentalmente. Pero las posibilidades de que estos defectos estén presentes son muy bajas y, por lo tanto, su influencia en el proceso general es muy limitada. Sin embargo, ha sido encontrado que la presencia de grupos como los de vinilideno puede influir en la foto-oxidación del polietileno [107].

La degradación del PE puede ocurrir por degradación química (humedad y oxígeno), térmica (altas temperaturas), foto-térmica (luz solar) o biológica (microorganismos). La degradación está influenciada por diferentes factores como las características y naturaleza del polímero, el tipo de microorganismo utilizado y el pretratamiento empleado en el proceso. Las características físicas del PE pueden alterarse mediante la exposición a la radiación ultravioleta (UV), ya que la luz ultravioleta rompe los enlaces de carbono e hidrógeno, liberando radicales libres y dando lugar al PE en moléculas más pequeñas. Además, la alta intensidad de los rayos UV puede acelerar la degradación del plástico y mejorar la biodegradabilidad del PE, y este proceso es necesario para aumentar la hidrofilia del polímero facilitando la unión y degradación bacteriana [101].

### 3.1 Degradación abiótica y pro-oxidantes

La oxidación inicial del polietileno es necesaria para reducir su masa molar en un orden de magnitud y convertirlo de polímero hidrófobo en un polímero hidrofílico [11]. Aunque se han realizado muchos estudios sobre la oxidación térmica del polietileno [20, 24, 28, 39, 45, 77, 108, 109], aún no se ha establecido el nivel mínimo de oxidación abiótica necesario para que la película de PE sea finalmente biodegradable. Sin embargo, se ha demostrado que las parafinas lineales, por debajo de un peso molecular de aproximadamente 500 Da, son fácilmente utilizadas por varios microorganismos [110].

Los estearatos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  son los pro-oxidantes más utilizados [23, 24, 71, 107, 111, 112]. Los estudios han descrito que los pro-oxidantes se están agregando a los plásticos para hacerlos más vulnerables a las actividades microbianas, por lo que este proceso puede reducir la acumulación a largo plazo de micro partículas en el medio ambiente [48, 113]. Varios estudios han demostrado que las películas pre- tratadas con pro-oxidantes tienen una mayor mineralización que las no tratadas [20, 39, 77, 114]. Chiellini y col. [28] mostró que una película pre- oxidada exhibía 60% y 80% de mineralización de incubación en condiciones de suelo o composta, respectivamente, después de aproximadamente un año y medio de incubación.

Khabbaz y col. [45] y Jakubowicz y col. [71, 115] estudiaron el efecto de la temperatura y el oxígeno sobre la degradabilidad del polietileno que contiene prooxidantes. Después de varios períodos de oxidación, se evaluaron los efectos de la termo-oxidación midiendo la masa molecular de los materiales ( $M_w \approx 10\ 000$  Da). Estos estudios revelaron que la temperatura es el factor más importante que influye en la tasa de degradación termo-oxidativa del polietileno y la concentración de oxígeno es de importancia insignificante. Estos estudios revelaron que la temperatura es el factor más importante que influye en la velocidad de degradación termo-oxidativa del polietileno y la concentración de oxígeno es de importancia insignificante. La velocidad de biodegradación aeróbica de los productos de oxidación se evaluó en condiciones controladas de compostaje, midiendo la cantidad de dióxido de carbono producido y se encontró que el grado de bioasimilación era del 60% después de 180 días.

Kounty y col. [116] estudiaron la oxidación abiótica (foto-oxidación y termo-oxidación) de películas de polietileno de baja densidad de alta densidad (PEAD), que contienen una combinación de antioxidantes y pro-oxidantes, al ser expuestos aproximadamente 3 años a la intemperie. Para

ambos materiales, se observó una reducción drástica de la masa molecular (para el PEBD  $M_w = 5\ 300$  Da) y un estrechamiento de las curvas de distribución de la masa molecular con el progreso de la oxidación. También se encontró que las muestras de polietileno oxidado se vuelven hidrófilas y más vulnerables al ataque microbiano.

Vázquez-Morillas y col. [70] reportaron que las películas del polietileno convencional después de 39 días bajo condiciones abióticas se mantuvieron con una alta masa molecular ( $M_w = 125\ 000$  Da), mientras que las películas oxobiodegradables presentaron los signos de degradación, alcanzando masas moleculares inferiores a  $8\ 400$  Da.

### 3.2 Degradación biótica

#### 3.2.1 Degradación por microorganismos

Las dos formas de biorremediación son la aeróbica y anaeróbica, ya que los hongos dependen de las condiciones aeróbicas mientras que la degradación bacteriana se produce en ambas condiciones [117, 118]. La biodegradación aeróbica generalmente ocurre en suelos y ambientes acuáticos, y este proceso resulta en la producción de  $H_2O$  y  $CO_2$ , mientras que la biodegradación anaeróbica ocurre en vertederos y sedimentos, y los productos finales son  $H_2O$ ,  $CO_2$  y metano [119].

La caracterización de la degradación del LDPE, por las bacterias de origen de desechos sólidos y los hongos son temas atractivos debido a su compatibilidad con un entorno rico en desechos (como vertederos y compostaje) que contiene una variedad de polímeros desechados [120]. Los microbios del suelo que crecen naturalmente muestran una gran eficacia en la degradación del polietileno de baja densidad. Varios estudios han informado sobre la biodegradación del polietileno por bacterias, que son *Pseudomonas*, *Streptococcus*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Rhodococcus*, *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Flavobacterium*, *Nocardia* y *Arthrobacter* [10, 116, 121, 122], cuyas posibles especies fúngicas son *Aspergillus nigerium*, *Aspergillusporugerium*, *Fusarium*, *Mucor*, *Penicillium*, *Phanerochaete* y *Trichoderma* [116, 123, 124].

La biodegradación del PE puede realizarse mediante cepas puras, comunidades microbianas o consorcios. El uso de cepas puras permite evaluar los efectos de la degradación, así como investigar las vías metabólicas. Las comunidades o consorcios microbianos están compuestos por diferentes géneros y especies que coexisten en un ambiente. Así, es posible observar que los microorganismos pueden trabajar juntos para degradar compuestos complejos en monómeros individuales [56, 125].

Los consorcios microbianos para la degradación del PE están ganando atención debido a sus ventajas sobre las cepas puras, como su actividad de apoyo (es decir, acciones respaldadas por un miembro adicional del consorcio que mejora la actividad de los consorcios microbianos), que es más rápida que las cepas puras. Además, los consorcios microbianos han demostrado que una disminución en la masa del polímero es relativa a un aumento en la población microbiana [109].

### **3.2.2 Biodegradación del PE: mecanismos enzimáticos y moleculares**

Para estudiar la biodegradación de PE existen métodos enzimáticos importantes para la degradación de PE, que miden la adición de grupos funcionales y la pérdida de masa. Algunas enzimas, incluidas la lacasa y la peroxidasa de manganeso (MnP), participan en la biodegradación del PE [125, 126]. Las lacasas, también llamadas oxidasas de cobre azul, tienen cobre en su estructura y están involucradas en la oxidación de aminas aromáticas, compuestos fenólicos y en la reducción de oxígeno molecular a agua.

Además, las lacasas oxidan compuestos no fenólicos en presencia de compuestos de pequeña masa molecular, llamados mediadores redox. La peroxidasa de manganeso (MnP) contiene hemoglobilado que se utiliza en la biodegradación de varios compuestos, como lignina, PAH, PCB, ácidos húmicos y tintes sintéticos. MnP oxida  $Mn^{2+}$  a  $Mn^{3+}$  en una reacción dependiente de  $H_2O_2^-$  y los ácidos dicarboxílicos quelantes estabilizan  $Mn^{3+}$ . La determinación de la lacasa se realiza con guayacol y ácido 2,2' azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-sulfónico) mientras que para el MnP se usa como sustrato peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) [127]. Algunas enzimas, como cutinasa, hidrolasas, lipasa y esterasa, son importantes en la biodegradación del PE. Estas enzimas rompen los enlaces éster a través de un ataque nucleofílico en los átomos de carbono carbonilo creados por reacciones de oxidación anteriores. La descomposición del PE en moléculas más pequeñas permite una actividad enzimática que ocurre solo en moléculas pequeñas y permite el paso de fragmentos más pequeños a través de la membrana celular. El proceso de degradación del PE incluye pasos de oxidación, deshidrogenación y ruptura de enlaces carbono-carbono para producir ácido acético, integrándose en el ciclo ácido tricarboxílico (TCA) [128].

## Capítulo 4: Desarrollo experimental

### 4.1 Materiales

La película comercial de polietileno de baja densidad oxo-biodegradable (OXOPEBD) y la película de polietileno de baja densidad (PEBD) (ambas de espesores de 0.035 mm) fueron suministradas por un productor local del Estado de Yucatán, México. Las muestras (100x150x0.035 mm) cortadas, acondicionadas a 25° C y 25% HR, fueron conservadas en bolsas selladas hasta el inicio de las diferentes pruebas experimentales. Las muestras estudiadas fueron codificadas según las pruebas experimentales (Tabla 1).

**Tabla 1:** Codificación de las muestras de OXOPEBD y PEBD según las pruebas experimentales.

<b>Muestra</b>	<b>Descripción</b>
<b>PEBD</b>	Película de PEBD de referencia (sin tratamiento)
<b>PEBD-TERMO</b>	Películas PEBD termo-oxidadas
<b>PEBD-FOTO</b>	Películas PEBD foto-oxidadas
<b>PEBD-TERMO+FOTO</b>	Películas PEBD termo-oxidadas y foto-oxidadas
<b>OXOPEBD</b>	Película de OXOPEBD de referencia (sin tratamiento)
<b>OXOPEBD-TERMO</b>	Películas OXOPEBD termo-oxidadas
<b>OXOPEBD-FOTO</b>	Películas OXOPEBD foto-oxidadas
<b>OXOPEBD-TERMO+FOTO</b>	Películas OXOPEBD termo-oxidadas y foto-oxidadas

## 4.2 Métodos de degradación abiótica

### 4.2.1 Termo-oxidación de películas

Las muestras se expusieron a condiciones termo-oxidativas en un horno de convección de aire forzado (EQUATHERM, Seattle, WA, EE.UU.) a 70 °C durante 90 días. Después, se retiraron del horno y se acondicionaron a 25 °C y 25% HR y se guardaron en bolsas selladas hasta su exposición a las pruebas experimentales (Figura 14).



Figura 14: Horno de convección de aire forzado

### 4.2.2 Foto-oxidación de películas

Las pruebas foto-oxidativas se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM G154 [128]. Las muestras PEBD y OXOPEBD se colocaron en los porta-muestras de la cámara de envejecimiento acelerado (QUV-Panel, UK) con lámparas UVB-313, con irradiación continua ( $0.71\text{W/m}^2$ ) a 60°C (Figura 15). Las muestras fueron expuestas durante 1000 horas. Posteriormente, se acondicionaron a 25 °C y 25% HR, y se almacenaron en bolsas selladas en un desecador para su posterior análisis.



**Figura 15:** Cámara de envejecimiento acelerado

#### **4.2.3 Termo+ Foto-oxidación de películas**

Las muestras de películas PEBD y OXOPEBD fueron termo-oxidadas a 70°C en un horno de convección de aire forzada durante 90 días. Posteriormente se retiraron las muestras y se colocaron en un congelador a -5°C durante 24 h, para detener las reacciones de termo-oxidación. Para acondicionarlas a temperatura ambiente se colocaron durante 24 h en un desecador. A una siguiente etapa, las muestras se sometieron a una degradación foto-oxidativa en una cámara de envejecimiento acelerado durante 1000 h de exposición.

#### **4.3 Caracterización fisicoquímica**

Las películas sometidas a las distintas condiciones de degradación abiótica se caracterizaron con las siguientes técnicas:

##### **4.3.1 Espectroscopia de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia FTIR fue realizada con el espectrofotómetro Thermo-Scientific modelo Nicolet 8700 en modo Transmisión. Los espectros se registraron con una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos en un rango de números de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 500 cm<sup>-1</sup>. El índice de carbonilo (IC) se calculó con la ecuación 4, según el método propuesto por Almond y col. [74]. El intervalo del espectro FTIR entre 1850 y 1650 cm<sup>-1</sup> se integró y normalizó para el área de integración del metileno (CH<sub>2</sub>), cuyo pico de absorción se encuentra en el intervalo de 1500-1420 cm<sup>-1</sup>.

##### **4.3.2 Difracción de rayos X (DRX)**

Los espectros de rayos X fueron registrados con el difractómetro Bruker D-8 Advance funcionando a 40 kV y una intensidad de 30 mA. La fuente de radiación utilizada fue la K $\alpha$  del cobre ( $\lambda = 1,5406$  Å). El barrido fue llevado por pasos entre  $2\theta = 15- 25^\circ$ , con un tamaño de paso goniométrico de

0.02° y un tiempo de paso de 0.5 s. El porcentaje de cristalinidad ( $X_{DRX}$ ) se calculó utilizando los espectros de DRX y la ecuación 9 [129]:

$$X_{DRX} = \frac{A_c^{110} + A_c^{200}}{A_a + A_c^{110} + A_c^{200}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (7)$$

donde  $A_a$  es el área del halo amorfo y  $A_c^{110}$  y  $A_c^{200}$  son las áreas de los picos de los planos de reflexión del PE. La estimación del tamaño medio de las partículas cristalinas se calculó mediante la ecuación de Scherrer [130] que viene dada por la ecuación 10:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots (8)$$

donde  $L_{hkl}$  representa la dimensión media del cristal normal al plano  $hkl$  correspondiente,  $K$  es una constante de primer orden,  $\lambda$  representa la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de dispersión y  $\beta$  es la media altura del pico de dispersión.

Para este estudio se utilizaron los parámetros  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ,  $2\theta= 21.5^\circ$  correspondiente al plano 110 y medido a partir de la posición angular de este pico. El tamaño medio del cristal fue calculado antes y después de los tratamientos abióticos.

**4.3.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

La estabilidad térmica de las películas de muestra estudiadas se evaluó utilizando un TGA-7 Perkin-Elmer Inc. (Waltham, MA, USA). La muestra (10 mg) se calentó a una velocidad constante de 5 °C/min desde 30 °C hasta 600 °C, bajo una atmósfera de nitrógeno.

**4.3.4 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)**

De las muestras se pesaron 20 mg de la muestra y se disolvieron en 15 ml de 1,2,4-Triclorobenceno por 1 hora a 170 °C. La solución se filtró en filtros de acero inoxidable (0.5 μ) para eliminar material insoluble. Posteriormente las soluciones fueron inyectadas en un equipo de cromatografía de permeación en gel Agilent PL-GPC 220 bajo las siguientes condiciones: temperatura: 140°C, fase móvil de 1,2,4-triclorobenceno, 3 columnas lineales (PL gel 10 micras MIXED-B LS) y detectores con Índice de refracción (I.R.). La curva de calibración fue construida con base en 10

estándares de poliestireno (PS), cuyas masas moleculares varían desde 580 g/mol hasta 3,209,000 g/mol, preparados bajo las mismas condiciones que de las muestras.

#### **4.3.5 SEM-EDS**

Los cambios en la morfología superficial y el análisis elemental de las muestras de películas antes y después de su exposición termo-, foto- y termo+ foto-oxidación, fragmentadas después de su envejecimiento, se caracterizaron con el microscopio electrónico SEM-EDS (JEOL Modelo JSM-7600F a 15 kV). Las imágenes de microfotografías se obtuvieron a un aumento de 500 x. Previamente, la superficie de los fragmentos de película se recubrió con una fina capa de oro/paladio.

#### **4.3.6 Pruebas de biodegradación**

Para la prueba de biodegradación se utilizó el hongo *Aspergillus sp* y las películas de OXOPEBD con los siguientes tratamientos: OXOPEBD sin tratamientos (OXO ST), en condiciones de foto-oxidativas (OXO FOTO) y con doble tratamiento (OXO TERMO+FOTO). Para la siembra en placas Petri por incrustamiento en agar PDA (dextrosa de patata), se utilizaron 3 muestras OXO ST cortadas en cuadros de aproximadamente 1cm<sup>2</sup> y para las muestras de OXO FOTO y OXO TERMO+FOTO se tomaron los fragmentos resultantes de los tratamientos (~ 0.5 cm<sup>2</sup>, 3 fragmentos), los sistemas fueron incubados a 25°C por 30 días. Después del periodo de incubación las muestras fueron llevadas a un proceso de desinfección utilizando una solución de hipoclorito de sodio al 5% por 24 h a temperatura ambiente. Después, las películas fueron lavadas con agua destiladas y llevadas a un desecador por 24 h. Posteriormente, para observar el daño superficial después de la biodegradación las muestras se observaron en el microscopio SEM a 15 kV y con el detector SEI [130, 132-134].

## Capítulo 5: Resultados y discusiones

### 5.1 Espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR)

#### 5.1.1 Películas OXOPEBD y PEBD sin tratamiento

Para conocer los grupos funcionales de las películas comerciales se realizó un análisis con la técnica FTIR en modo de transmisión de las películas de polietileno sin aditivo prooxidante (PEBD) y con aditivo (OXOPEBD) (Fig.16).

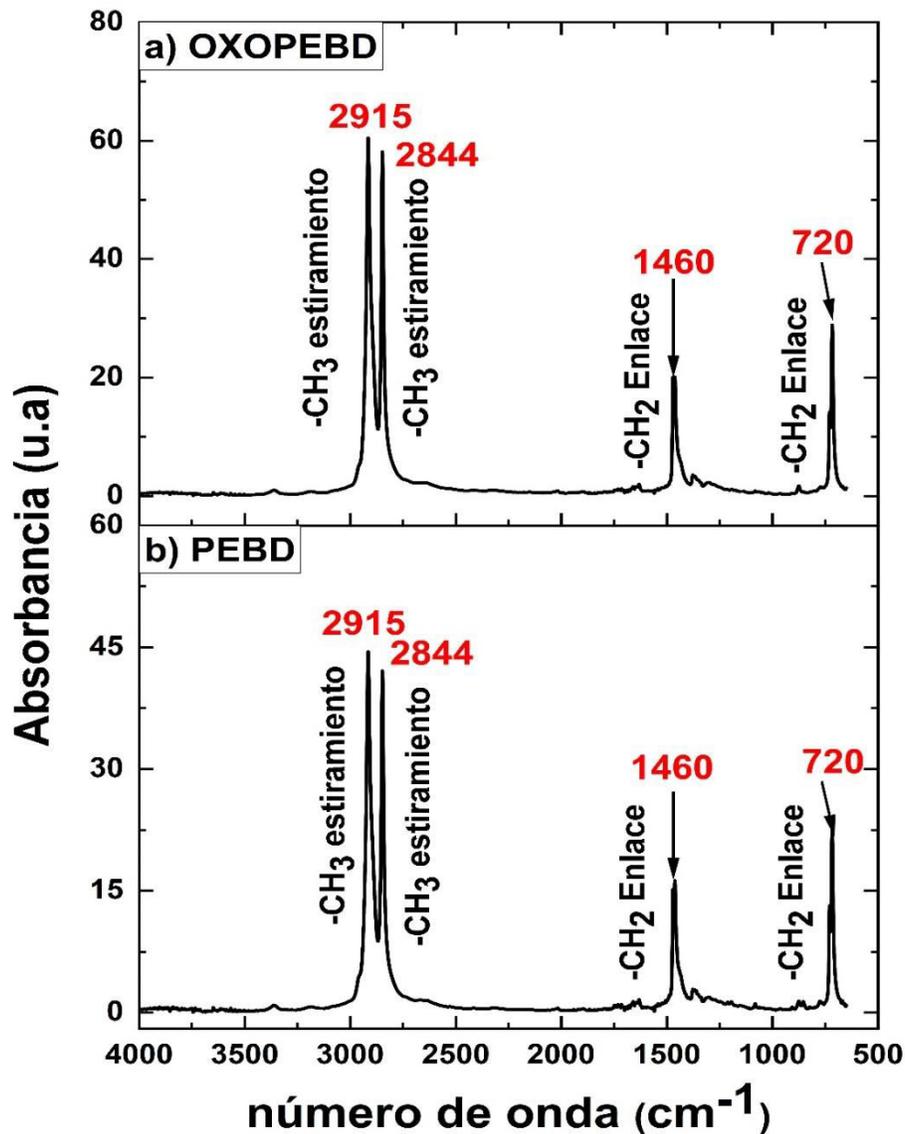
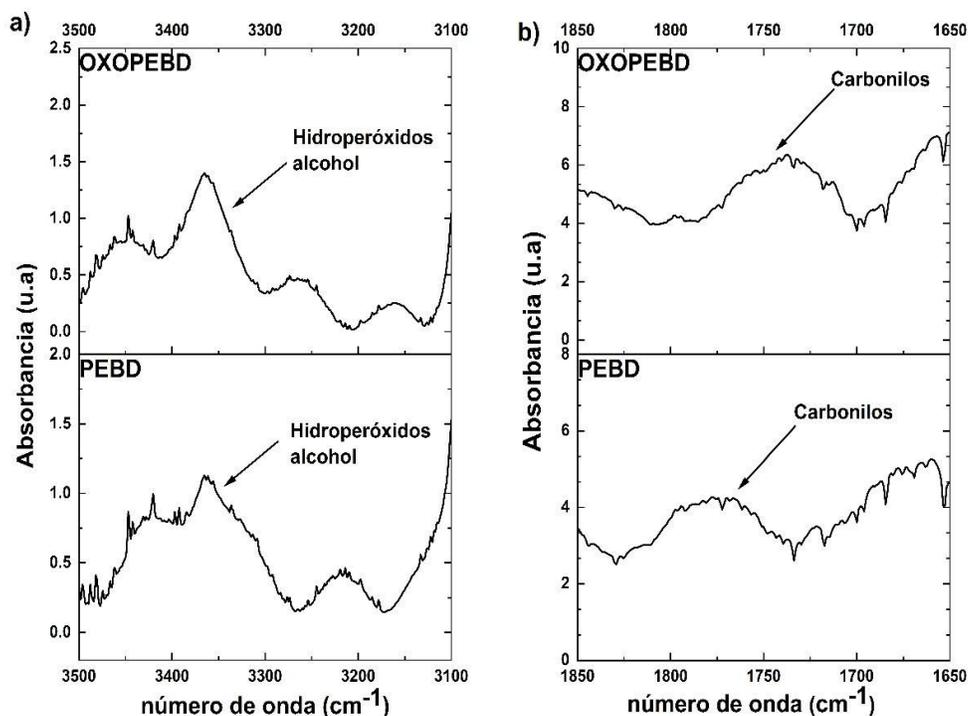


Figura 16: Espectros FTIR de las películas de polietileno de baja densidad: a) con aditivo prooxidante (OXOPEBD) y b) sin aditivo pro-oxidante (PEBD).

