

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN AMBIENTAL DE PELÍCULAS DE POLIPROPILENO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Elpidio Peña¹, David Fortich², Giovanna Machado³

¹ Profesor, Laboratorio de Biotecnología, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Colima, Km. 40 autopista Colima-Manzanillo, Tecomán, Colima 28100, Colima, México.

elpidio.pb@prodigy.net.mx

² Estudiante de Doctorado en Ciencias Químicas, Laboratorio de Biotecnología, Facultad de Ciencias Biológicas y Agropecuarias, Universidad de Colima, Km. 40 autopista Colima-Manzanillo, Tecomán, Colima 28100, Colima, México. dfortich@ucol.mx

³ Investigadora, CETENE- Centro de Tecnologías Estratégicas do Nordeste, Av. Profº. Luiz Freire, 01. Cidade Universitária - CEP: 50.740-540 - Recife – PE, Brasil. giovanna.machado@cetene.gov.br

RESUMEN

En la actualidad el polipropileno es uno de los materiales plásticos más usados en aplicaciones para empaque y embalaje de productos, por lo cual el volumen en los rellenos sanitarios va en aumento, y se desarrollan soluciones que facilitan los procesos de degradación, cuando el reciclado no es posible. La adición de aditivos durante el proceso de extrusión del polipropileno permite la programación del tiempo de vida media del material en el ambiente, balanceando la carga de antioxidantes y aditivo pro-degradante que promueva el inicio de la degradación ambiental por acción de la radiación solar, el viento y la humedad, predisponiendo el material fragmentado a la bio-degradación por acción de los microorganismos hasta su completa mineralización. Los resultados obtenidos en la caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX) en las películas de polipropileno con y sin exposición ambiental, evidencian la acción pro-degradante del aditivo agregado y proyectan su posible uso en aplicaciones a escala industrial.

PALABRAS CLAVE: Polipropileno, Películas, Degradación Ambiental, Microscopía electrónica de barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD), Cristalinidad.

ABSTRACT

Today, polypropylene is one of the most widely plastic material used for packaging applications. As a result, the volume required in landfills for disposal is increasing, so solutions have been developing to facilitate the degradation process of polypropylene when recycling is not possible. One solution is to add additives during the extrusion process which allows programming the average life time of polypropylene in environment. The last is gotten when the amount of antioxidants and pro-degradant additives are balanced in the polypropylene. Pro-degradant additives promote the beginning of environmental degradation when Polypropylene is exposed to solar radiation, wind, moisture and biodegradation by microorganism. The results obtained in the characterization by scanning electron microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) in polypropylene films with and without environmental exposure show pro -degradating action when the additives were added, consequently, the additives could be used in scale industrial applications.

KEY WORDS: Polypropylene, Film, Environmental Degradation, Scanning Electron Microscopy (SEM), X Ray Diffraction (XRD), Crystallinity.

1. Introducción

El polipropileno (PP) es una de las poliolefinas más importantes en mercado de los productos plásticos a nivel mundial (producto commodity), este es un polímero sintético con alta demanda de consumo en los últimos años debido a sus interesantes propiedades y bajo costo de fabricación, una alta versatilidad en cuanto a las aplicaciones en productos, en especial para el embalaje o soluciones relacionadas con sistemas de empaque [1].

Las películas o recipientes de polipropileno son unas de las más usadas, en aplicaciones de embalaje por ser muy ligeras (densidad aparente 0,9 g/mL) [1-2]. Su alta cristalinidad imparte alta resistencia a la tracción, rigidez y dureza. Los productos moldeados usualmente tienen alto brillo y tienen alta resistencia mecánica. Debido a su punto de fusión alto, es conveniente para aplicaciones que requieren esterilización, aunque su resistencia al impacto a baja temperatura (T_g en: -20 a 0°C) puede mejorarse en los copolímeros con etileno [1-3]

El polipropileno tiene excelentes propiedades eléctricas y muestra resistencia química y a la humedad típica de polímeros sintéticos, y está completamente libre de grietas por tensiones ambientales. Es sin embargo, susceptible a la degradación ambiental. Además, es ampliamente usado en muchas aplicaciones, tanto en películas (films) como por elementos tales como cintas, envases, baldes, cajas, autopartes, fibras, entre otras. Como las botellas de polietileno y polietilentereftalato, muchos de estos envases de polipropileno pueden ser fácilmente reciclados proporcionando el criterio para control de la calidad y costos de recuperación, aunque una muy pequeña fracción de este material puede ser reciclado de manera eficiente, y el resto es llevado a los rellenos sanitarios en condiciones donde la degradación ambiental y biológica no es posible [2-3].