El análisis FTIR para las películas OXOPEBD y PEBD muestran picos de absorción en 2915, 2844, 1460, 1372 y 720  $\text{cm}^{-1}$ , estos picos son característicos para los enlaces del polietileno [79, 91, 135, 136]. Los picos de absorción más grandes corresponden a las vibraciones de estiramiento asimétrico (2915  $\text{cm}^{-1}$ ) y simétricos (2844  $\text{cm}^{-1}$ ) del C-H en  $-\text{CH}_2-$ . También se observan tres picos de absorción más pequeños en 1460, 1372 y 720  $\text{cm}^{-1}$ . El pico de absorción en 1460  $\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a las vibraciones de deformación C-H en  $-(\text{CH}_2)-$ , mientras que el pico en 1372  $\text{cm}^{-1}$  se debe a la deformación asimétrica del  $-\text{CH}_3$  y el último pico localizado en 720  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a las vibraciones de balanceo entre los enlaces C-C [135-138].

Con la ampliación del espectro FTIR de las películas PEBD y OXOPEBD (Fig. 17) en las regiones atribuida a los grupos de los hidroperóxidos (3500  $\text{cm}^{-1}$  a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) y los grupos carbonilos (1850  $\text{cm}^{-1}$  a 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) se logra observar que dichas regiones absorben ligeramente en ambos materiales, como resultado de la oxidación después del procesamiento de las películas [17]. La degradación termo-oxidativa durante el procesamiento de las películas involucra la generación de compuestos hidroperóxidos como intermediarios de las reacciones oxidativas y la descomposición de los hidroperóxidos produce principalmente compuestos carbonílicos y alcoholes [17, 92, 139].

El análisis infrarrojo es muy sensible para detectar productos de degradación debido a los diferentes tipos de exposición abiótica [140]. En la Tabla 1 se resumen los números de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) de las bandas infrarrojas reportadas para los diferentes productos de degradación del polietileno [141].



**Figura 17:** Espectros FTIR amplificados en las regiones: a) grupos hidroperóxidos ( $3500\text{ cm}^{-1}$ -  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) y b) región de grupos carbonilos ( $1850\text{ cm}^{-1}$  –  $1650\text{ cm}^{-1}$ )

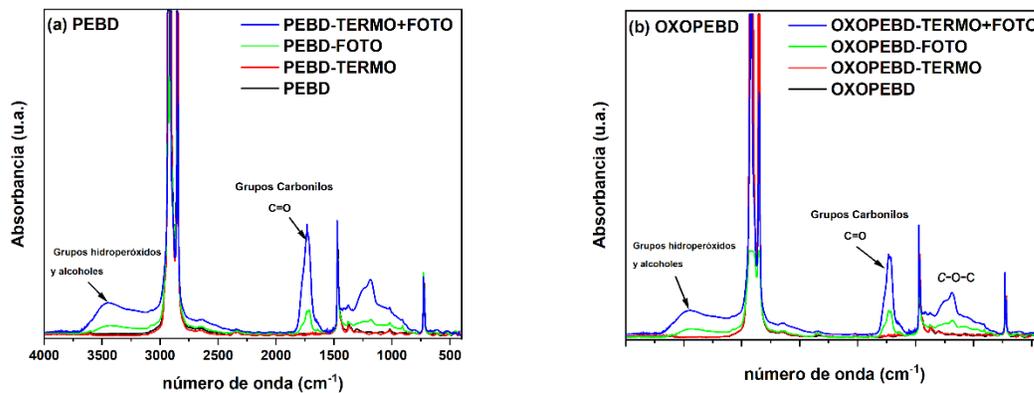
La zona de interés muy importante para el control de degradación del polietileno corresponde a los picos de absorción de los grupos carbonilos ( $1850 - 1650\text{ cm}^{-1}$ ), ya que representan la mayoría de los productos de oxidación [92]. El cambio de la concentración de grupos carbonilo se puede utilizar para monitorear el progreso de la degradación. En el espectro IR, la región del carbonilo está compuesta por diferentes bandas superpuestas que incluyen: las de ácidos carboxílicos ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ), cetonas ( $1718\text{ cm}^{-1}$ ), aldehídos ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) y lactonas ( $1786\text{ cm}^{-1}$ ) como se muestra en la Tabla 1 [78, 79, 92, 141]. Estos picos de absorción son de gran interés para muchos autores [14, 20, 39, 45, 71, 75, 90, 91, 136], ya que son utilizados para calcular el índice de carbonilo (IC), la cual es una herramienta de monitoreo para la evaluación de degradación del polietileno tanto en condiciones abióticas como biótica.

**Tabla 2:**Frecuencias de las bandas características del infrarrojo de los diferentes productos de degradación [141].

<i>Productos de degradación</i>	<i>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</i>
<i>Vinilidenos</i>	<b>880-890</b>
<i>Vinilos</i>	<b>909</b>
<i>Vinilenos</i>	<b>965</b>
<i>Esteres (C-O estiramiento)</i>	<b>1100-1170</b>
<i>Metil y grupos</i>	<b>1350-1130</b>
<i>Cetona</i>	<b>1410</b>
<i>C=C estiramiento</i>	<b>1680-1620</b>
<i>Ácidos Carboxílicos</i>	<b>1710-1713</b>
<i>Cetonas</i>	<b>1718</b>
<i>Esteres</i>	<b>1735</b>
<i>Lactonas</i>	<b>1780</b>
<i>OH- Enlaces de hidrogeno</i>	<b>3370/3435</b>

### 5.1.2 Películas PEBD y OXOPEBD: tratamientos termo- oxidativos, foto-oxidativo y termo+ foto-oxidativos.

El efecto de los tratamientos termo-oxidativo y foto-oxidativo, y la combinación de ambos, sobre las propiedades químicas de las películas estudiadas puede observarse en los espectros FTIR (Figura 18).

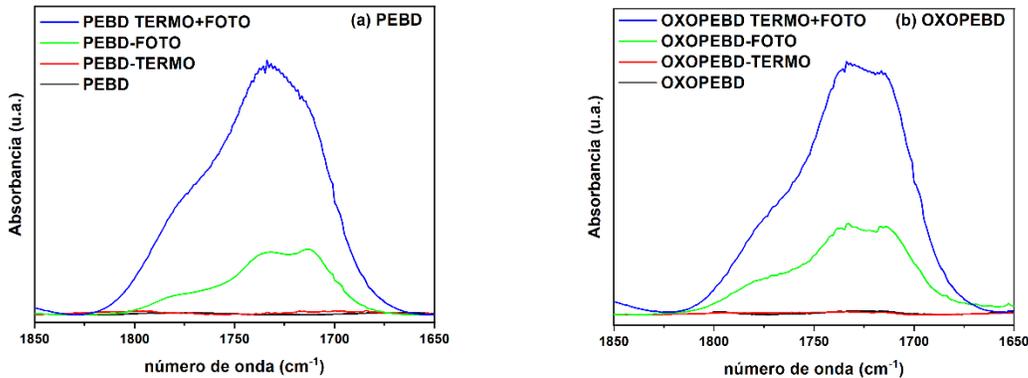


**Figura 18:** Espectros FTIR el intervalo de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  a los diferentes tratamientos abióticos: (a) PEBD y (b) OXOPEBD

De acuerdo con la intensidad de absorbancia de los picos, la degradación de las películas de PEBD y OXOPEBD debida al tratamiento termo-oxidativo es menor que la inducida por el tratamiento foto-oxidativo y mucho menor que la del tratamiento combinado. Esto es evidente en los picos de la región del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) entre 1600-1800  $\text{cm}^{-1}$  y en la región del grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ) entre 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$  y la banda de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  de ésteres de alcoholes secundarios alrededor de  $\approx 1100 \text{ cm}^{-1}$ , mientras los ésteres aromáticos de alcoholes primarios muestran absorción en aproximadamente a  $\approx 1111 \text{ cm}^{-1}$  [138]. La formación de estos grupos se ha descrito como consecuencia de la degradación oxidativa de las poliolefinas [50, 107, 142-144]. Asimismo, las bandas de absorbancia de las películas de OXOPEBD parecen ser más altas que las del PEBD. Estos hechos sugieren que las películas que contienen el aditivo oxo-degradante han experimentado una degradación oxidativa más significativa, lo que concuerda con lo que se ha señalado en la bibliografía [21, 23, 35, 37, 41, 43, 46, 145].

La figura 19 muestra una ampliación de los intervalos 1850-1650  $\text{cm}^{-1}$  de las películas PEBD y OXOPEB de los diferentes tratamientos abióticos. Se puede observar las diferencias en las intensidades a través de los diferentes tratamientos, atribuidas a las vibraciones de los enlaces  $\text{C}=\text{O}$

de los grupos éster ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) y de los ácidos carboxílicos ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ). Esta zona es de interés muy importante para el monitoreo de degradación del polietileno correspondiente a los picos de absorción de los grupos carbonilos ya que representan la mayoría de los productos de oxidación tales como; los ácidos carboxílicos ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ), cetonas ( $1718\text{ cm}^{-1}$ ), ésteres ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) y lactonas ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) [39, 46].



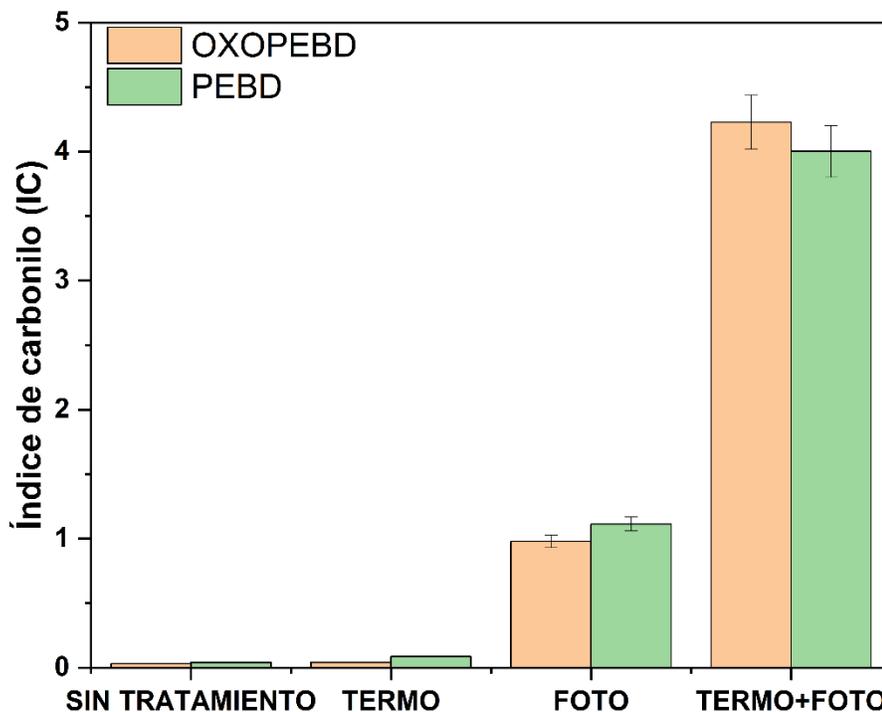
**Figura 19:** Espectros FTIR el intervalo de  $1850 -1650\text{ cm}^{-1}$  a los diferentes tratamientos abióticos.

Las diferencias de intensidades que ocurren durante, la termo-oxidación y la foto-oxidación se debe a las reacciones de Norrish que ocurren en la foto-oxidación las cuales son las responsables de estas diferencias [48]. Los hidroperóxidos se forman como foto-productos primarios y una vez formados, pueden descomponerse por la escisión del enlace débil O-O, que da un macro-radical alcoxi y un radical hidroxilo HO•. El macro-radical alcoxi es el intermedio clave en la reacción. Este radical puede reaccionar por varias vías:  $\beta$ -escisión con escisión de la cadena principal para formar aldehídos, abstracción de hidrógeno sin escisión de la cadena para formar hidroxilos, reacción de jaula entre el par de los radicales formados, es decir, macro-radical alcoxi y radical hidroxilo HO•. Esta última reacción produce cetonas en cadena. Las cetonas reaccionan foto químicamente mediante reacciones de tipo I o II de Norrish [146-148]. Las reacciones de Norrish son reacciones fotoquímicas y estas reacciones no pueden producirse en condiciones termo-oxidativas [149]. Gardette y col. [49] realizaron estudios foto- y termo-oxidativos de dos muestras de PE las cuales contenían diferentes cantidades de insaturaciones demostrando como resultado las diferencias de concentración relativa de los mismos productos carbonílicos en la termo-oxidación y foto-oxidación. Las cetonas y las cetonas conjugadas se acumulan durante la termo-oxidación, mientras que desaparecen para dar lugar a nuevas insaturaciones en la foto-oxidación. Los grupos

insaturados se comportan como grupos termolábiles, pero no como especies cromóforas. Las muestras que contenían un alto contenido en vinilo se degradan mucho más rápido en condiciones termo-oxidativas que en foto-oxidativas. La concentración de insaturaciones no influyó en la velocidad de foto oxidación.

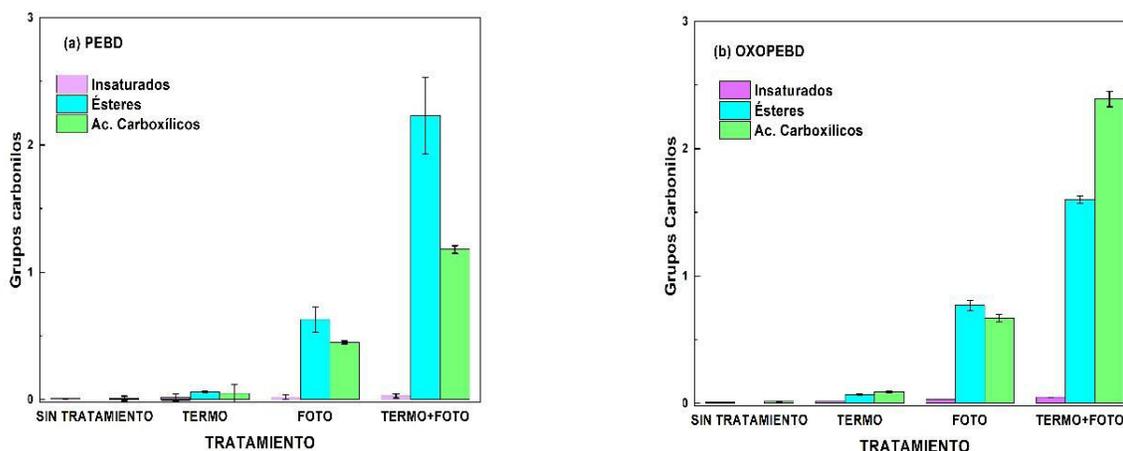
En los tratamientos termo+ foto-oxidación se observa un efecto sinérgico en la producción de los grupos carbonilos. Estudios realizados por Roy y col. [51] indicaron que el inicio de la foto-oxidación en películas con pro-oxidantes puede atribuirse a la presencia de productos de oxidación que han sido formados como resultado del tratamiento térmico. Los hidroperóxidos son comúnmente los principales productos de la degradación oxidativa y son potencialmente poderosos iniciadores de una mayor degradación. Otros grupos funcionales introducidos son los grupos carbonilos, que son básicamente el resultado de la descomposición de los hidroperóxidos. Los grupos carbonilos absorben fácilmente la radiación UV y se excitan a estados singulares y triples que se descomponen posteriormente mediante reacciones de Norrish de tipo I, y II.

Los valores de IC, calculados mediante la ecuación (4) para las películas de PEBD y OXOPEBD debido a los tratamientos oxidativos, se presentan en la Figura 20. Como puede observarse, la presencia de productos de degradación que contienen grupos carbonilo aumenta en ambos tipos de películas en el siguiente orden: sin tratamiento <termo<foto<<termo+foto. Sin embargo, cabe señalar que el contenido de estos grupos carbonilo es mayor en las películas que contienen el aditivo oxo-degradante (OXOPEBD). También es evidente que el aumento del contenido de grupos carbonilo debido al tratamiento oxidativo combinado es mayor de lo que cabría esperar de un comportamiento aditivo. Estos hechos sugieren que existe un efecto sinérgico entre los tratamientos termo y foto-oxidativos para la formación de productos de degradación que contienen grupos carbonilo tanto para el PEBD como para el OXOPEBD.



**Figura 20:** Índice de carbonilo (IC) de las películas OXOPEBD y PEBD de los diferentes tratamientos abióticos: termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+ fotooxidación (TERMO+FOTO).

Los resultados también sugieren que el pro-oxidante promueve la producción de más hidroperóxidos, en comparación con el PEBD, que se descomponen en una mayor proporción de grupos carbonilos. El incremento de la formación de los grupos carbonilos en presencia de un agente pro-oxidante ha sido reportado en la literatura [17, 20, 28, 45]. Antunes y col. [19] estudió los efectos del ion metálico Mn (estereato) en el polietileno de alta densidad (HDPE). Los resultados revelaron que los niveles de índices de carbonilos alcanzados y las velocidades de formación de los grupos carbonilos son significativamente diferentes en presencia o ausencia de Mn, lo que indica un aumento y una aceleración de la degradación del HDPE cuando se añade Mn. Los valores del índice de carbonilo más altos sugieren que la concentración de productos de degradación es mayor, lo que confirma el efecto de pro-degradación del Mn.



**Figura 21:** Índice de formación de los grupos carbonilos de las películas de PEBD (a) y OXOPEBD (b) a los diferentes tratamientos abióticos: termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+fotooxidación (TERMO+FOTO)

Para observar la proporción de los diferentes productos de degradación en la banda de carbonilo de los tratamientos termo-oxidativos, foto-oxidativos y termo+foto-oxidativos, se realizaron deconvoluciones matemáticas por el método de Lorentz en el programa de Origin Pro 9. Los resultados son presentados en la Figura 21.

Las películas PEBD (Fig. 21a) en condiciones termo-oxidativas (TERMO) podemos observar que la termo-oxidación está dominada por la formación de grupos lactona ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), grupos éster ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ), grupos cetona ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos insaturados como vinilo o vinilideno debido al estrechamiento de los enlaces  $\text{C}=\text{C}$  ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) que puede explicarse por los mecanismos propuestos en la literatura para la degradación del polietileno (PE) en condiciones termo-oxidativas [49, 69, 109, 138], mientras que en las películas de OXOPEBD (Fig. 21b) los principales grupos formados durante la termo-oxidación son grupos lactona ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ), grupos ácido carboxílico ( $1713\text{ cm}^{-1}$ ), ésteres ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) y grupos insaturados ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ). Algo muy importante de observar es que en las películas de OXOPEBD no se forman los grupos cetónicos característicos de la termo-oxidación del PE [75, 150, 151], lo que sugiere que existe un cambio en el mecanismo de oxidación debido a la influencia del prooxidante. Durante la foto-oxidación (FOTO) de las películas PEBD y OXOPEBD se puede observar la formación de tres grupos principales: ácidos carboxílicos ( $1711\text{ cm}^{-1}$ ), grupos éster ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ), y grupos lactona ( $1780\text{ cm}^{-1}$ ) esta tendencia se

puede observar después de 1000 h de irradiación continua por lo que el mecanismo predominante para ambas películas es del tipo Norrish I [49, 146].