Como una alternativa ambientalmente amigable se han desarrollado sistemas tecnológicos basados en aditivos que promueven la degradación de los materiales plásticos de manera controlado de acuerdo con su vida útil programada, esto ajustando los contenidos de aditivos antioxidantes y pro-degradantes en el producto final. La degradación del polipropileno, con en la mayoría de las poliolefinas consiste en la conversión de las cadenas hidrocarbonadas del polímero en materiales más sencillos como CO_2 y Agua por la acción de los factores ambientales (calor y radiación solar, humedad y estrés mecánico por acción del viento) y los microorganismos (bacterias y hongos principalmente) presentes en el suelo [3-4].

Actualmente se prueban múltiples soluciones en el desarrollo de aditivos que promueven la degradación del polipropileno de manera completa, minimizando la generación y dispersión de fragmentos plásticos en los diferentes compartimientos ambientales. Además, es posible hacer un seguimiento analítico del estado de degradación de los materiales plásticos, entre las técnicas más usadas se encuentra la Microscopía electrónica de barrido (SEM) [5-7]. Esta permite la observación y caracterización superficial del material, en especial del polipropileno, entregando información morfológica de las zonas microscópicas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas respecto a los procesos de degradación de los plásticos [8-15].

En este trabajo se pretende evaluar la degradación ambiental de películas de polipropileno con y sin aditivación pro-degradante, las cuales fueron expuestas a la intemperie por 90 días, y caracterizadas mediante el análisis morfológico por Microscopía electrónica de barrido (SEM),

además se realizaron ensayos por Difracción de Rayos X (XRD) para identificar cambios en las fases cristalinas del polipropileno después de su exposición [16-17]

2. Desarrollo Experimental

2.1 Materiales.

Se empleó resina de Polipropileno (PP) homopolímero fabricada en Propilco SA, con Melt Flow Index (MFI) 3.0 g/10 min (230°C y peso de 2.16 Kg de acuerdo con la norma ASTM D1238 [18]). Como estabilizantes de proceso se usó un paquete básico de aditivos que incluyen antioxidantes primarios y secundarios, un aceptor ácido (AO), y como aditivo compatibilizador anhídrido maléico (AM).

El aditivo pro-degradante (A) fue elaborado en el Laboratorio de Biotecnología de la Universidad de Colima sede Tecoman (Colima – México), el cual contiene una base de almidón extraído de maíz, y conformado por amilosa y amilopeptina con una densidad de 1.5 g/cm³, plastificado a temperatura ambiente.

2.2 Peletizado de las Muestras.

La identificación de las muestras se describe en la tabla 1, indicando las concentraciones y tipo de aditivos usados durante su extrusión (así los aditivos AO se usan para evitar la degradación durante los procesos de extrusión, el cual consta de un antioxidante primario, un secundario y un aceptor ácido en proporción de peso 1:4:4 aproximadamente).

Tabla 1. Contenidos de aditivos en el Polipropileno.

Muestra	Porcentaje (%)			Observaciones
	Antioxidante (AO)	Compatibilizador (AM)	Pro-degradante (A)	
PP-0	0,0	0,0	0,0	Resina de PP
PP	0,1	0,0	0,0	Resina PP + AO
PP-AM-A	0,1	2,0	2,0	Resina PP + AO + AM + A
PP-AM	0,1	2,0	0,0	Resina PP + AO + AM

Las muestras de PP fueron mezclada con ayuda de un mixer de alta revolución (2000 rpm) para garantizar la dispersión de los aditivos para su posterior peletizado en un extrusor mono-husillo de Marca WELEX[®] de 65 mm y relación L/D = 25, con perfil de temperaturas de 200 a 250°C en el tambor (desde la tolva con purga de nitrógeno hasta el dado). Los hilos son enfriados en un

baño de agua, secados con una corriente de aire a presión y cortados en pellets para su almacenamiento y posterior ensayo.