Para TERMO+FOTO los cuales representan los tratamientos termo + foto-oxidativos de las películas OXOPEBD y PEBD, podemos observar que se forman los mismos grupos funcionales que en la foto-oxidación (FOTO), pero en mayor cantidad. Los ácidos carboxílicos y los ésteres que se forman por reacciones Norrish 1 y sus altas concentraciones presentes en las películas sugieren una escisión de la cadena y, en consecuencia, una reducción de la masa molar [108, 139].

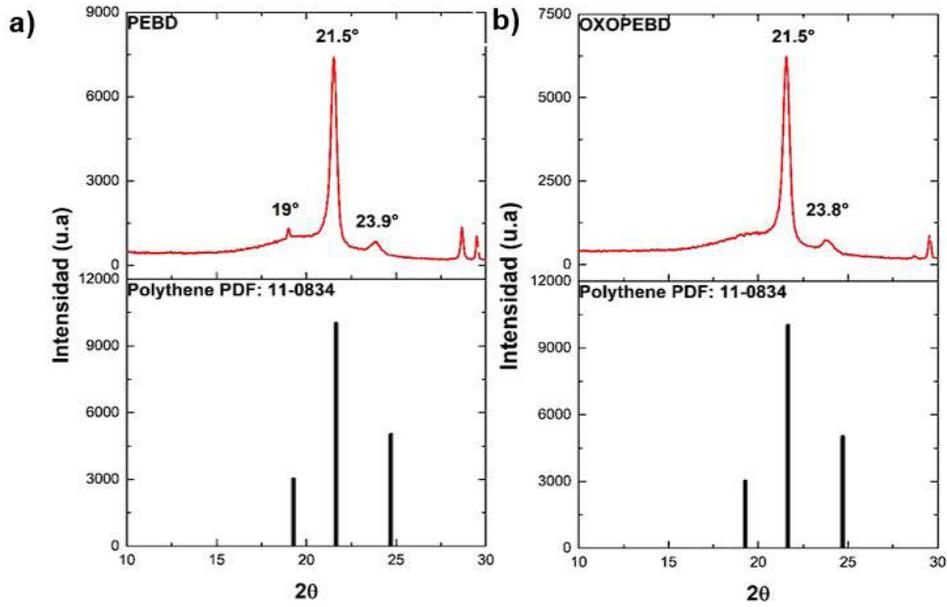
## **5.2 Cristalinidad y tamaño de los cristalitas según el análisis de los espectros de DRX**

En la Figura 22 se comparan los espectros de rayos X de las películas de polietileno de baja densidad sin pro-oxidante (PEBD) y con pro-oxidante (OXOPEBD).

El espectro de PEBD muestra dos picos máximos característicos en  $2\theta = 21.5^\circ$  (Plano 110) y  $23.9^\circ$  (Plano 200), los cuales se han reportado en la literatura [90, 152-156] como los picos de interés para el cálculo de los índices de cristalinidad del polietileno y un pico de menor intensidad alrededor de  $2\theta = 19^\circ$  [104, 157]. Estos picos corresponden a la estructura cristalina ortorrómbica del polietileno [152].

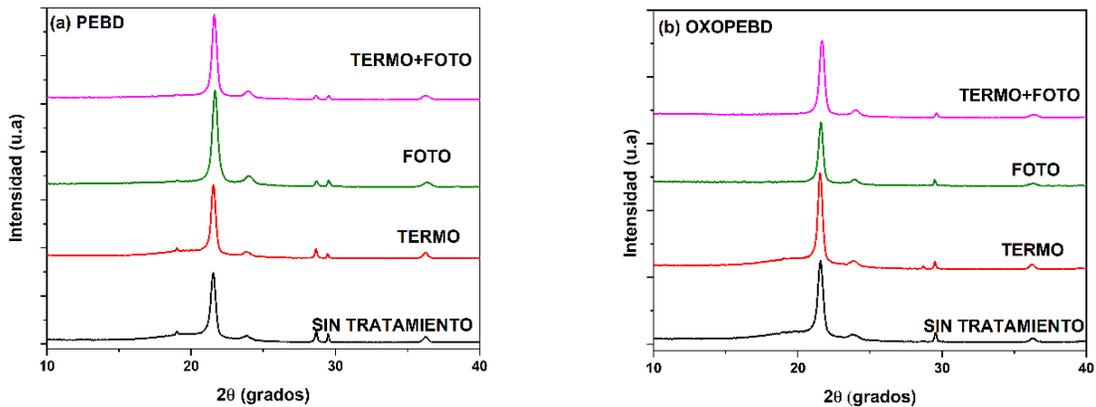
La diferencia en la intensidad de los picos que presenta las películas PEBD y OXOPEBD se podría atribuir a la existencia de una distribución más amplia en el tamaño de los cristales [16]. Por ejemplo, las películas de PEBD (Fig. 22 a) muestra una intensidad mayor del pico bien definido en  $2\theta = 21.5^\circ$  (Plano 110), comparado con el del OXOPEBD (Fig. 19b), también se puede observar que el pico cristalino en  $2\theta = 19^\circ$  se muestra en baja intensidad en el PEBD mientras que en el OXOPEBD su contribución está a nivel atenuada (Fig. 22 b). El tercer pico en  $23.9^\circ$  (Plano 200) se presenta en ambos tipos de películas, aunque un poco desfazado en  $23.8^\circ$  para el OXOPED, probablemente por la presencia de pro-oxidante. Las fases amorfas para ambos materiales se pueden esperar presentes a  $2\theta$  menores de  $19^\circ$ .

Debido al alcance de este trabajo, los picos localizados en  $2\theta = 28.5$  y  $29.5^\circ$  para el PEBD y el pico  $2\theta = 29.5$  para el OXOPEBD no son de nuestro interés, ya que se le pueden atribuir a la presencia de contaminantes y aditivos durante el procesamiento de fabricación de las películas de polietileno.



**Figura 22:** Espectros de DRX de las películas de: (a) sin aditivo pro-oxidante (PEBD) y (b) con aditivo (OXOPEBD) sin tratamiento.

La figura 23 presentan los espectros DRX de las películas de PEBD y OXOPEBD que han sido expuestas a los diferentes tratamientos oxidativos.



**Figura 23:** Espectros DRX de las muestras de PEBD y OXOPEB tras la termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+ foto-oxidación (TERMO+FOTO).

En los espectros DRX se pueden observar que para ambas películas las fases amorfas ( $2\theta$  menores de  $19^\circ$ ) disminuye a través de los tratamientos oxidativos por lo cual se puede concluir que la cristalinidad está aumentando.

La Tabla 3 muestra el porcentaje de cristalinidad ( $X_{XRD}$ ) y el tamaño de los cristales ( $L_{110}$ ) para las películas de PEBD y OXOPEBD correspondientes a los tratamientos oxidativos. Los resultados indican que el tratamiento termo-oxidativo aumentó la fracción de cristalinidad en aproximadamente un 20% tanto para las películas de PEBD como de OXOPEBD en comparación con las películas sin tratamiento. Por otro lado, el tratamiento foto-oxidativo aumentó el porcentaje de cristalinidad del PEBD en un 20%, y en un 60% para las películas de OXOPEBD. Asimismo, el tratamiento oxidativo combinado aumentó la fracción de cristalinidad de las películas de PEBD y OXOPEBD en un 40% y un 75%, respectivamente. Estos hechos sugieren que la formación de grupos éster y ácido carboxílico, mostrada con los resultados de FTIR, condujo a la escisión de las cadenas poliméricas [23, 45, 145, 158]. Gedde y col. [159] sugieren que la escisión de las cadenas se produce esencialmente dentro de la fase amorfa, favoreciendo la liberación de segmentos con cadena corta. Estos segmentos, al tener mayor movilidad que las cadenas iniciales, tendrían la capacidad de migrar hacia la superficie de la fase cristalina y participar en una cristalización secundaria (cristalización química). El aumento de la cristalinidad en las muestras oxidadas se debe como resultado de la ruptura de la fase amorfa del material y la formación de compuestos polares (grupos carbonilos) durante la oxidación del material [87, 159, 160]. La diferencia en el porcentaje de cristalinidad entre ambas películas es debido al pro-oxidante en las películas OXOPEBD el cual promueve una mayor cristalinidad del material [17, 161].

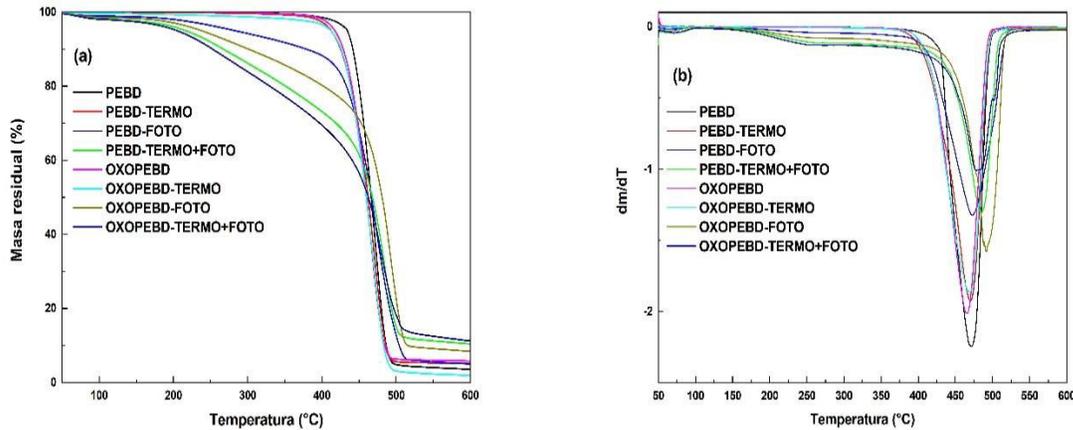
**Tabla 3:** Resultados del porcentaje de cristalinidad ( $X_{DRX}$ ) y tamaño promedio del cristalito ( $L_{110}$ ) para los materiales PEBD y OXOPEBD a diferentes intervalos de exposición.

Degradación Oxidativa	PEBD		OXOPEBD	
	$X_{DRX}$ (%)	$L_{110}$ (nm)	$X_{DRX}$ (%)	$L_{110}$ (nm)
SIN TRATAMIENTO	54	19.5	45	18.7
TERMO	65	22.1	54	21.7
FOTO	66	22.6	74	19.2
TERMO+FOTO	75	21.3	79	20.5

En cuanto al tamaño medio de los cristales ( $L_{110}$ ), no hay mucha diferencia entre los resultados obtenidos para las películas de PEBD y OXOPEBD. Parece que la incorporación del aditivo prooxidante en el OXOPEBD no afecta al tamaño medio de los cristalitas formados. En cuanto al efecto de los tratamientos oxidativos, es evidente que los tamaños de los cristalitas son muy similares independientemente del tipo de tratamiento oxidativo al que se sometieron las películas (Tabla 3). Estos hechos sugieren que con el tiempo prevaleció un proceso de cristalización homogéneo, además de formarse pequeños fragmentos móviles de cadena procedentes de la reacción de escisión de cadena, sometidos a reorganización y recristalización, mientras que los cristalitas existentes no se rompieron con el aumento del tiempo [162].

### 5.3 Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 24 se muestran los termogramas del PEBD y del OXOLDPE antes y después de los tratamientos oxidativos, donde puede observarse cómo la estabilidad térmica de las películas disminuye con los diferentes tratamientos oxidativos.



**Figura 24** Cambio en la estabilidad térmica de las muestras de película de LDPE y OXOLDPE tras diferentes tratamientos: (a) masa residual (%) en función de la temperatura y (b) tasa de pérdida de masa  $dm/dT$ .

La Figura 24a revela que la pérdida de masa de las películas de PEBD y OXOPEBD comenzó a bajas temperaturas, y después de diferentes tratamientos oxidativos su estabilidad térmica disminuyó debido al proceso de degradación abiótica. Para ambas películas, la pérdida de estabilidad térmica siguió el orden: TERMO+FOTO >> FOTO > TERMO. Este comportamiento concuerda con los resultados de FTIR (Figura 18), que revelan una formación más significativa de productos de degradación oxidados tras el tratamiento oxidativo combinado para ambas películas.

Mientras tanto, la tasa de pérdida de masa en función de la temperatura (Figura 24b) muestra que la pérdida de masa comenzó alrededor de 160 °C para las películas sometidas a tratamiento foto-oxidativo y las sometidas a tratamiento combinado (TERMO+FOTO). Este comportamiento sugiere que los productos de la degradación oxidativa tienen un peso molecular mucho menor que los formados tras el tratamiento termo-oxidativo de las películas estudiadas [34, 162-165]. En la Tabla 4 se comparan las temperaturas a las que se produjeron pérdidas de masa del 10% y del 25% ( $T_{10\%}$ ,  $T_{25\%}$ ) y la temperatura ( $T_{\max}$ ) a la que la tasa de pérdida de masa ( $dm/dT$ ) fue máxima.

**Tabla 4.** Temperatura para la pérdida de peso seleccionada de las muestras de película de PEBD y OXOPEBD estudiadas tras los tratamientos oxidativos.

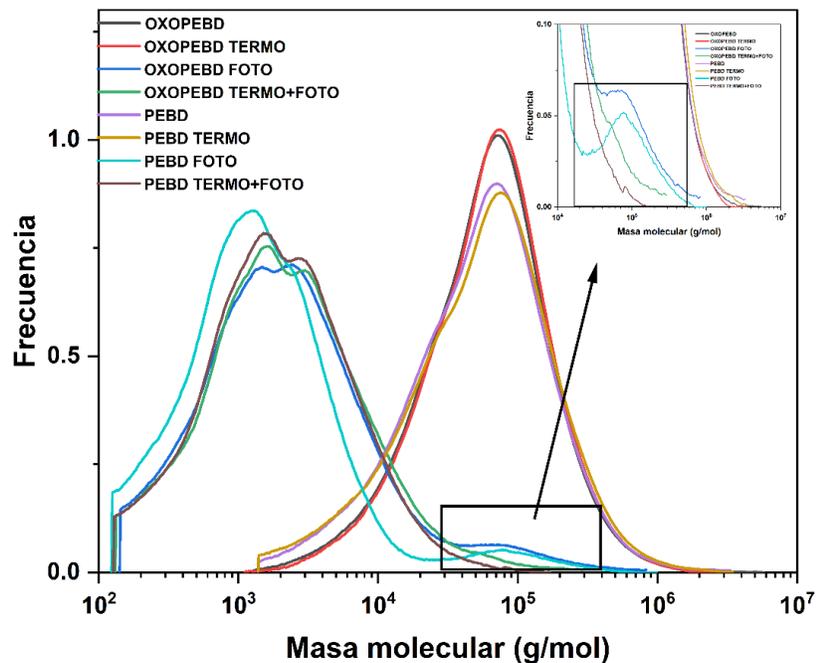
Muestra y tratamiento	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{25\%}$ (°C)	$T_{\max}$ (°C) $dm/dT$ (%)
PEBD	442	453	471/40
PEBD-TERMO	425	444	470/35
PEBD-FOTO	379	441	472/43
PEBD-TERMO+FOTO	268	387	485/31
OXOPEBD	429	445	465/40
OXOPEBD-TERMO	426	443	468/35
OXOPEBD-FOTO	302	435	492/35
OXOPEBD-TERMO+FOTO	254	366	482/33

Los resultados muestran que las temperaturas de pérdida de masa del 10% y del 25% disminuyen tanto para las películas de PEBD como de OXOPEBD con los tratamientos oxidativos en el siguiente orden: TERMO+FOTO>FOTO>TERMO. Esto es indicativo de que existe una disminución de la masa molecular de las películas debido a los tratamientos oxidativos [22, 163, 165]. Por otro lado, el comportamiento de  $T_{\max}$  es diferente. En el caso de las películas de PEBD, la  $T_{\max}$  se mantuvo constante tras los tratamientos térmico y fotográfico, y aumenta unos 14 °C tras el tratamiento combinado, probablemente debido al aumento del porcentaje de cristalinidad de las películas [162, 166, 167]. En el caso de las películas de OXOLDPE, la  $T_{\max}$  aumentó aproximadamente el doble (27 °C) tras la foto-oxidación con respecto a las películas de PEBD. Sin embargo, para las películas que recibieron el tratamiento oxidativo combinado, el aumento de la  $T_{\max}$  fue de 17 °C, a pesar de que el porcentaje de cristalinidad de estas muestras era mucho mayor que el de las que recibieron sólo el foto-tratamiento. Estos hechos sugieren que los productos de

degradación formados son menos estables térmicamente que los formados tras el proceso de degradación oxidativo combinado, en comparación con el foto-oxidativo.

#### 5.4 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La Figura 25 muestra las distribuciones de la masa molecular obtenidas por GPC de PEBD y OXOPEBD tras ser sometidos a los diferentes tratamientos oxidativos.



**Figura 25:** Distribución de masas moleculares de las películas OXOPEBD y PEBD antes y después de los tratamientos oxidativos.

Esta figura muestra que el tratamiento termo-oxidativo no modificó significativamente la distribución del peso molecular (MWD) de ninguna película. En cambio, el desplazamiento hacia la región de menor peso molecular es evidente tras los tratamientos foto-oxidativo y el tratamiento combinado oxidativo de las películas. Varios investigadores han publicado resultados similares, principalmente tras tratamientos foto-oxidativos de películas de PEBD con y sin aditivos pro-oxidantes [22, 28, 34, 41, 50, 142, 168]. El recuadro insertado en la Figura 25 muestra que las películas tratadas foto-oxidativamente presentan un hombro alrededor de  $10^5$  (g/mol). Este hombro prácticamente desaparece en aquellas películas que recibieron el tratamiento oxidativo combinado.

Este hallazgo es muy interesante, ya que indica que el tratamiento combinado disminuye la masa molecular medio de las películas de PEBD y OXOPEBD y reduce la fracción de las masas moleculares más altos.

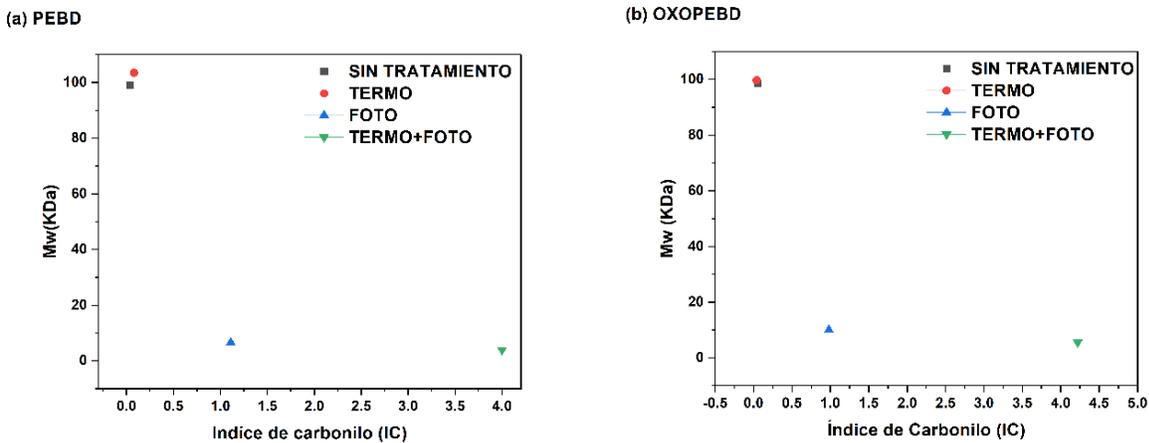
**Tabla 5:** Promedios de las masas moleculares de las películas de PEBD y OXOPEBD tratadas abióticamente.

<b>Promedios de las masas moleculares</b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>z</sub></b>	<b>M<sub>z+1</sub></b>	<b>M<sub>v</sub></b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>
PEBD	24323	99048	363924	1156245	83376	4.1
PEBD-TERMO	23429	103476	348152	971778	87195	4.4
PEBD-FOTO	775	6543	30668	278466	3860	8.4
PEBD-TERMO+FOTO	1000	3945	16574	46797	3222	3.9
OXOPEBD	31256	98630	298559	1046386	85564	3.16
OXOPEBD-TERMO	33462	99721	252369	553030	87419	3
OXOPEB-FOTO	1043	9989	170790	408802	6146	9.6
OXOPEBD-TERMO+FOTO	1042	5559	46025	139820	4149	5.3

La Tabla 5 resume los pesos moleculares medios en número ( $M_n$ ), peso ( $M_w$ ) y viscosidad ( $M_v$ ) de las películas, junto con su índice de polidispersidad ( $M_w/M_n$ ), que se utiliza frecuentemente para caracterizar la distribución de las masas moleculares de las matrices poliméricas, como indicador de su amplitud. La Tabla 5 incorpora también los pesos moleculares medios  $M_z$  y  $M_{z+1}$ , cuyos valores están más influidos por la existencia de cadenas poliméricas de mayor masa molecular, en comparación con los pesos medios  $M_n$  y  $M_w$ . Desde el punto de vista del procesado y rendimiento del material durante su vida útil, se ha señalado la importancia de las medias moleculares  $M_z$  y  $M_{z+1}$  [167, 169-171], pero no desde el punto de vista de la degradación del material, una vez finalizada su vida útil. Lo que sí está ampliamente documentado es que, durante su biodegradación, los microorganismos sólo son capaces de utilizar como sustrato las fracciones que contienen cadenas moleculares cortas, inferiores a 5000 g/mol.

Los resultados presentados en la Tabla 5 sugieren que el tratamiento termo-oxidativo no modifica significativamente los valores de  $M_n$  y  $M_w$  y, por tanto, la relación  $M_w/M_n$  de las películas de PEBD ni de OXOPBD. En cuanto al tratamiento foto-oxidativo, los cambios son más drásticos: los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y  $M_v$  caen bruscamente para ambas películas, mientras que la polidispersidad

se duplica para el PEBD y se triplica para el OXOPEBD, es decir, la fracción de cadenas de alta masa molecular sigue siendo significativa, según los valores de  $M_z$  y  $M_{z+1}$ . Por otra parte, el efecto del tratamiento oxidativo combinado no afecta significativamente a los valores de  $M_n$  y  $M_w$ , en comparación con los obtenidos tras el tratamiento fotooxidativo de la película. Sin embargo, la polidispersidad disminuyó significativamente de 8.4 a 3.9 para el PEBD y de 9.6 a 5.3 para el OXOPEBD.



**Figura 26:** Relación entre las masas moleculares ( $M_w$ ) y el índice de carbonilo (IC) en: (a) PEBD y (b) OXOPEBD tratadas a los diferentes procesos oxidativos: sin tratamiento, termo-oxidativos (TERMO), foto-oxidativos (FOTO) y termo+ foto-oxidativos (TERMO+FOTO).

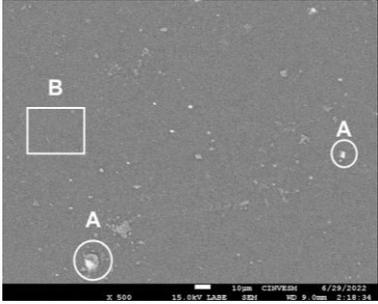
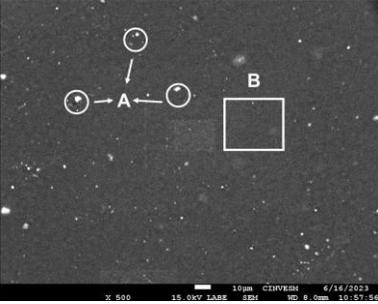
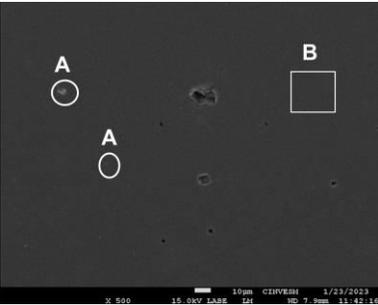
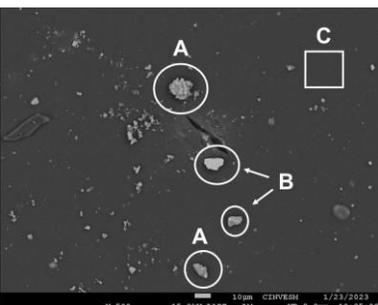
Los valores de IC pueden utilizarse para predecir la disminución de la masa molecular ( $M_w$ ) en función del nivel de oxidación. La Figura 26 presenta la relación de las masas moleculares y los índices de carbonilos de cada tratamiento oxidativo que se utilizó. Se puede observar que en ambas películas en los tratamientos combinados termo+ foto-oxidación (T70+F) los índices de carbonilo corresponden a los valores más altos y a las masas moleculares ( $M_w$ ) más bajas. Chiellini y col. [38] estudiaron diferentes sistemas de formulación de películas PEBD con pro-oxidantes expuestos a diferentes condiciones termo-oxidativas. La relación entre  $M_w$  y el IC se expresó por un decaimiento con tendencia mono exponencial, en donde los valores más altos de IC obtenidos corresponden a los  $M_w$  más bajos, permitiendo así un método sencillo y directo para la evaluación del grado relativo de degradación e indirectamente para predecir la asimilación potencial por parte de los microorganismos. En este trabajo se pudo observar esta tendencia por lo que cual se asume que las películas con el doble tratamiento serán asimiladas por los microorganismos con más facilidad.

## 5.5 Análisis SEM-EDS

### 5.5.1 Películas OXOPEBD

El cambio en la morfología de la superficie de las películas OXOPEBD, sometida a diferentes tratamientos de degradación, se presenta en la Figura 27.

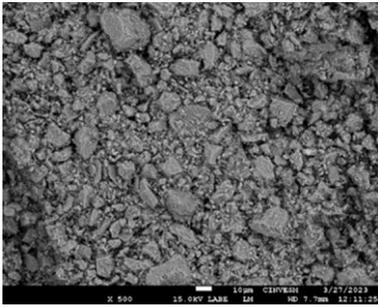
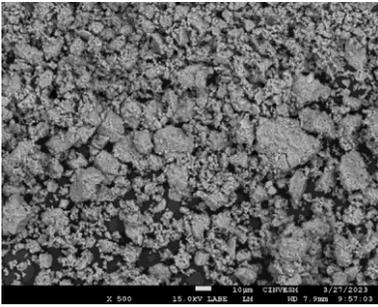
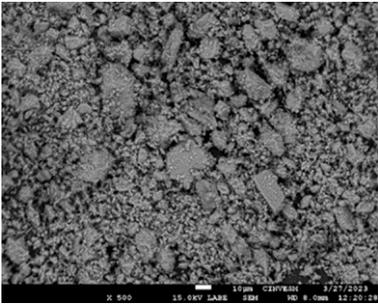
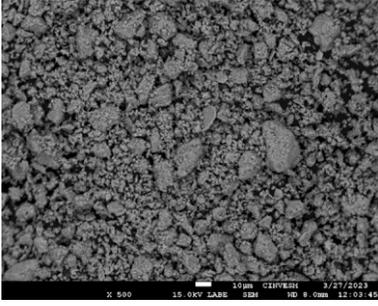
La superficie de la película OXOPEBD sin tratamiento es relativamente lisa y se aprecia granos de relleno inorgánico (manchas blancas). La superficie termo-oxidada a 70°C durante 90 días reveló más granos de relleno inorgánico (puntos blancos), lo que sugiere erosión en la superficie. Tras la foto-oxidación durante 1000 h se desarrollaron grietas en la superficie del material, debido al aumento de la cristalinidad y a la reducción de la masa molecular [172]. En el termo+foto-oxidación el aspecto superficial del material cambió drásticamente, es decir, la superficie aparece más erosionada, se observan grietas de mayor tamaño y la presencia granos de relleno inorgánico es más notables. El análisis EDS confirmó la presencia de Ca en un alto porcentaje (35%) en la superficie de las películas termo+ foto-oxidadas, sugiriendo la presencia de CaCO<sub>3</sub> como relleno inorgánico. El carbonato cálcico (CaCO<sub>3</sub>) es un relleno inorgánico en composites poliméricos debido a su bajo coste y fácil disponibilidad, se utiliza como refuerzo mecánico [52, 173-175]. Los estudios han revelado que el CaCO<sub>3</sub> actúa como absorbente de UV absorbiendo la radiación UV incidente e impidiendo que llegue al polímero [144, 176].

Degradación Oxidativa	OXOPEBD	EDS			
<b>SIN TRATAMIENTO</b>		Elementos	Zona A (%W)	Zona B (%W)	
		C	72.47	97.95	
		O	11.20	1.58	
		Ca	16.33	0.22	
<b>TERMO</b>		Elementos	Zona A (%W)	Zona B (%W)	
		C	53.35	69.78	
		O	24.98	26.33	
		Ca	21.67	3.89	
<b>FOTO</b>		Elementos	Zona A (%W)	Zona B (%W)	
		C	53.68	98.1	
		O	27.21	6.9	
		Ca	11.83	---	
		Mg	7.27	---	
<b>TERMO+FOTO</b>		Elementos	Zona A (%W)	Zona B (%W)	Zona C (%W)
		C	15.44	13.44	89.77
		O	48.97	24.59	10.23
		Ca	35.39	0.36	---
		Mg	0.20	---	---
		Fe	---	47.95	---
		Zn	---	8.35	---
		Cu	---	0.66	---

**Figura 27:** Microscopía electrónica de barrido de la superficie de las películas de OXOPEBD (x500) en los distintos tratamientos a los que fueron expuestas: sin tratamiento, termo-oxidación (TERMO), foto-oxidación (FOTO) y termo+foto-oxidación (TERMO+FOTO).

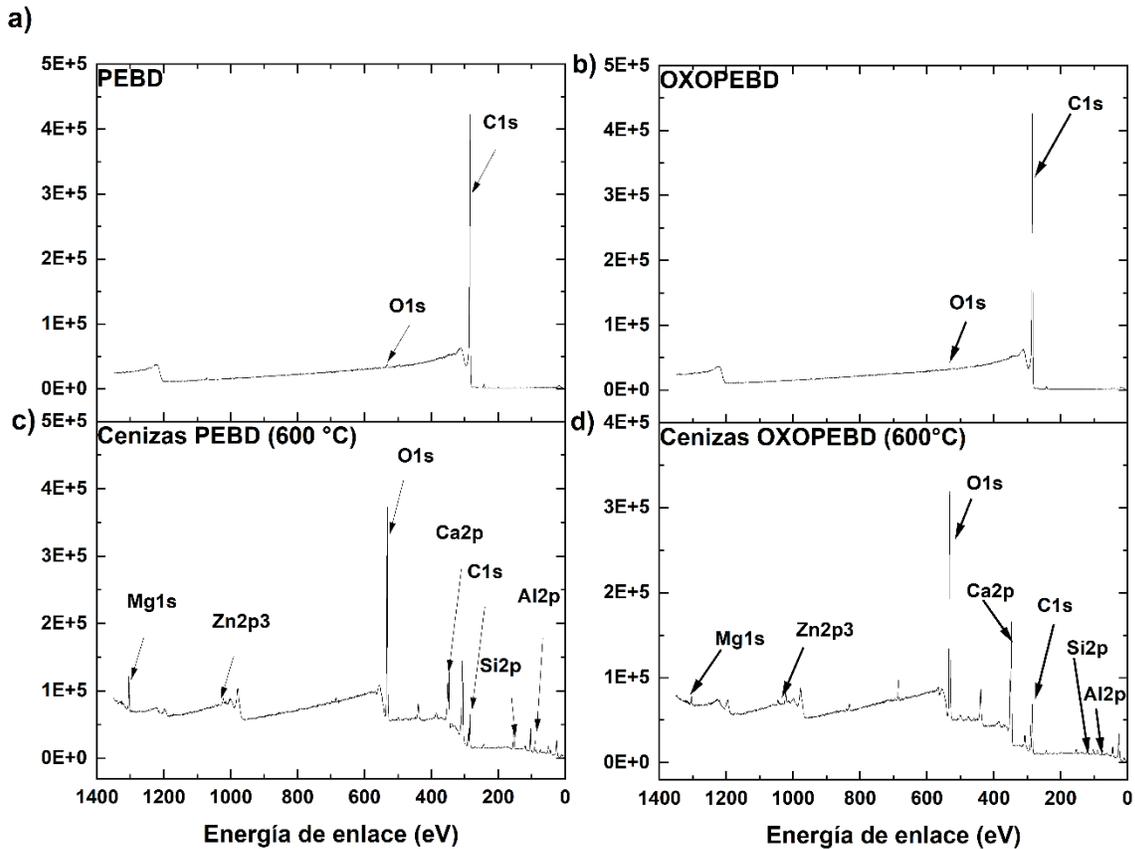
### 5.5.2 Cenizas de películas PEBD y OXOPEBD

Para un análisis más detallado de los elementos existentes en las películas, se llevó a cabo una calcinación en una Mufla a 600°C y 900°C para eliminar la mayor parte del carbono del material y dejar los compuestos minerales (Fig. 28). Los análisis EDS se presentan en la para las cenizas de las películas PEBD y OXOPEBD. Las cenizas de las películas PEBD nos muestra que el porcentaje en masa del oxígeno incrementó considerablemente de 8.8% a 54.08% y la disminución drástica del carbono (10.2%) sugiere que existe compuestos ricos en oxígeno como óxidos o carbonatos metálicos. El incremento del Ca (de 0.37% a 26.02%), sugiere que en la película se utilizó  $\text{CaCO}_3$  como aditivo mineral para economizar costos sin que afecte las propiedades mecánicas del material [22, 144]. También observamos que aparece el Mg el cual no está presente en la película inicial sugiriendo que existe óxidos de este metal. Se observa trazas Al, Na y Si. Al aumentar la temperatura a 900°C se puede observar que el Ca aumentó en su porcentaje masa (de 26.02% en 600°C a 41.02% en 900°C). Por otro lado, los análisis EDS de las películas con pro-oxidantes (OXOPEBD) observamos que los porcentajes de Ca en las películas iniciales son mayores que en el PEBD, mientras que las cenizas 600°C y 900 °C encontramos casi los mismos valores de los porcentajes en masa del carbono y oxígeno, mientras que el Ca se mantiene relativamente igual para ambas temperaturas, también podemos observar un ligero incremento del Al, el cual sospechamos que se deba al pro-oxidante.

Muestra	Cenizas	EDS	
<b>PEBD 600°C</b>		Elementos	(%W)
		C	10.2
		O	54.08
		Ca	26.02
		Mg	3.5
		Al	0.43
		Na	0.14
		Si	0.07
<b>PEBD 900°C</b>		Elementos	(%W)
		C	9.7
		O	47.47
		Ca	41.02
		Mg	0.26
		Al	0.32
<b>OXOPEBD 600°C</b>		Elementos	(%W)
		C	12.8
		O	52.5
		Ca	32.9
		Mg	0.44
		Al	0.53
		Na	0.11
<b>OXOPEBD 900°C</b>		Elementos	(%W)
		C	11.3
		O	55.12
		Ca	32.6
		Mg	0.31
		Al	0.57
Si	0.21		

**Figura 28:** Microscopía electrónica de barrido de las cenizas de las películas PEBD y OXOPEBD a una magnificación de 500x.

## 5.5 Estudios XPS de las cenizas PEBD y OXOPEBD



**Figura 29:** Espectros XPS para las películas PEBD (a) y OXOPEBD (b) y las cenizas a 600°C de PEBD (c) y OXOPEBD (d)

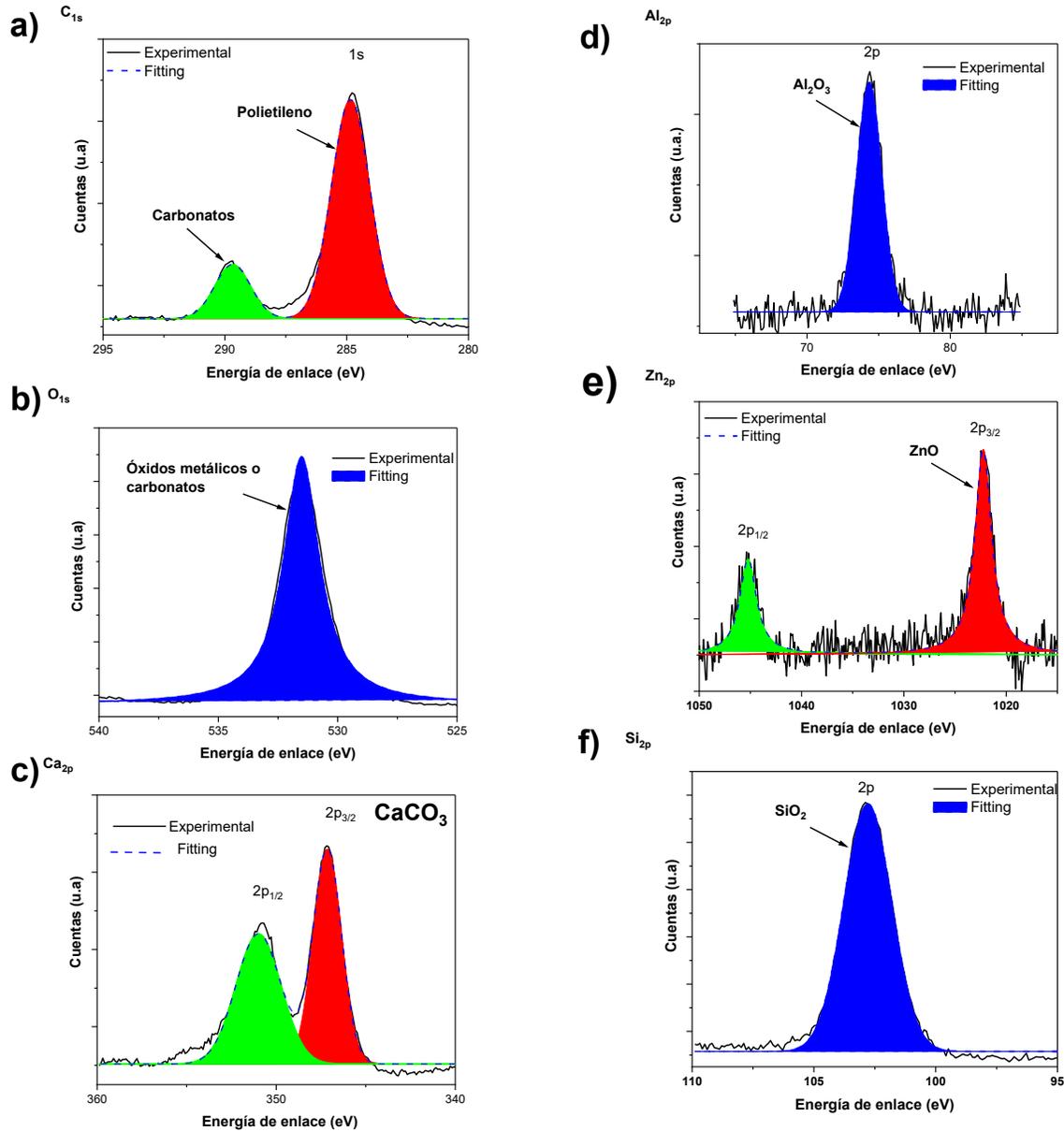
Para determinar los compuestos de las películas PEBD y OXOPEBD se realizaron análisis XPS en las películas iniciales PEBD y OXOPEBD y de las cenizas de estos a 600°C, las cuales se presentan en la Figura 29. La Figura 29 a y 29 b muestra los espectros XPS C1s de las películas de PEBD y OXOPEBD. El pico más alto a 297.08 eV se atribuye a  $-(CH_2)_n-$  [177-179]. La presencia de un pico de menor intensidad de O1s a 539.08 eV en las muestras PEBD y OXOPEBD indica directamente que se produjo oxidación térmica durante el procesamiento de fabricación de las películas [177].