3. Exposición Ambiental.

Las películas fueron extruidas por la tecnología de Blow Film en un espesor promedio de 1.5 y 2.0 mpulg, ancho 20 cm y alto 30 cm aproximadamente. El periodo de exposición al ambiente fue de 90 días, dentro de bolsas translúcidas de polipropileno perforadas y fijadas solo por los extremos superiores en una malla vertical, como se muestra en la figura 1. Estas perforaciones permitieron maximizar la interacción con el viento, la humedad y la radiación solar, además evitaron la pérdida de los fragmentos del polipropileno ambientalmente degradado. El ensayo nos brinda el una aproximación al comportamiento real del material.



Las películas fueron expuestas dentro de bolsas de polipropileno con espesor de 50 mpulg para soportar la exposición ambiental.

Figura 1. Posición de las muestras de película de polipropileno al inicio (Izq) y después de ser expuestas al ambiente por 90 días (Der)

4. Métodos de Ensayos.

4.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los análisis de Microscopia fueron realizados en un Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6390LV, de marca JEOL, (Laboratorio de Microscopia de la UCOL – México), con detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en las películas previamente metalizadas en un DESK IV con blanco de Oro (adicional al mapeo elemental).

La resolución de las micrografías es de 3 nm (modo de alto vacío) y 4 nm (modo de presión variable), voltaje de aceleración de 10, 20, 30 KV y rango de presión variable desde 1 - 270 Pa.

4.2 Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

Los análisis de Difracción se realizan en un instrumento Panalytical X'Pert – PRO (UCOL - México), con un ángulo de barrido de 6.51 a 49.98° en 2 θ , un paso de 0.026° en 2 θ y un tiempo de adquisición de 30 minutos. La radiación utilizada fue K α del cobre (Cu) con una longitud de onda (λ) igual a 1.5406 Å. Las condiciones de análisis fueron 45 kV y 40 mA.

5. Resultados y Análisis

5.1 Análisis de Microscopía electrónica de barrido de las Muestras de polipropileno.

Las muestras fueron analizadas adicionalmente con detectores de electrones Secundarios (SEI) y Retro-dispersados (BEC), además del análisis espectrográfico con ayuda de un detector de rayos X ó EDS (los análisis de composición serán reportados en porcentaje en peso).

La película PP-0, mostrada en la figura 2, sufre una fractura importante promovida por los procesos de degradación en la superficie y su propagación hacia el interior del polipropileno [15], este efecto es característico en el polipropileno cuando no es protegido por un paquete de antioxidantes, que prevenga la generación de radicales libres al interior de polímero, manteniendo la estructura cristalina y la longitud de las cadenas [3].

La aparición progresiva de múltiples micro-fracturas en la superficie promueve una falla estructural, potencializada por el estrés mecánico generado por la acción del viento, que genera la fragmentación de la película (pérdida de las propiedades mecánicas finales y su desempeño térmico y reológico). La funcionalización de la superficie de la película por la oxidación del polipropileno, facilita que los microorganismos descomponedores puedan llegar a mineralizar el plástico.

Las Micrografías presentadas en la figura 3 (d, e) muestran respectivamente PP con antioxidantes y sus cambios después de ser expuesto al ambiente, aunque es posible evidenciar micro-fracturas en la superficie, estas no promuevan una falla y/o una fractura que afecta la integridad o fragmentación en las condiciones de exposición.