Para las cenizas de las películas PEBD y OXOPEBD a 600°C encontramos la presencia de más elementos. En la Tabla 6 se reporta la energía de enlace (eV) de los elementos reportados en los espectros XPS. Para las cenizas PEBD y OXOPEBD observamos un desplazamiento en el pico C1s indicando la existencia de carbonatos [180, 181]. El desfase del pico O1s en 531.75 señala la

existencia de óxidos y carbonatos metálicos. Para identificar que óxidos y carbonatos existen se realizó las deconvoluciones de los picos de los espectros XPS mediante el ajuste matemático de Lorentz mostrado en la Figura 30:

**Tabla 6:** Energía de enlace (eV) y porcentajes atómicos (%) de las películas y cenizas a 600°C de las muestras PEBD y OXOPEBD

Muestra	C <sub>1s</sub> BE (%)	O <sub>1s</sub> BE (%)	Ca <sub>2p</sub> BE (%)	Mg <sub>1s</sub> BE (%)	Al <sub>2p</sub> BE (%)	Zn <sub>2p3</sub> BE (%)	Si <sub>2p</sub> BE (%)
<b>PEBD película</b>	<b>290.38 (99.02)</b>	<b>535.78 (0.76)</b>	---	----	---	----	----
<b>PEBD cenizas a 600°C</b>	<b>285.13 (29.58)</b>	<b>531.75 (43.83)</b>	<b>347.16 (9.47)</b>	<b>1304.2 (3.29)</b>	<b>74.35 (2.95)</b>	<b>1022.09 (0.28)</b>	<b>102.78 (11.99)</b>
<b>OXOPEBD película</b>	<b>290.38 (99.45)</b>	<b>535.78 (0.55)</b>	---	----	---	----	----
<b>OXOPEBD cenizas a 600°C</b>	<b>285.13 (29.58)</b>	<b>531.92 (41.99)</b>	<b>347.38 (16.59)</b>	<b>1304.15 (0.76)</b>	<b>74.7 (3.91)</b>	<b>1022.33 (0.64)</b>	<b>102.37 (3.61)</b>



**Figura 30:** Deconvoluciones de los espectros XPS para las cenizas PEBD y OXOPEBD a 600°C: a) pico  $C_{1s}$ , b) pico  $O_{1s}$ , c) pico  $Ca_{2p}$ , d) pico  $Al_{2p}$ , e) pico  $Zn_{2p}$  y f) pico  $Si_{2p}$ .

La deconvolución del pico  $Ca_{2p}$  se observa dos picos característicos  $2p_{3/2}$  y  $2p_{1/2}$  del  $CaCO_3$ . También podemos observar en menor proporción la presencia de óxidos metálicos tales como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $ZnO$ , la cual se le puede atribuir a la presencia de los estabilizadores antioxidantes y/o de la degradación oxidativa de las películas PEBD y OXOPEBD [182].

## 5.6 Estudios FTIR y de UV-Vis de los compuestos solubles en diferentes solventes

Se llevaron a cabo extracciones de los compuestos solubles de las películas OXOPEBD con el doble tratamiento (TERMO+FOTO), las cuales mostraron las mayores producciones de grupos de degradación, como se observa en la Figura 21. Los espectros FTIR de los extractos obtenidos por extracción Soxhlet por 24 h usando 5 diferentes solventes se muestran en la Figura 31.

Extracciones de los compuestos solubles en diferentes solventes

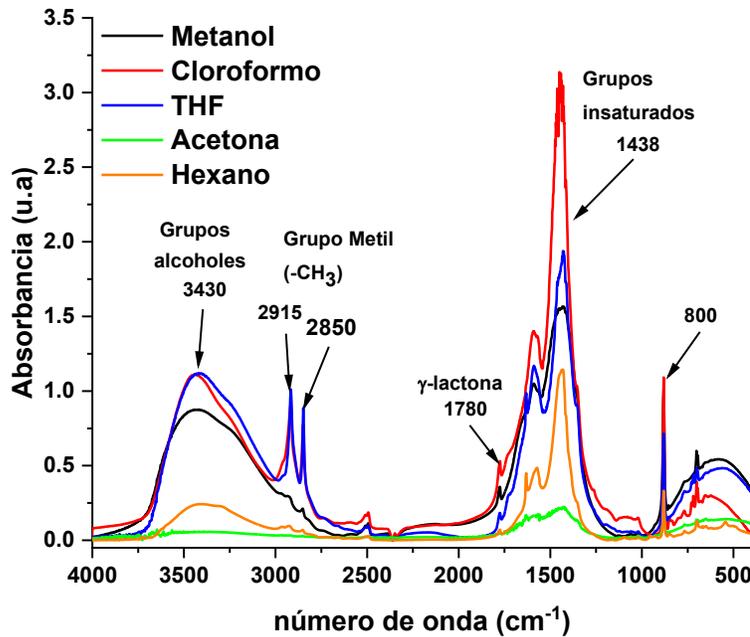
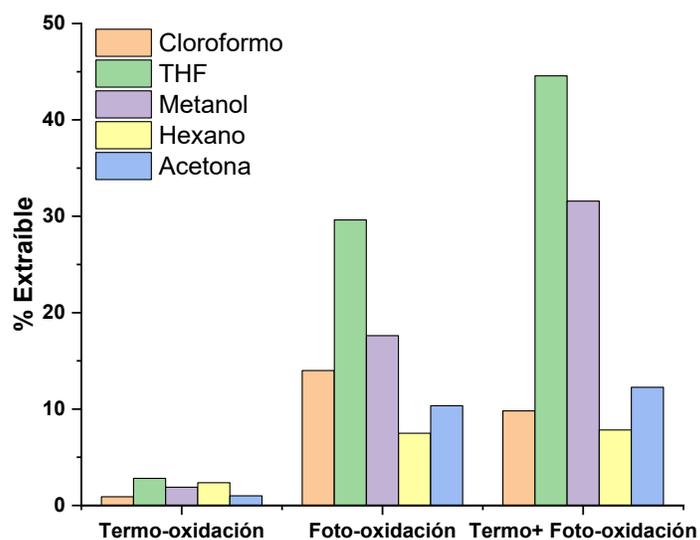


Figura 31: Espectros FTIR de extractos de película de OXOPEBD en termo+ foto-oxidativas

Para los extractos obtenidos se observan diferentes bandas de absorción: una banda ancha entre 3500 -3100  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a grupos hidroxilos, los picos en 2915  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ). En las películas solamente termo-oxidadas los picos son pequeños mientras que en las películas con ambos tratamientos (TERMO+FOTO) estos picos incrementan sustancialmente, sugiriendo que la cadena del polietileno se ha fragmentado y por tanto ha sido posible extraer las cadenas de baja masa molecular del polietileno.

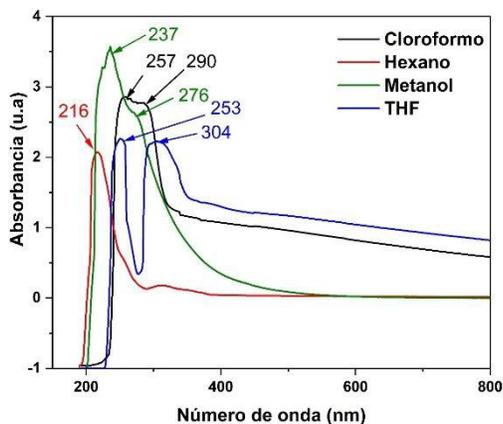
Por otro lado, la Figura 31 presenta el porcentaje obtenido de la fracción extraíble de las películas termo-oxidadas y termo+ foto-oxidadas. En esta figura se puede observar que en los tratamientos termo+ foto-oxidadas el porcentaje de extraíbles con THF y Cloroformo es mayor comparado con los otros solventes. El incremento es 10 veces mayor para el cloroformo y 15 veces con THF. Esto

sugiriere que las películas con los tratamientos termo+ foto-oxidadas contiene una mayor cantidad de productos de baja masa molecular. La diferencia en el porcentaje de extracción entre los dos solventes se debe a la polaridad del THF al ser moderadamente polar tiene mayor afinidad de extraer compuestos con enlaces  $-CH_2$  donde la diferencia notable entre ambos es en la banda de absorción en  $1438\text{ cm}^{-1}$ . Los productos de degradación de baja masa molecular migran a la superficie del material [182], los cuales son susceptibles a un ataque microbiano, lo que no significa que toda la fracción extraíble sea fácilmente mineralizable [28, 39]. Las fracciones extraíbles pueden utilizarse para predecir la disminución de la masa molecular (Mw) en función del grado de degradación de los productos y de asimilación por los microorganismos. Chiellini y col. [39] mostraron una correlación entre el índice de carbonilo, la fracción extraíble con acetona y la biodegradabilidad de los materiales oxodegradables en medios acuosos. El nivel de mineralización de una muestra de polietileno altamente oxidado era de alrededor del 8% tras 100 días en medio acuoso. Antes de la biodegradación, alrededor del 20 % en peso del polietileno oxidado era extraíble mediante acetona. El nivel de mineralización de este extracto de acetona en el mismo entorno de ensayo alcanzó el 45-50 %, lo que corresponde con el 8% de mineralización de toda la muestra. Por otro lado, Roy y col. [183] demostraron que la cantidad de fracciones extraíbles con acetona esta positivamente correlacionada con el nivel de oxidación por el tratamiento térmico. El nivel de oxidación en relación con el índice de carbonilo promovió el aumento de la cantidad de la fracción extraíble, así como una disminución significativa del Mw correspondiente. En consecuencia, a partir de muestras de ensayo muy oxidadas, se obtuvo aproximadamente un 25% en peso de extractos de acetona, que también mostraron un Mw muy bajo (850-1050 Da).



**Figura 32:** Porcentajes de extraíbles de las películas OXOPEBD a los diferentes tratamientos oxidativos.

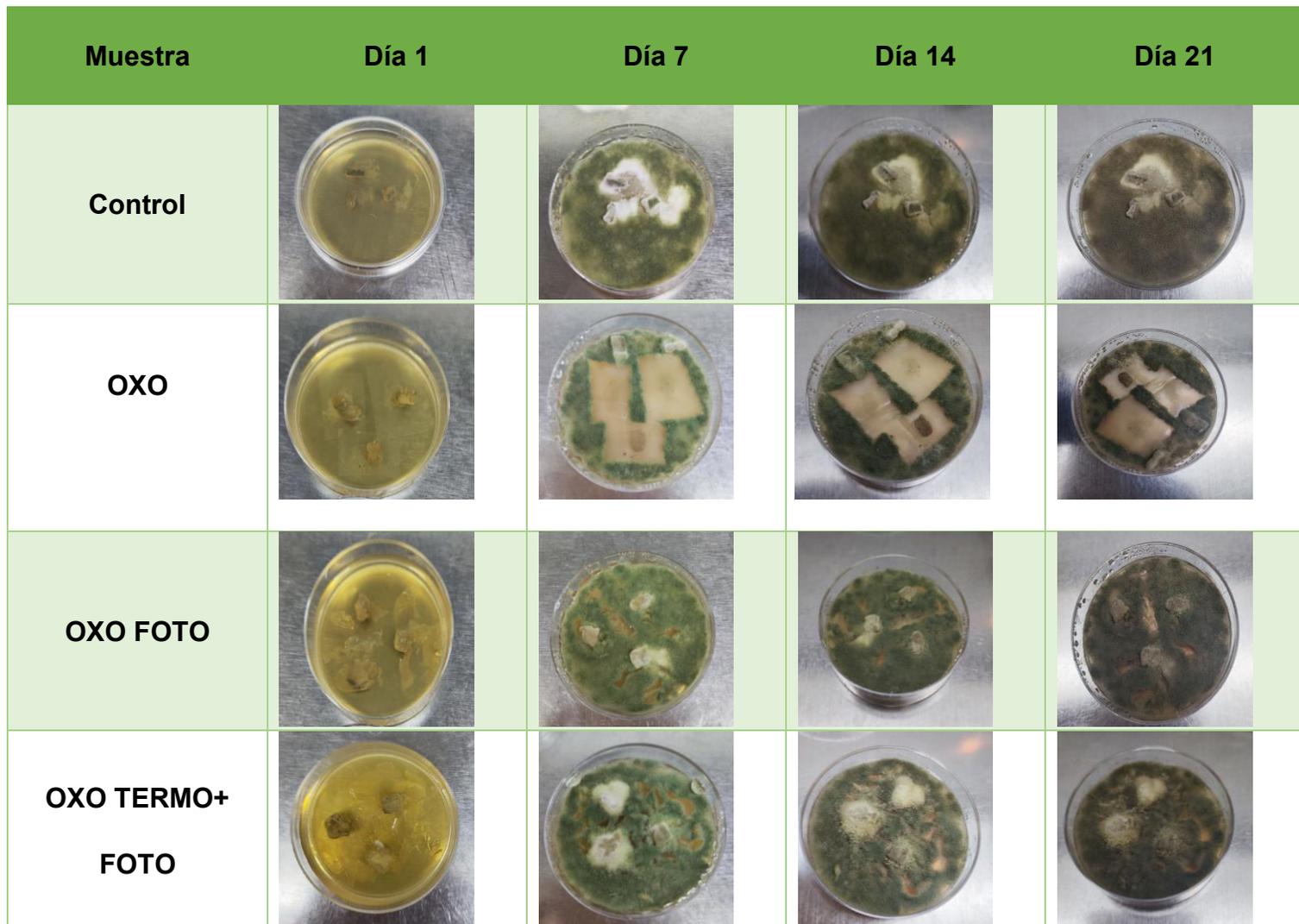
En la Figura 32 se muestra los espectros UV-Vis de los extractos obtenidos de las películas OXOPEBD con el doble tratamiento oxidativo (TERMO+FOTO). Se puede observar que existen absorciones entre los 200 nm-350 nm. Los cambios observados podrían deberse a insaturaciones y a la presencia de compuestos de carbonilo e hidroxilo [25, 184]. Suresh y col. [185] concluyó que la irradiación del PEBD produce una combinación de degradación y reticulación, acompañada de la formación de productos insaturados. Si la irradiación se lleva a cabo en presencia de aire, en la mayoría de los casos se forman compuestos de carbonilo e hidroxilo.



**Figura 33:** Espectros de absorción óptica UV-Vis de los extractos de las películas OXOPEBD en condiciones de termo+ foto-oxidativas.

### 5.7 Estudios de Biodegradación (pruebas preliminares)

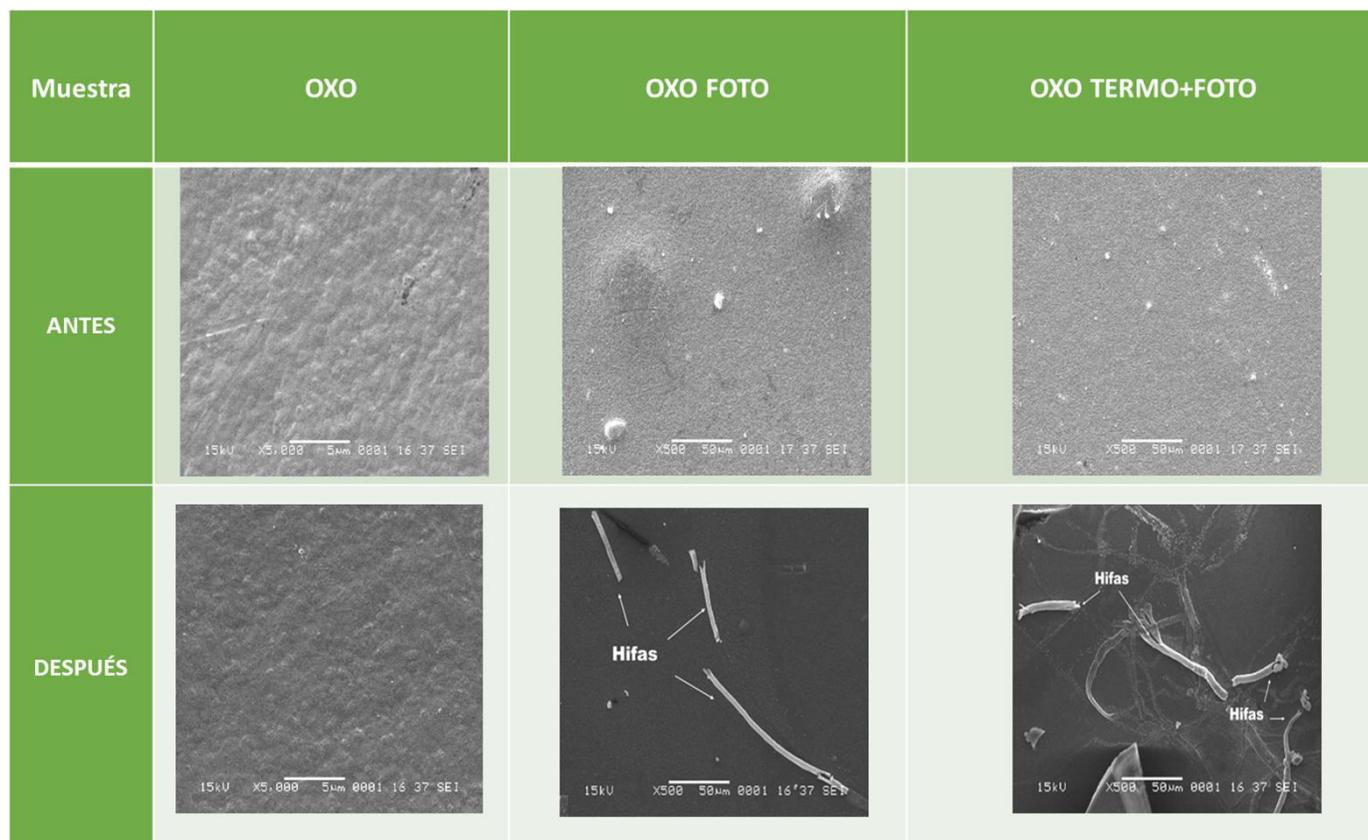
En la Figura 33 se muestra el crecimiento del *Aspergillus sp.* en las cajas Petri con las muestras de OXOPEBD: el control (solo la siembra del hongo sin muestra plástica), OXO, OXO FOTO y OXO TERMO + FOTO.



**Figura 34:** Crecimiento de *Aspergillus sp.* de las muestras: Control (sin muestra plástica), OXO (muestra sin tratamiento), OXO FOTO (muestra en condiciones foto-oxidativas) y OXO TERMO+ FOTO (muestras con doble tratamiento en condiciones termo-oxidativas y foto-oxidativas) durante 21 días de incubación a 25°C.

En las muestras control observamos que el *Aspergillus sp.* se desarrolla con normalidad sobre la caja Petri y el agar de PDA, a los 7 días de incubación se observa el desarrollo de micelio del hongo de podredumbre blanca y de esporas (coloración verde) en toda la caja Petri. A los 21 días de incubación se sigue observando el micelio del hongo y las esporas tomaron una coloración marrón indicando su maduración.

Para las muestras sin tratamiento (OXO) se pueden observar que el *Aspergillus sp.* crece alrededor de las muestras plásticas, esto debido que el polietileno tiene cadenas poliméricas muy largas y con masas moleculares grandes actúa como un inhibidor, el cual el microorganismo no se puede desarrollar en la superficie del material. El *Aspergillus sp.* utiliza como medio de carbono el agar de PDA para su desarrollo y el cual se puede observar la presencia de esporas (coloración verde) alrededor del OXO a los 7 días de incubación. Al llegar a los 21 días las esporas toman una coloración marrón indicando que el microorganismo ha llegado dejado de consumir el agar y las esporas empiezan a madurar. En las muestras de OXO FOTO se observa que las esporas han cubierto toda la superficie de la caja Petri incluyendo la muestra plástica, este comportamiento también se observó en las muestras con el doble tratamiento (OXO TERMO+FOTO). El ataque inicial generalmente comienza con una colonización superficial (biofilm) ,en donde el microorganismo secreta enzimas extracelulares, las cuales se adhieren en la superficie del polímero, provocando así el rompimientos de las cadenas e erosionando la superficie del plástico [1856]. La adhesión de los microorganismos a la superficie es un paso fundamental para que se produzca la biodegradación [112, 130, 134]. Varios estudios han utilizado la microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar los cambios superficiales después del ataque microbiano del material [8, 130, 132-134, 187-189]. En la Figura 34 se muestran las micrografías SEM del crecimiento de *Aspergillus sp.* sobre la superficie de las películas OXOPEBD a los 21 días de incubación.



**Figura 35:** Micrografías SEM de las muestras que fueron sometidas a biodegradación por *Aspergillus sp.*

Para las muestras sin tratamiento (OXO) se puede observar que no existe la presencia de hifas sobre la superficie, en las muestras OXO FOTO se logra apreciar la presencia de hifas en la superficie después del lavado con hipoclorito de cloro indicando que hubo crecimiento del hongo desde la superficie del polietileno. En las muestras con el doble tratamiento (OXO TERMO+FOTO) se observa una mayor población de hifas y también se observa el conífero más la vesícula adherida en la superficie, lo cual lo podemos atribuir que existe una mayor degradación por parte del microorganismo sobre la superficie de la muestra.

El desarrollo de micro colonias en la superficie del polietileno y la penetración de hifas han sido reportado como características comunes después del ataque microbiano [116, 120, 121, 130, 190]. Otake y col. [189] observaron crecimiento superficial de hifas en la parte más degradada del polietileno y concluyeron que el crecimiento superficial de las hifas fue función del nivel de oxidación de cada muestra. Por otro lado Volke-Sepúlveda y col. [130] estudiaron polvo de polietileno de baja densidad a las cuales sometieron a un tratamiento térmico y posteriormente

incubaron *Aspergillus Níger* en el material utilizando como cosustrato etanol en donde observaron hifas adheridas o incluso penetrando en la superficie, concluyeron que la incubación de la cepa con etanol en el medio provocó cambios morfológicos, morfológicos y estructurales significativos en las muestras del material, lo que favorece la oxidación y degradación del polietileno de baja densidad. Manzur y col. [188] estudiaron el polietileno de baja densidad los cuales sometieron a dos diferentes tratamientos abióticos y posteriormente lo biodegradaron con un consorcio de hongos filamentosos, en donde el crecimiento superficial de las hifas aumentó con la temperatura utilizada en los tratamientos térmicos mientras que en el tratamiento foto-oxidativos se observó mayor penetración de las hifas dentro de las cavidades provocadas (microfracturas) por la degradación foto-oxidativa.

Como podemos observar en los estudios de biodegradación para este trabajo podemos deducir que las muestras con el doble tratamiento (TERMO+FOTO) obtendrían mayores porcentajes de mineralización ya que presentaron las masas moleculares ( $M_w$ ) más bajas (PEBD $\approx$  3950 Da y OXOPEBD $\approx$  5560 Da) que las muestras a las que se sometieron a un solo tratamiento y la producción mayor de grupos oxidados después de la degradación oxidativa (TERMO+FOTO) tales como ésteres y ácidos carboxílicos, los cuales de ser de baja masa molecular migran a la superficie del material, los cuales los microorganismo encontrarían una mayor afinidad para biodegradar el material (mineralización).

## CONCLUSIONES

Se llevó a cabo el estudio del efecto combinado de dos tratamientos abióticos (un tratamiento termo-oxidativo seguido de un tratamiento foto-oxidativo con luz ultravioleta) sobre las propiedades fisicoquímicas de películas de polietileno de baja densidad (PEBD) comercialmente disponibles y con aditivos pro-oxidantes (OXOPEBD). Los resultados indican que el incremento en el índice de carbonilo (IC) y el porcentaje de cristalinidad ( $X_{XRD}$ ) fue mayor para las películas que recibieron los tratamientos oxidativos combinados, en comparación con las que recibieron sólo un tratamiento, ya fuera termo o foto-oxidativo. Además, el tratamiento oxidativo combinado produjo más ésteres y grupos carboxílicos como productos de degradación que los tratamientos individuales de las películas ensayadas. La deconvolución en la banda de los grupos carbonilos indicó una alta concentración de grupos éster y ácidos carboxílicos, lo que sugiere que el mecanismo de reacción Norrish I predomina durante la escisión de las cadenas poliméricas. Los resultados del TGA mostraron que la pérdida de estabilidad térmica en las películas ensayadas era más significativa tras los tratamientos termo y foto-oxidativos combinados, en comparación con la observada tras los tratamientos individuales. El análisis GPC mostró que el tratamiento oxidativo combinado provocó una disminución de las masas moleculares medias  $M_z$  y  $M_{z+1}$  de las películas degradadas que contenían un aditivo pro-oxidante, al igual que de las masas moleculares  $M_w$  y  $M_n$ . Las imágenes SEM revelaron que la morfología del aspecto de las películas superficiales cambió más drásticamente tras su exposición a los tratamientos termo y foto-oxidativos combinados. La superficie parecía erosionada, mostrando la presencia del relleno inorgánico de  $CaCO_3$  como relleno principal y, en un bajo contenido, Mg. Los resultados XPS confirma la existencia del  $CaCO_3$  en las películas OXOPEBD debido a esto existe un efecto de apantallamiento con el pro-oxidante por lo que en los resultados de las masas moleculares ( $M_w$ ) las películas PEBD muestran una mayor disminución en los tratamientos oxidativos combinados.

Estos resultados sugieren que el tratamiento oxidativo combinado (termo- y foto-oxidativo) produjo la degradación de productos con menor masa molecular y mayor contenido en grupos éster y carboxílicos, lo que debería mejorar la biodegradabilidad ambiental de la película de PEBD. Los porcentajes extraíbles de las películas revelan que los tratamientos combinados contienen mayor concentración de compuestos de baja masa molecular. Los resultados FTIR y UV-Vis confirma la existencia de grupos insaturados, alcoholes e hidroxilos en los extractos. Las pruebas preliminares

de biodegradación muestran que las películas con el tratamiento combinado favorecen el desarrollo de hifas de *Aspergillus sp.* a mayor escala sobre la superficie de las películas en comparación con las que recibieron sólo uno de ellos.

## RECOMENDACIONES A FUTURO

- Llevar a cabo estudios de biodegradación en las películas con el tratamiento combinado termo-+ foto-oxidación.
- Diseñar un sistema de biodegradación para los extractos de las películas.
- Hacer los estudios en películas que no sean de origen comercial.

## TRABAJOS REALIZADOS

### Artículos

- Rojas-Trejo, M. F., Valadez-Gonzalez, A., Veleva, L., Benavides, R., Rodriguez-Hernandez, M. T., & Moreno-Chulim, M. V. (2025). Impact of Combined Thermo-and Photo-Oxidation on the Physicochemical Properties of Oxo-Biodegradable Low-Density Polyethylene Films. *Polymers*, 17(2), 193.



Article

### Impact of Combined Thermo- and Photo-Oxidation on the Physicochemical Properties of Oxo-Biodegradable Low-Density Polyethylene Films

M. F. Rojas-Trejo <sup>1</sup>, A. Valadez-Gonzalez <sup>1,\*</sup>, L. Veleva <sup>2,\*</sup>, R. Benavides <sup>3</sup>, M. T. Rodriguez-Hernandez <sup>3</sup> and M. V. Moreno-Chulim <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Unidad de Materiales, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43 No. 130 Col. Chuburná de Hidalgo, Merida 97205, Mexico; mafer.rojas.trejo@gmail.com (M.F.R.-T.); veromor@cicy.mx (M.V.M.-C.)

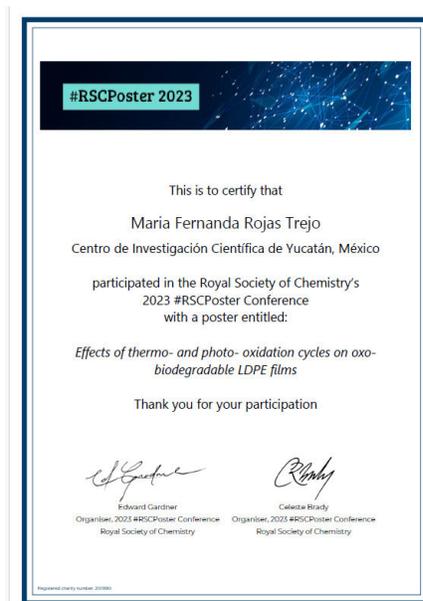
<sup>2</sup> Applied Physics Department, Center for Research and Advanced Studies (Cinvestav-Mérida), Merida 97310, Mexico

<sup>3</sup> Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, Saltillo 25294, Mexico; roberto.benavides@ciqa.edu.mx (R.B.); teresa.rodriguez@ciqa.mx (M.T.R.-H.)

\* Correspondence: avaladez@cicy.mx (A.V.-G.); veleva@cinvestav.mx (L.V.)

## Participación en congresos

- Participación en el congreso virtual del Royal Society of Chemistry en modalidad de poster con el tema “Effects of thermo- and photo- oxidation cycles on oxo-biodegradable LDPE films” llevado a cabo el 28 de febrero del 2023.



- Participación en el congreso virtual LatimXChem 2023 en modalidad de poster con el tema “Effect of thermo+photo-oxidation on the content of soluble fractions formed in LDPE films” llevado a cabo los días 16 y 17 de octubre del 2023.



## Retribución Social

- Participación en la Semana Nacional del Conocimiento Yucatán 2022 con la actividad “Elaboración de un filtro casero de agua” realizado del 17 al 21 de octubre 2022.



- Participación en el evento de divulgación CICY Casa Abierta 2023 con la actividad “Biodegradación en materiales plásticos: Determinación de dióxido de carbono” realizado el día 9 de noviembre 2023.



## REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1. Europe, P. *Plastics—the facts: an analysis of European plastics production, demand and waste data*. Plastics Europe, Brussels [https://www.plasticseurope.org/download\\_file/force/2367/181](https://www.plasticseurope.org/download_file/force/2367/181). Accessed, 2020. **11**.
2. Bhardwaj, H.; Gupta, R.; Tiwari, A. *Communities of microbial enzymes associated with biodegradation of plastics*. Journal of Polymers and the Environment, 2013. **21**(2): p. 575-579.
3. Dey, S.; Veerendra, G.; Babu, P. A.; Manoj, A. P.; Nagarjuna, K. *Degradation of plastics waste and its effects on biological ecosystems: A scientific analysis and comprehensive review*. Biomedical Materials & Devices, 2024. **2**(1): p. 70-112.
4. Tiago, G. A.; Mariquito, A.; Martins-Dias, S.; Marques, A. C. *The problem of polyethylene waste—recent attempts for its mitigation*. Science of the Total Environment, 2023. **892**: p. 164629.
5. *PlasticsEurope, Plastics—the facts 2019*. In: *PlasticsEurope*. 2019 [cited 2019; Available from: [https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL\\_web\\_version\\_Plastics\\_the\\_facts2019\\_14102019.pdf](https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf)]. Accessed, 2024
6. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. *Production, use, and fate of all plastics ever made*. Science advances, 2017. **3**(7): p. e1700782.
7. Inegi. *Anuario Estadístico y Geográfico de los Estados Unidos Mexicanos; Instituto Nacional de Estadística y Geografía: Aguascalientes, México*. 2017: p. 1069.
8. Nowak, B.; Pająk, J.; Drozd-Bratkowicz, M.; Rymarz, G. *Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011. **65**(6): p. 757-767.
9. Albertsson, A.-C.; Andersson, S. O.; Karlsson, S. *The mechanism of biodegradation of polyethylene*. Polymer degradation and stability, 1987. **18**(1): p. 73-87.
10. Hadad, D.; Geresh, S.; Sivan, A. *Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium Brevibacillus borstelensis*. Journal of applied microbiology, 2005. **98**(5): p. 1093-1100.
11. Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C., *Environmental degradation of polyethylene*, in *Long term properties of polyolefins*. 2004, Springer. p. 177-200.
12. Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Varma, I. K.; Albertsson, A.-C. *Degradable polyethylene: fantasy or reality*. Environmental science & technology, 2011. **45**(10): p. 4217-4227.
13. Haines, J.; Alexander, M. *Microbial degradation of high-molecular-weight alkanes*. Applied microbiology, 1974. **28**(6): p. 1084.
14. Albertsson, A.-C.; Erlandsson, B.; Hakkarainen, M.; Karlsson, S. *Molecular weight changes and polymeric matrix changes correlated with the formation of degradation products in biodegraded polyethylene*. Journal of Environmental Polymer Degradation, 1998. **6**(4): p. 187-195.
15. Magagula, B.; Nhlapo, N.; Focke, W. W. *Mn2Al-LDH-and Co2Al-LDH-stearate as photodegradants for LDPE film*. Polymer Degradation and Stability, 2009. **94**(6): p. 947-954.
16. Erlandsson, B.; Karlsson, S.; Albertsson, A.-C. *The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes*. Polymer degradation and stability, 1997. **55**(2): p. 237-245.
17. Moo-Tun, N. M.; Valadez-González, A.; Uribe-Calderon, J. A. *Thermo-oxidative aging of low density polyethylene blown films in presence of cellulose nanocrystals and a pro-oxidant additive*. Polymer Bulletin, 2018. **75**(7): p. 3149-3169.
18. Sipinen, A. J.; Rutherford, D. R. *A study of the oxidative degradation of polyolefins*. Journal of environmental polymer degradation, 1993. **1**(3): p. 193-202.
19. Sung, W.; Nikolov, Z. L. *Accelerated degradation studies of starch-filled polyethylene films*. Industrial & engineering chemistry research, 1992. **31**(10): p. 2332-2339.

20. Antunes, M. C.; Agnelli, J. A.; Babetto, A. S.; Bonse, B. C.; Bettini, S. H. *Abiotic thermo-oxidative degradation of high density polyethylene: Effect of manganese stearate concentration*. *Polymer Degradation and Stability*, 2017. **143**: p. 95-103.
21. De Beer, J. A.; Focke, W. W. *Oxidative degradation of polyolefins in the presence of Cupric and ferric stearate additives*. in *Macromolecular Symposia*. 2019. Wiley Online Library.
22. Pablos, J.; Abrusci, C.; Marín, I.; López-Marín, J.; Catalina, F.; Espí, E.; Corrales, T. *Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives*. *Polymer degradation and stability*, 2010. **95**(10): p. 2057-2064.
23. Roy, P.; Surekha, P.; Raman, R.; Rajagopal, C. *Investigating the role of metal oxidation state on the degradation behaviour of LDPE*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(7): p. 1033-1039.
24. Roy, P. K.; Singh, P.; Kumar, D.; Rajagopal, C. *Manganese stearate initiated photo-oxidative and thermo-oxidative degradation of LDPE, LLDPE and their blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010. **117**(1): p. 524-533. <https://doi.org/10.1002/app.31252>.
25. Suresh, B.; Maruthamuthu, S.; Khare, A.; Palanisamy, N.; Muralidharan, V.; Ragunathan, R.; Kannan, M.; Pandiyaraj, K. N. *Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene*. *Journal of Polymer Research*, 2011. **18**(6): p. 2175-2184.
26. Albertsson, A. C.; Barenstedt, C.; Karlsson, S. *Abiotic degradation products from enhanced environmentally degradable polyethylene*. *Acta polymerica*, 1994. **45**(2): p. 97-103.
27. Arnaud, R.; Dabin, P.; Lemaire, J.; Al-Malaika, S.; Chohan, S.; Coker, M.; Scott, G.; Fauve, A.; Maaroufi, A. *Photooxidation and biodegradation of commercial photodegradable polyethylenes*. *Polymer degradation and Stability*, 1994. **46**(2): p. 211-224.
28. Chiellini, E.; Corti, A.; Swift, G. *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes*. *Polymer degradation and stability*, 2003. **81**(2): p. 341-351.
29. Karlsson, S.; Ljungquist, O.; Albertsson, A.-C. *Biodegradation of polyethylene and the influence of surfactants*. *Polymer degradation and stability*, 1988. **21**(3): p. 237-250.
30. Rose, R.-S.; Richardson, K. H.; Latvanen, E. J.; Hanson, C. A.; Resmini, M.; Sanders, I. A. *Microbial degradation of plastic in aqueous solutions demonstrated by CO<sub>2</sub> evolution and quantification*. *International journal of molecular sciences*, 2020. **21**(4): p. 1176.
31. Selke, S.; Auras, R.; Nguyen, T. A.; Castro Aguirre, E.; Cheruvathur, R.; Liu, Y. *Evaluation of biodegradation-promoting additives for plastics*. *Environmental Science & Technology*, 2015. **49**(6): p. 3769-3777.
32. Al-Salem, S.; Sultan, H.; Karam, H.; Al-Dhafeeri, A. *Determination of biodegradation rate of commercial oxo-biodegradable polyethylene film products using ASTM D 5988*. *Journal of Polymer Research*, 2019. **26**: p. 1-7.
33. Finzi-Quintão, C. M.; Novack, K. M.; Bernardes-Silva, A. C. *Identification of biodegradable and oxo-biodegradable plastic bags samples composition*. in *Macromolecular Symposia*. 2016. Wiley Online Library.
34. Musioł, M.; Rydz, J.; Janeczek, H.; Radecka, I.; Jiang, G.; Kowalczyk, M. *Forensic engineering of advanced polymeric materials Part IV: Case study of oxo-biodegradable polyethylene commercial bag—Aging in biotic and abiotic environment*. *Waste management*, 2017. **64**: p. 20-27.
35. Portillo, F.; Yashchuk, O.; Hermida, É. *Evaluation of the rate of abiotic and biotic degradation of oxo-degradable polyethylene*. *Polymer Testing*, 2016. **53**: p. 58-69.
36. Sen, S. K.; Raut, S. *Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015. **3**(1): p. 462-473.
37. Yashchuk, O.; Portillo, F.; Hermida, E. *Degradation of polyethylene film samples containing oxo-degradable additives*. *Procedia Materials Science*, 2012. **1**: p. 439-445.
38. Quiroz, F.; Cadena, F.; Sinche, L.; Chango, I.; Aldás, M. *Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables*. 2009.

39. Chiellini, E.; Corti, A.; D'antone, S.; Baciú, R. *Oxo-biodegradable carbon backbone polymers—Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(11): p. 2739-2747.
40. Ammala, A.; Bateman, S.; Dean, K.; Petinakis, E.; Sangwan, P., et al. *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. *Progress in Polymer Science*, 2011. **36**(8): p. 1015-1049.
41. Albertsson, A.-C.; Barenstedt, C.; Karlsson, S. *Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo-oxidation*. *Polymer degradation and stability*, 1992. **37**(2): p. 163-171.
42. Bonhomme, S.; Cuer, A.; Delort, A.; Lemaire, J.; Sancelme, M.; Scott, G. *Environmental biodegradation of polyethylene*. *Polymer degradation and Stability*, 2003. **81**(3): p. 441-452.
43. De La Orden, M.; Montes, J.; Urreaga, J. M.; Bento, A.; Ribeiro, M.; Pérez, E.; Cerrada, M. L. *Thermo and photo-oxidation of functionalized metallocene high density polyethylene: Effect of hydrophilic groups*. *Polymer degradation and stability*, 2015. **111**: p. 78-88.
44. Husarova, L.; Machovsky, M.; Gerych, P.; Houser, J.; Koutny, M. *Aerobic biodegradation of calcium carbonate filled polyethylene film containing pro-oxidant additives*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(9): p. 1794-1799.
45. Khabbaz, F.; Albertsson, A.-C.; Karlsson, S. *Chemical and morphological changes of environmentally degradable polyethylene films exposed to thermo-oxidation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **63**(1): p. 127-138.
46. Roy, P.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Chatterjee, S.; Choudhary, V. *Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(8): p. 1791-1799.
47. Corti, A.; Sudhakar, M.; Chiellini, E. *Assessment of the whole environmental degradation of oxo-biodegradable linear low density polyethylene (LLDPE) films designed for mulching applications*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012. **20**(4): p. 1007-1018.
48. Fontanella, S.; Bonhomme, S.; Koutny, M.; Husarova, L.; Brusson, J.-M., et al. *Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(6): p. 1011-1021.
49. Gardette, M.; Perthue, A.; Gardette, J.-L.; Janecska, T.; Földes, E.; Pukánszky, B.; Therias, S. *Photo-and thermal-oxidation of polyethylene: comparison of mechanisms and influence of unsaturation content*. *Polymer Degradation and Stability*, 2013. **98**(11): p. 2383-2390.
50. Ranjan, V. P.; Goel, S. *Degradation of low-density polyethylene film exposed to UV radiation in four environments*. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 2019. **23**(4): p. 04019015. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)HZ.2153-5515.0000453](https://doi.org/10.1061/(ASCE)HZ.2153-5515.0000453).
51. Roy, P.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Chatterjee, S.; Choudhary, V. *Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene*. *Polymer degradation and stability*, 2007. **92**(6): p. 1151-1160.
52. Zapata, P. A.; Palza, H.; Díaz, B.; Armijo, A.; Sepúlveda, F.; Ortiz, J. A.; Ramírez, M. P.; Oyarzún, C. *Effect of CaCO<sub>3</sub> nanoparticles on the mechanical and photo-degradation properties of LDPE*. *Molecules*, 2018. **24**(1): p. 126.
53. Chanda, M. *Plastics technology handbook*. 2017: CRC press.
54. Harper, C. A.; Petrie, E. M. *Plastics materials and processes: a concise encyclopedia*. 2003: John Wiley & Sons.
55. Posada Bustamante, B. *La degradación de los plásticos*. *Revista Universidad EAFIT*, 2012. **30**(94): p. 67-86.
56. Restrepo-Flórez, J.-M.; Bassi, A.; Thompson, M. R. *Microbial degradation and deterioration of polyethylene—A review*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014. **88**: p. 83-90.
57. Pandey, J. K.; Reddy, K. R.; Kumar, A. P.; Singh, R. *An overview on the degradability of polymer nanocomposites*. *Polymer degradation and stability*, 2005. **88**(2): p. 234-250.
58. Reddy, M. *Oxo-biodegradation of polyethylene*. 2008.