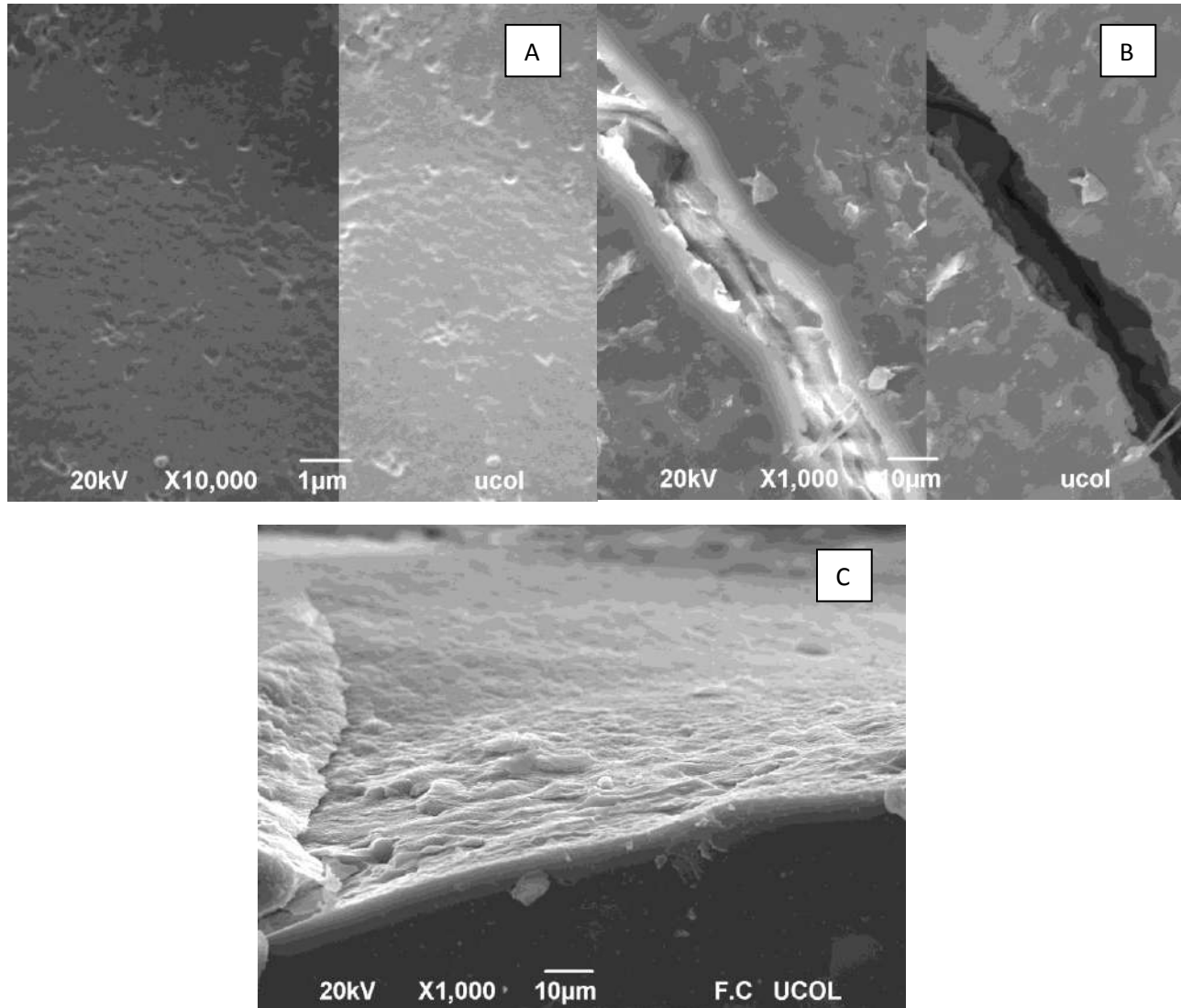


Figura 2. Micrografías del PP sin antioxidantes (PP-0) con y sin exposición ambiental (A), muestra la superficie de una película prensada de PP sin antioxidantes y sin exposición ambiental (SEI y BEC). (B) Fractura generada por la exposición ambiental. (C), Interior de una fractura del material a través de la matriz plástica.