59. Compton, R.; Bamford, C.; Tipper, C. *Degradation of polymers*. 1975: Elsevier.
60. Shah, A. A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Ahmed, S. *Biological degradation of plastics: a comprehensive review*. *Biotechnology advances*, 2008. **26**(3): p. 246-265.
61. Wiles, D.; Carlsson, D. *Photostabilisation mechanisms in polymers: A review*. *Polymer degradation and stability*, 1980. **3**(1): p. 61-72.
62. Lucasa, N.; Bienaimeb, C.; Belloyc, C.; Queneudeca, M.; Silvestred, F.; Nava-Saucedob, J. *Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques—A review*. *Chemosphere*, 2008. **73**(4): p. 429-442.
63. Tyler, D. R. *Metal–metal bond photochemistry as a tool for understanding the photochemical degradation of plastics*. *Inorganica Chimica Acta*, 2015. **424**: p. 29-37.
64. Klán, P.; Wirz, J. *Photochemistry of organic compounds: from concepts to practice*. 2009: John Wiley & Sons.
65. Arias Villamizar, C. A. *Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad de plásticos oxodegradables de mayor uso en Colombia*. 2018.
66. Wiles, D. M.; Scott, G. *Polyolefins with controlled environmental degradability*. *Polymer degradation and stability*, 2006. **91**(7): p. 1581-1592.
67. Calmon-Decriaud, A.; Bellon-Maurel, V.; Silvestre, F., *Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives*, in *Blockcopolymers-Polyelectrolytes-Biodegradation*. 1998, Springer. p. 207-226.
68. Castellón, H. *Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables: ¿ cuál es el camino*. se, 2010.
69. Reddy, M.; Gupta, R. K.; Gupta, R. K.; Bhattacharya, S.; Parthasarathy, R. *Abiotic oxidation studies of oxo-biodegradable polyethylene*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008. **16**(1): p. 27-34.
70. Vázquez-Morillas, A.; Beltrán-Villavicencio, M.; Alvarez-Zeferino, J.; Osada-Velázquez, M.; Moreno, A.; Martínez, L.; Yañez, J. *Biodegradation and ecotoxicity of polyethylene films containing pro-oxidant additive*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2016. **24**(3): p. 221-229.
71. Jakubowicz, I. *Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2003. **80**(1): p. 39-43.
72. Khabbaz, F.; Albertsson, A.-C. *Great advantages in using a natural rubber instead of a synthetic SBR in a pro-oxidant system for degradable LDPE*. *Biomacromolecules*, 2000. **1**(4): p. 665-673.
73. Males, I. *Estudio del Efecto de Aditivos Oxobiodegradables en los Cambios Estructurales de Materiales Nanoestructurados a Base de Mezclas de LLDPE/COC con Nanoarcillas*. Centro de Investigación en Química Aplicada, 2013.
74. Almond, J.; Sugumaar, P.; Wenzel, M. N.; Hill, G.; Wallis, C. *Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy*. *e-Polymers*, 2020. **20**(1): p. 369-381.
75. Beachell, H. C.; Nemphos, S. P. *Oxidative degradation of polyethylene*. *Journal of Polymer Science*, 1956. **21**(97): p. 113-124.
76. Celina, M.; Ottesen, D.; Gillen, K.; Clough, R. *FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation*. *Polymer degradation and stability*, 1997. **58**(1-2): p. 15-31.
77. Cichy, B.; Kwiecień, J.; Piątkowska, M.; Kuźdżał, E.; Gibas, E.; Rymarz, G. *Polyolefin oxo-degradation accelerators-a new trend to promote environmental protection*. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2010. **12**(4): p. 44-52.
78. Gulmine, J.; Akcelrud, L. *FTIR characterization of aged XLPE*. *Polymer testing*, 2006. **25**(7): p. 932-942.
79. Gulmine, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L. *Polyethylene characterization by FTIR*. *Polymer testing*, 2002. **21**(5): p. 557-563.

80. Wilkie, C. A. *TGA/FTIR: an extremely useful technique for studying polymer degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1999. **66**(3): p. 301-306.
81. McCarthy, S. J.; Meijs, G. F.; Mitchell, N.; Gunatillake, P. A.; Heath, G.; Brandwood, A.; Schindhelm, K. *In-vivo degradation of polyurethanes: transmission-FTIR microscopic characterization of polyurethanes sectioned by cryomicrotomy*. *Biomaterials*, 1997. **18**(21): p. 1387-1409.
82. Koenig, J. L. *Fourier transform infrared spectroscopy of polymers*. Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FT-IR, 1984: p. 87-154.
83. Harrick, N.; Beckmann, K., *Internal reflection spectroscopy*, in *Characterization of solid surfaces*. 1974, Springer. p. 215-245.
84. Ishida, H. *Fourier transform infrared characterization of polymers*. Vol. 36. 2013: Springer Science & Business Media.
85. Pastor, J. M. *Application of infrared and Raman microspectroscopy to the study of polymeric materials*. in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 1991. Wiley Online Library.
86. Amin, M.; Scott, G. *Photo-initiated oxidation of polyethylene effect of photo-sensitizers*. *European Polymer Journal*, 1974. **10**(11): p. 1019-1028.
87. Jabarin, S. A.; Lofgren, E. A. *Photooxidative effects on properties and structure of high-density polyethylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **53**(4): p. 411-423.
88. Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; Arthurson, V. *Kinetics of abiotic and biotic degradability of low-density polyethylene containing prodegradant additives and its effect on the growth of microbial communities*. *Polymer degradation and stability*, 2011. **96**(5): p. 919-928.
89. Mukherjee, S.; Roychaudhuri, U.; Kundu, P. P. *Biodegradation of polyethylene via complete solubilization by the action of Pseudomonas fluorescens, biosurfactant produced by Bacillus licheniformis and anionic surfactant*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018. **93**(5): p. 1300-1311.
90. Musuc, A. M.; Badea-Doni, M.; Jecu, L.; Rusu, A.; Popa, V. T. *FTIR, XRD, and DSC analysis of the rosemary extract effect on polyethylene structure and biodegradability*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2013. **114**(1): p. 169-177.
91. Raghavan, D.; Torma, A. *DSC and FTIR characterization of biodegradation of polyethylene*. *Polymer Engineering & Science*, 1992. **32**(6): p. 438-442.
92. Gugumus, F. *Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: part I. Experimental kinetics of functional group formation*. *Polymer degradation and stability*, 1996. **52**(2): p. 131-144.
93. Andrady, A. L. *Plastics and environmental sustainability*. 2015: John Wiley & Sons.
94. Focke, W. W.; Mashele, R. P.; Nhlapo, N. S. *Stabilization of low-density polyethylene films containing metal stearates as photodegradants*. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2011. **17**(1): p. 21-27.
95. Albertsson, A. C. *Biodegradation of synthetic polymers. II. A limited microbial conversion of 14C in polyethylene to 14CO2 by some soil fungi*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1978. **22**(12): p. 3419-3433.
96. Mellor, D.; Moir, A.; Scott, G. *The effect of processing conditions on the uv stability of polyolefins*. *European Polymer Journal*, 1973. **9**(3): p. 219-225.
97. López Carrasquero, F. *Fundamentos de polímeros*. Escuela Venezolana para la enseñanza de la Química. Mérida, 2004: p. 49-51.
98. Martínez Palau, M. *Síntesis, estructura y aplicaciones de poliésteres secuenciales derivados de ácido glicólico y w-hidroxiácidos*. 2008: Universitat Politècnica de Catalunya.

99. Hoyle, S. *Introduction to crystallography; Royal Microscopical Society microscopy handbooks 19: By C. Hammon. Oxford/New York: Oxford University Press (1992); 132 pp. Price: \$19.95 (pbk). ISBN 0-19-856433-3.* 1993, Pergamon.
100. Benavente, R. *Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros cristalinos líquidos y orientación.* 1997.
101. Billmeyer, E. *Ciencia de los polímeros.* 2020: Reverté.
102. Albella, J. *Introducción a la ciencia de materiales: técnicas de preparación y caracterización.* 1993.
103. Willard, H. H.; Merritt Jr, L. L.; Dean, J. A.; Settle Jr, F. A. *Instrumental methods of analysis.* 1988.
104. Cakmak, M. *E. S. Clark, Intern. J. Polym. Process,* 1988. **2**: p. 91.
105. Willard, H. H.; Merritt, L. L.; Dean, J. A.; Settle, F. A. *Métodos instrumentales de análisis.* 1991.
106. Skoog, D. *West, dM Analisis instrumental, Ed.* 1984, Interamericana, Mexico.
107. Arnaud, R.; Moisan, J. Y.; Lemaire, J. *Primary hydroperoxidation in low-density polyethylene.* *Macromolecules,* 1984. **17**(3): p. 332-336.
108. Corti, A.; Muniyasamy, S.; Vitali, M.; Imam, S. H.; Chiellini, E. *Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation.* *Polymer Degradation and Stability,* 2010. **95**(6): p. 1106-1114.
109. Roy, P.; Titus, S.; Surekha, P.; Tulsi, E.; Deshmukh, C.; Rajagopal, C. *Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium.* *Polymer degradation and stability,* 2008. **93**(10): p. 1917-1922.
110. Jellinek, H. H. G. *Aspects of degradation and stabilization of polymers.* 1977: Elsevier Scientific Pub. Co.
111. Roy, P.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Chatterjee, S.; Choudhary, V. *Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films.* *Polymer Degradation and Stability,* 2005. **90**(3): p. 577-585.
112. Weiland, M.; Daro, A.; David, C. *Biodegradation of thermally oxidized polyethylene.* *Polymer degradation and Stability,* 1995. **48**(2): p. 275-289.
113. Rahal, A.; Kumar, A.; Singh, V.; Yadav, B.; Tiwari, R.; Chakraborty, S.; Dhama, K. *Oxidative stress, prooxidants, and antioxidants: the interplay.* *BioMed research international,* 2014. **2014**.
114. Vogt, N. B.; Kleppe, E. A. *Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light.* *Polymer Degradation and Stability,* 2009. **94**(4): p. 659-663.
115. Jakubowicz, I.; Yarahmadi, N.; Petersen, H. *Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments.* *Polymer degradation and stability,* 2006. **91**(7): p. 1556-1562.
116. Koutny, M.; Sancelme, M.; Dabin, C.; Pichon, N.; Delort, A.-M.; Lemaire, J. *Acquired biodegradability of polyethylenes containing pro-oxidant additives.* *Polymer degradation and stability,* 2006. **91**(7): p. 1495-1503.
117. Chandra, R.; Rustgi, R. *Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends.* *Polymer Degradation and Stability,* 1997. **56**(2): p. 185-202.
118. Kumar, S.; Panda, A. K.; Singh, R. K. *A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel.* *Resources, Conservation and Recycling,* 2011. **55**(11): p. 893-910.
119. Sangale, M.; Shahnawaz, M.; Ade, A. *A review on biodegradation of polythene: the microbial approach.* *J Bioremed Biodeg,* 2012. **3**(10): p. 1-9.
120. Abraham, J.; Ghosh, E.; Mukherjee, P.; Gajendiran, A. *Microbial degradation of low density polyethylene.* *Environmental Progress & Sustainable Energy,* 2017. **36**(1): p. 147-154.

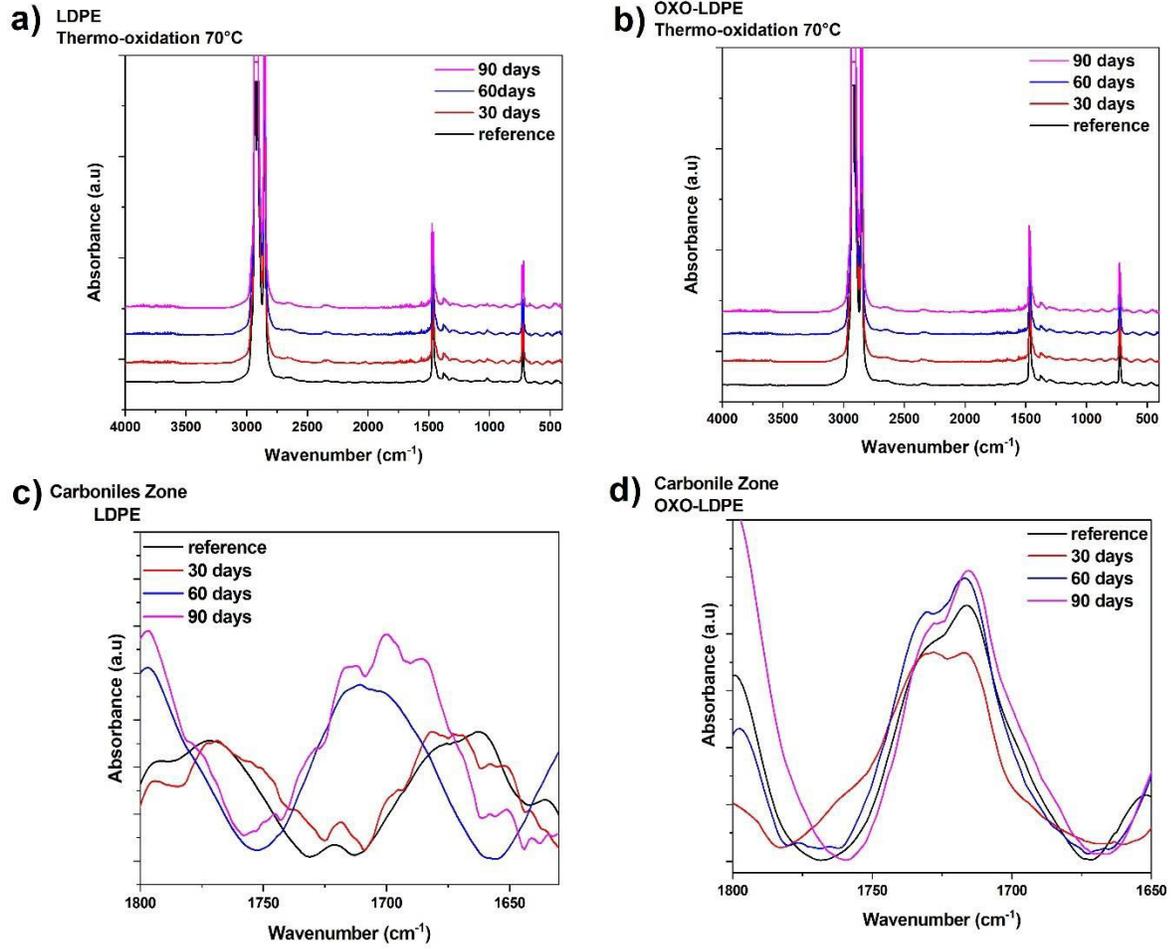
121. Koutny, M.; Amato, P.; Muchova, M.; Ruzicka, J.; Delort, A.-M. *Soil bacterial strains able to grow on the surface of oxidized polyethylene film containing prooxidant additives*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2009. **63**(3): p. 354-357.
122. Satlewal, A.; Soni, R.; Zaidi, M.; Shouche, Y.; Goel, R. *Comparative biodegradation of HDPE and LDPE using an indigenously developed microbial consortium*. J Microbiol Biotechnol, 2008. **18**(3): p. 477-482.
123. Upreti, M.; Srivastava, R. *A potential Aspergillus species for biodegradation of polymeric materials*. Current science, 2003. **84**(11): p. 1399-1402.
124. Yamada-Onodera, K.; Mukumoto, H.; Katsuyaya, Y.; Saiganji, A.; Tani, Y. *Degradation of polyethylene by a fungus, Penicillium simplicissimum YK*. Polymer degradation and stability, 2001. **72**(2): p. 323-327.
125. Sowmya, H.; Ramalingappa, B.; Nayanashree, G.; Thippeswamy, B.; Krishnappa, M. *Polyethylene degradation by fungal consortium*. International Journal of Environmental Research, 2015. **9**(3): p. 823-830.
126. Ehara, K.; Iiyoshi, Y.; Tsutsumi, Y.; Nishida, T. *Polyethylene degradation by manganese peroxidase in the absence of hydrogen peroxide*. Journal of wood science, 2000. **46**(2): p. 180-183.
127. Bardají, D. K. R.; Moretto, J. A. S.; Furlan, J. P. R.; Stehling, E. G. *A mini-review: current advances in polyethylene biodegradation*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2020. **36**(2): p. 1-10.
128. Lenz, R. W., *Biodegradable polymers*, in *Biopolymers I*. 1993, Springer. p. 1-40.
129. G154-06, A. *Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials*.
130. Volke-Sepúlveda, T.; Saucedo-Castañeda, G.; Gutiérrez-Rojas, M.; Manzur, A.; Favela-Torres, E. *Thermally treated low density polyethylene biodegradation by Penicillium pinophilum and Aspergillus niger*. Journal of applied polymer science, 2002. **83**(2): p. 305-314.
131. Alexander, L. *X-ray diffraction methods in polymer science*. 1971, Springer.
132. Abrusci, C.; Pablos, J. L.; Corrales, T.; López-Marín, J.; Marín, I.; Catalina, F. *Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives*. International Biodeterioration & Biodegradation, 2011. **65**(3): p. 451-459.
133. Gajendiran, A.; Krishnamoorthy, S.; Abraham, J. *Microbial degradation of low-density polyethylene (LDPE) by Aspergillus clavatus strain JASK1 isolated from landfill soil*. 3 Biotech, 2016. **6**: p. 1-6.
134. Moriyama, Y.; Kimura, N.; Inoue, R.; Kawaguchi, A. *Examination of fungal deterioration on plasticized polyvinyl chloride by cryo-scanning electron microscopy*. International biodeterioration & biodegradation, 1993. **31**(3): p. 231-239.
135. De Geyter, N.; Morent, R.; Leys, C. *Surface characterization of plasma-modified polyethylene by contact angle experiments and ATR-FTIR spectroscopy*. Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 2008. **40**(3-4): p. 608-611.
136. Rajandas, H.; Parimannan, S.; Sathasivam, K.; Ravichandran, M.; Yin, L. S. *A novel FTIR-ATR spectroscopy based technique for the estimation of low-density polyethylene biodegradation*. Polymer Testing, 2012. **31**(8): p. 1094-1099.
137. Silverstein, R. M.; Bassler, G. C. *Spectrometric identification of organic compounds*. Journal of Chemical Education, 1962. **39**(11): p. 546.
138. Socrates, G. *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 2004: John Wiley & Sons.
139. Gugumus, F. *Re-examination of the role of hydroperoxides in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxides in polyethylene*. Polymer degradation and stability, 1995. **49**(1): p. 29-50.

140. Guadagno, L.; Naddeo, C.; Vittoria, V.; Camino, G.; Cagnani, C. *Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)*. *Polymer degradation and stability*, 2001. **72**(1): p. 175-186.
141. Hamid, S. H. *Handbook of polymer degradation*. 2000: CRC Press.
142. Da Cruz, M.; Van Schoors, L.; Benzarti, K.; Colin, X. *Thermo-oxidative degradation of additive free polyethylene. Part I. Analysis of chemical modifications at molecular and macromolecular scales*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016. **133**(18). <https://doi.org/10.1002/app.43287>.
143. Tidjani, A. *Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions*. *Polymer degradation and stability*, 2000. **68**(3): p. 465-469.
144. Valadez-Gonzalez, A.; Cervantes-Uc, J.; Veleza, L. *Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test*. *Polymer degradation and stability*, 1999. **63**(2): p. 253-260.
145. Moo-Tun, N. M.; Valadez-González, A.; Uribe-Calderon, J. A. *Thermo-oxidative aging of low density polyethylene blown films in presence of cellulose nanocrystals and a pro-oxidant additive*. *Polymer Bulletin*, 2018. **75**: p. 3149-3169. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2204-y>.
146. Carlsson, D.; Wiles, D. *The photodegradation of polypropylene films. II. Photolysis of ketonic oxidation products*. *Macromolecules*, 1969. **2**(6): p. 587-597.
147. Ginhac, J. M.; Gardette, J. L.; Arnaud, R.; Lemaire, J. *Influence of hydroperoxides on the photothermal oxidation of polyethylene*. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 1981. **182**(4): p. 1017-1025.
148. Wilhelm, C.; Gardette, J. L. *Infrared identification of carboxylic acids formed in polymer photooxidation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **51**(8): p. 1411-1420.
149. Chabira, S. F.; Sebaa, M.; G'sell, C. *Oxidation and crosslinking processes during thermal aging of low-density polyethylene films*. *Journal of applied polymer science*, 2012. **124**(6): p. 5200-5208.
150. Allen, N. S.; Edge, M. *Fundamentals of polymer degradation and stabilization*. 1992: Springer Science & Business Media.
151. Beachell, H. C.; Tarbet, G. W. *The oxidative degradation of polyethylene. II*. *Journal of Polymer Science*, 1960. **45**(146): p. 451-459.
152. Aggarwal, S.; Tilley, G. *Determination of crystallinity in polyethylene by X-ray diffractometer*. *Journal of polymer Science*, 1955. **18**(87): p. 17-26.
153. Matthews, J.; Peiser, H.; Richards, R. *The X-ray measurement of the amorphous content of polythene samples*. *Acta Crystallographica*, 1949. **2**(2): p. 85-90.
154. Panaitescu, D. M.; Radovici, C.; Ghiurea, M.; Paven, H.; Iorga, M. D. *Influence of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles on polyethylene properties*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2011. **50**(2): p. 196-202.
155. Yoo, S. *The effect of high pressure processing on the crystallinity of polyethylene films tested by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods*. 2007.
156. Yoo, S.; Lee, J.; Holloman, C.; Pascall, M. A. *The effect of high pressure processing on the morphology of polyethylene films tested by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction and its influence on the permeability of the polymer*. *Journal of applied polymer science*, 2009. **112**(1): p. 107-113.
157. Depan, D.; Khatlab, A.; Simoneaux, A.; Chirdon, W. *Crystallization kinetics of high-density and low-density polyethylene on carbon nanotubes*. *Polymer Crystallization*, 2019. **2**(4): p. e10062.
158. Gauthier, E.; Laycock, B.; Cuoq, F.-M.; Halley, P.; George, K. *Correlation between chain microstructural changes and embrittlement of LLDPE-based films during photo-and thermo-oxidative degradation*. *Polymer degradation and stability*, 2013. **98**(1): p. 425-435. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.08.021>.
159. Gedde, U.; Ifwarson, M. *Molecular structure and morphology of crosslinked polyethylene in an aged hot-water pipe*. *Polymer Engineering & Science*, 1990. **30**(4): p. 202-210.

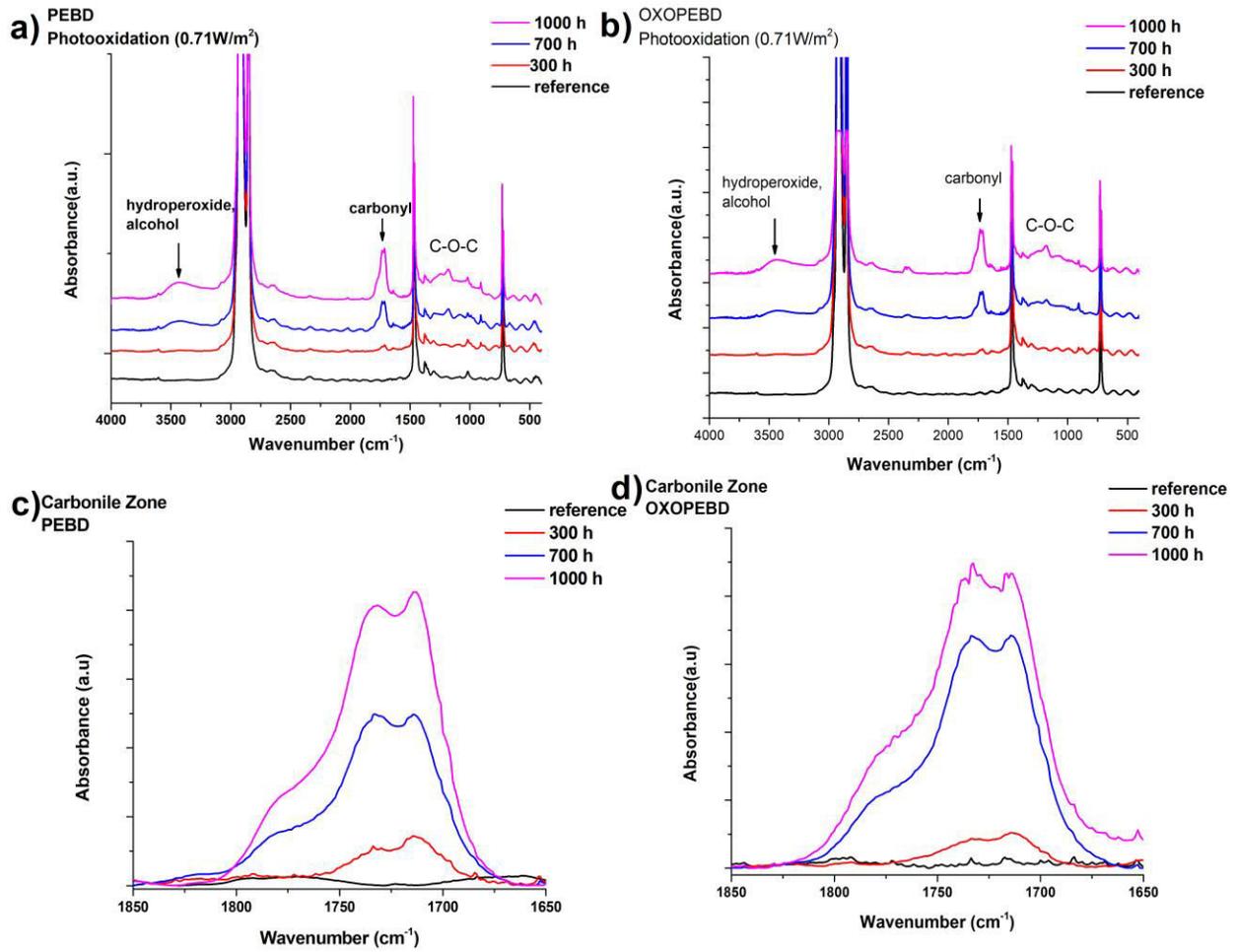
160. Munaro, M.; Akcelrud, L. *Correlations between composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends*. Journal of Polymer Research, 2008. **15**: p. 83-88.
161. Benítez, A.; Sánchez, J. J.; Arnal, M. L.; Müller, A. J.; Rodríguez, O.; Morales, G. *Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(2): p. 490-501.
162. Mucha, M. *Thermogravimetric studies of polymethylenes and polyethylenes*. in *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*. 1976. Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1002/polc.5070570105>.
163. Al-Salem, S.; Al-Hazza'a, A.; Karam, H.; Al-Wadi, M.; Al-Dhafeeri, A.; Al-Rowaih, A. *Insights into the evaluation of the abiotic and biotic degradation rate of commercial pro-oxidant filled polyethylene (PE) thin films*. Journal of environmental management, 2019. **250**: p. 109475. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109475>.
164. Contat-Rodrigo, L.; Ribes-Greus, A.; Imrie, C. *Thermal analysis of high-density polyethylene and low-density polyethylene with enhanced biodegradability*. Journal of Applied Polymer Science, 2002. **86**(3): p. 764-772. <https://doi.org/10.1002/app.10974>.
165. Roy, P.; Surekha, P.; Rajagopal, C.; Choudhary, V. *Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant*. Express Polym Lett, 2007. **1**(4): p. 208-216. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.32.
166. Antelava, A.; Constantinou, A.; Bumajdad, A.; Manos, G.; Dewil, R.; Al-Salem, S. M. *Identification of commercial oxo-biodegradable plastics: study of UV induced degradation in an effort to combat plastic waste accumulation*. Journal of Polymers and the Environment, 2020. **28**: p. 2364-2376. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01776-x>.
167. Zeng, S.; Lu, D.; Yang, R. *Effects of Crystallinity and Branched Chain on Thermal Degradation of Polyethylene: A SCC-DFTB Molecular Dynamics Study*. Polymers, 2024. **16**(21): p. 3038. <https://doi.org/10.3390/polym16213038>.
168. Andrady, A.; Pegram, J.; Tropsha, Y. *Changes in carbonyl index and average molecular weight on embrittlement of enhanced-photodegradable polyethylenes*. Journal of environmental polymer degradation, 1993. **1**: p. 171-179. <https://doi.org/10.1007/BF01458025>.
169. Meng, K.; Lwanga, E. H.; Van Der Zee, M.; Munhoz, D. R.; Geissen, V. *Fragmentation and depolymerization of microplastics in the earthworm gut: A potential for microplastic bioremediation?* Journal of Hazardous Materials, 2023. **447**: p. 130765. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130765>.
170. Musil, J.; Zatloukal, M. *Experimental investigation of flow induced molecular weight fractionation phenomenon for two linear HDPE polymer melts having same Mn and Mw but different Mz and Mz+ 1 average molecular weights*. Chemical engineering science, 2012. **81**: p. 146-156. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.06.049>.
171. Roé-Sosa, A.; Estrada, M. R.; Calderas, F.; Sánchez-Arévalo, F.; Manero, O.; De Velasquez, M. T. O. L. *Degradation and biodegradation of polyethylene with pro-oxidant additives under compost conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameters*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(43). <https://doi.org/10.1002/app.42721>.
172. Sit, M.; Dashatan, S.; Zhang, Z.; Dhakal, H. N.; Khalfallah, M.; Gamer, N.; Ling, J. *Inorganic Fillers and Their Effects on the Properties of Flax/PLA Composites after UV Degradation*. Polymers, 2023. **15**(15): p. 3221.
173. Lu, T.; Solis-Ramos, E.; Yi, Y.; Kumosa, M. *UV degradation model for polymers and polymer matrix composites*. Polymer degradation and stability, 2018. **154**: p. 203-210.
174. Mantia, F. P. L.; Morreale, M.; Scaffaro, R.; Tulone, S. *Rheological and mechanical behavior of LDPE/calcium carbonate nanocomposites and microcomposites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(4): p. 2544-2552.

175. Zebarjad, S. M.; Sajjadi, S. A. *On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites*. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. **475**(1-2): p. 365-367.
176. Valadez-Gonzalez, A.; Veleva, L. *Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test*. *Polymer degradation and stability*, 2004. **83**(1): p. 139-148.
177. Briggs, D.; Brewis, D.; Dahm, R.; Fletcher, I. *Analysis of the surface chemistry of oxidized polyethylene: comparison of XPS and ToF-SIMS*. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 2003. **35**(2): p. 156-167.
178. Dorey, S.; Gaston, F.; Marque, S. R.; Bortolotti, B.; Dupuy, N. *XPS analysis of PE and EVA samples irradiated at different  $\gamma$ -doses*. *Applied Surface Science*, 2018. **427**: p. 966-972.
179. Iwata, H.; Kishida, A.; Suzuki, M.; Hata, Y.; Ikada, Y. *Oxidation of polyethylene surface by corona discharge and the subsequent graft polymerization*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988. **26**(12): p. 3309-3322.
180. Chastain, J.; King Jr, R. C. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992. **40**: p. 221.
181. Muilenberg, G. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979. **64**.
182. Beamson, G.; Cavallaro, G.; Clark, D.; Pollicino, A.; Recca, A. *High resolution XPS of recycled polyethylene*. *Polymer degradation and stability*, 1996. **54**(1): p. 85-88.
183. Roy, P. K.; Hakkarainen, M.; Albertsson, A.-C. *Exploring the biodegradation potential of polyethylene through a simple chemical test method*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2014. **22**(1): p. 69-77.
184. Kaczmarek, H.; Oldak, D.; Podgórski, A. *Photochemical properties of polyethylene modified by low-molecular organic compounds*. *Polymer journal*, 2003. **35**(8): p. 634-639.
185. Suresh, B.; Maruthamuthu, S.; Kannan, M.; Chandramohan, A. *Mechanical and surface properties of low-density polyethylene film modified by photo-oxidation*. *Polymer journal*, 2011. **43**(4): p. 398-406.
186. Bhardwaj, H.; Gupta, R.; Tiwari, A. *Communities of microbial enzymes associated with biodegradation of plastics*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2013. **21**: p. 575-579.
187. El-Sayed, M. T.; Rabie, G. H.; Hamed, E. A. *Biodegradation of low-density polyethylene (LDPE) using the mixed culture of *Aspergillus carbonarius* and *A. fumigates**. *Environment, Development and Sustainability*, 2021: p. 1-29.
188. Manzur, A.; Limón-González, M.; Favela-Torres, E. *Biodegradation of physicochemically treated LDPE by a consortium of filamentous fungi*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004. **92**(1): p. 265-271.
189. Otake, Y.; Kobayashi, T.; Asabe, H.; Murakami, N.; Ono, K. *Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995. **56**(13): p. 1789-1796.
190. Aamer, A.; Shah, A.; Hasan, F.; Hameed, A.; Akhtar, J. *Isolation of *Fusarium sp. AF4* from sewage sludge, with the ability to adhere the surface of Polyethylene*. *Afr. J. Microbiol. Res.*, 2009. **3**(10): p. 658-663.

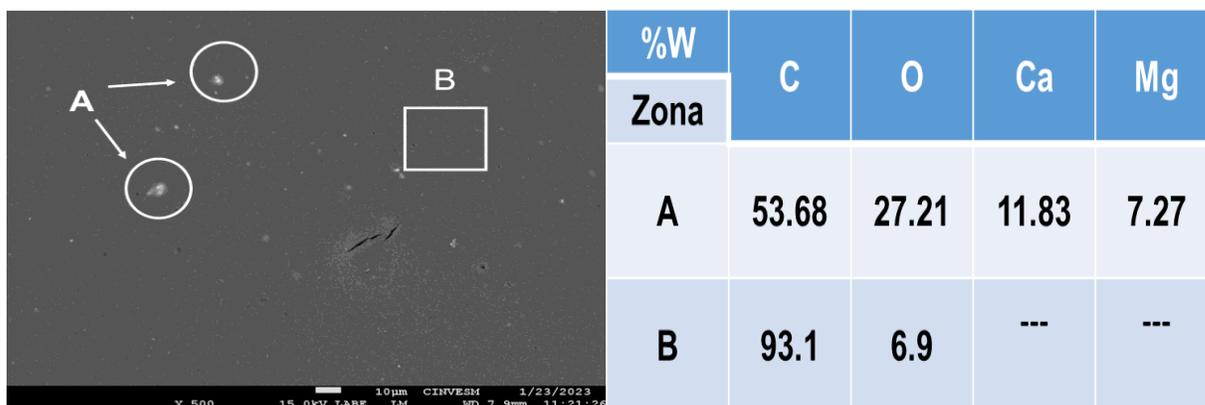
# ANEXO I



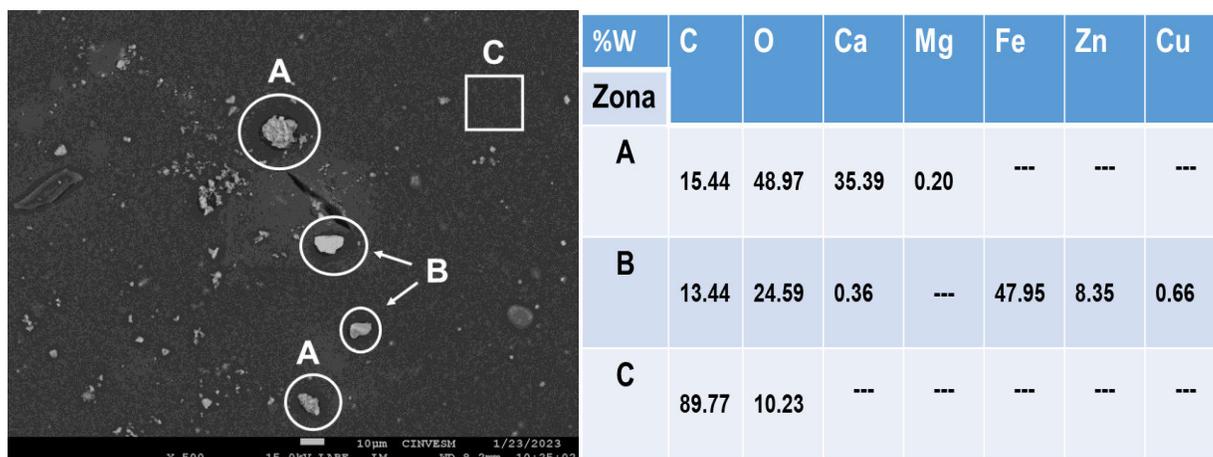
**Figura A-I:** Espectros FTIR de las películas termo-oxidadas a 70°C a diferentes tiempos: a) LDPE y(b) OXOLDPE, c) LDPE (rango de 1650-1800 cm<sup>-1</sup>) y d) OXOLDPE (rango de 1650-1800 cm<sup>-1</sup>)



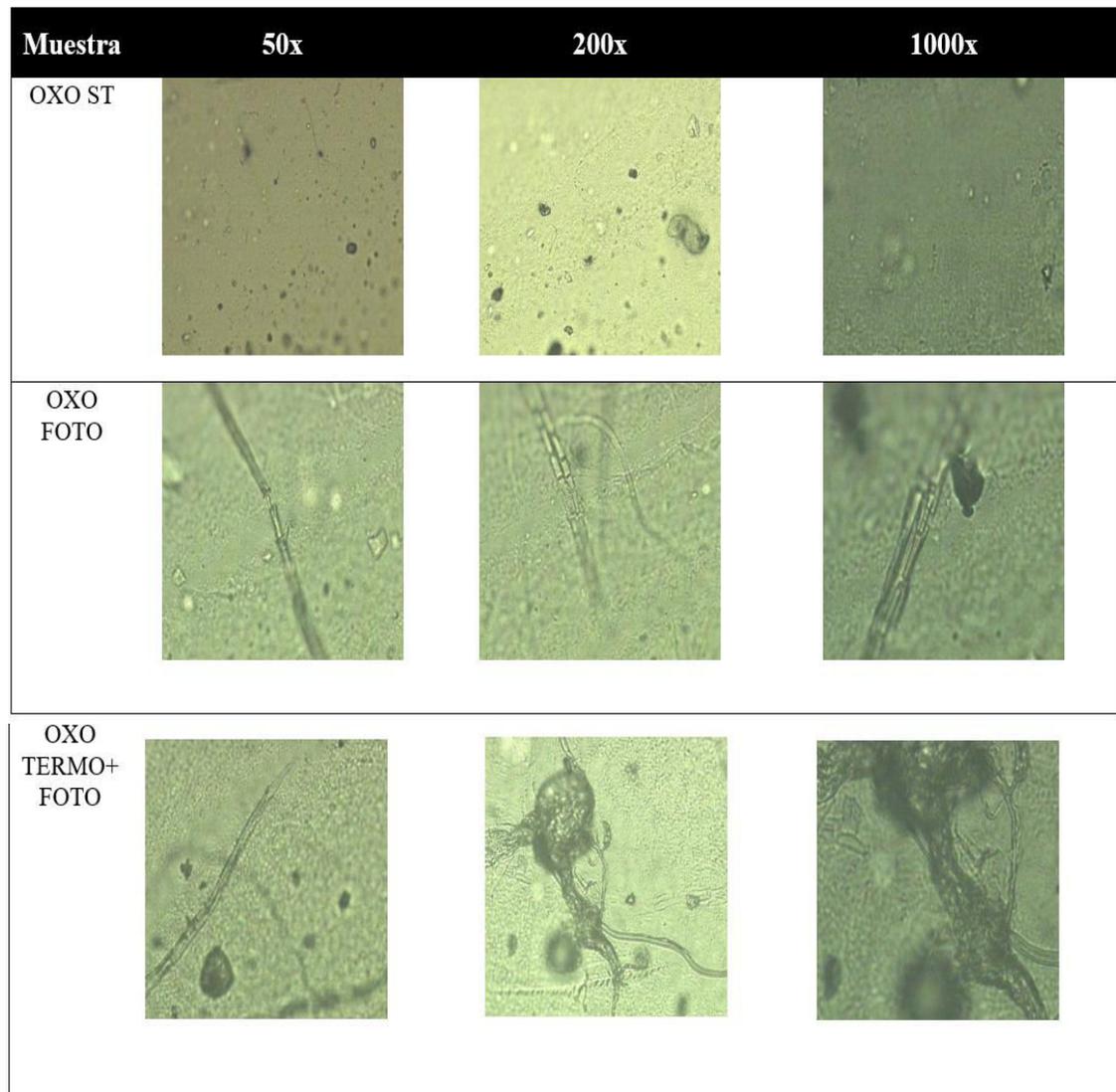
**Figura A-II:** Espectros FTIR de las películas foto-oxidadas a diferentes tiempos: a) LDPE y(b) OXOLDPE, c) LDPE (rango de 1650-1800 cm<sup>-1</sup>) y d) OXOLDPE (rango de 1650-1800 cm<sup>-1</sup>)



**Figura A-III:** Imagen SEM-EDS de la película OXPEBD en condiciones termo+ foto-oxidación (termo-oxidación de 70°C a 30 días+ foto-oxidación de 1000 h)



**Figura A-IV:** Imagen SEM-EDS de la película OXPEBD en condiciones termo+ foto-oxidación (termo-oxidación de 70°C a 60 días+ foto-oxidación de 1000 h)



**Figura A-V:** Imágenes del microscopio óptico de las muestras que fueron sometidas a biodegradación por *Aspergillus sp.*