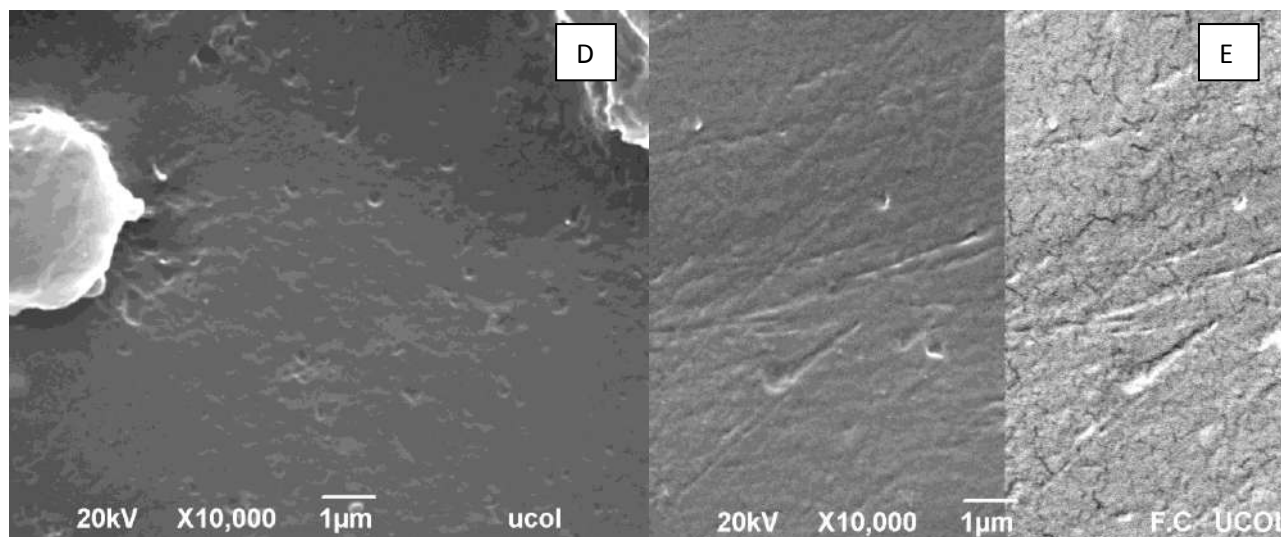


Figura 3. PP con antioxidantes (D), PP y sus cambios después de ser expuesto al ambiente (E)

La película PP no presentó una variación significativa de su morfología y estructura, ya que no aparecen defectos importantes que comprometan el desempeño del polipropileno con y sin exposición ambiental, figura 3. Pero lo contrario ocurre en la película PP-AM-A, como puede verse en la figura 4 (micrografía F), ya que ésta no presenta cambios importantes en su superficie, cuando es comparada con las películas PP-0 y PP sin exponer al ambiente, pero cuando es expuesta a las condiciones ambientales puede verse una marcada fragmentación y la propagación de las fracturas, como se observa en la figura 4, notándose que el polímero alrededor de las fracturas presenta un cambio de cristalinidad de acuerdo con las micrografías obtenidas con los detectores SEC y BEC que se muestran en la figura 4 (micrografía G). La aparición de fracturas que se propagan hacia el interior de la película de PP, es explicada por la presencia del aditivo pro-degradante, y puede apreciarse en la micrografía H que esta fractura esta estratificada en la matriz polimérica.

Las micrografías que se presentan en la figura 5, muestran que el polipropileno cuando es funcionalizado con el AM no genera cambios significativos en la estructura cristalina del material y además después de ser expuesto al ambiente no se notan signos o indicios de degradación, como son las fracturas o cambios en la textura del material final, evidenciando que la funcionalización no aporta elementos que impliquen la participación del anhídrido maléico en los procesos que sinergian el inicio de la degradación del polipropileno. En la micrografía J (figura 5) no se evidencian alteraciones significativas de la superficie, lo cual nos confirma que la funcionalización no promueve la degradación ambiental cuando es expuesto por los 90 días del ensayo, manteniendo entonces su estructura cristalina y desempeño mecánico.

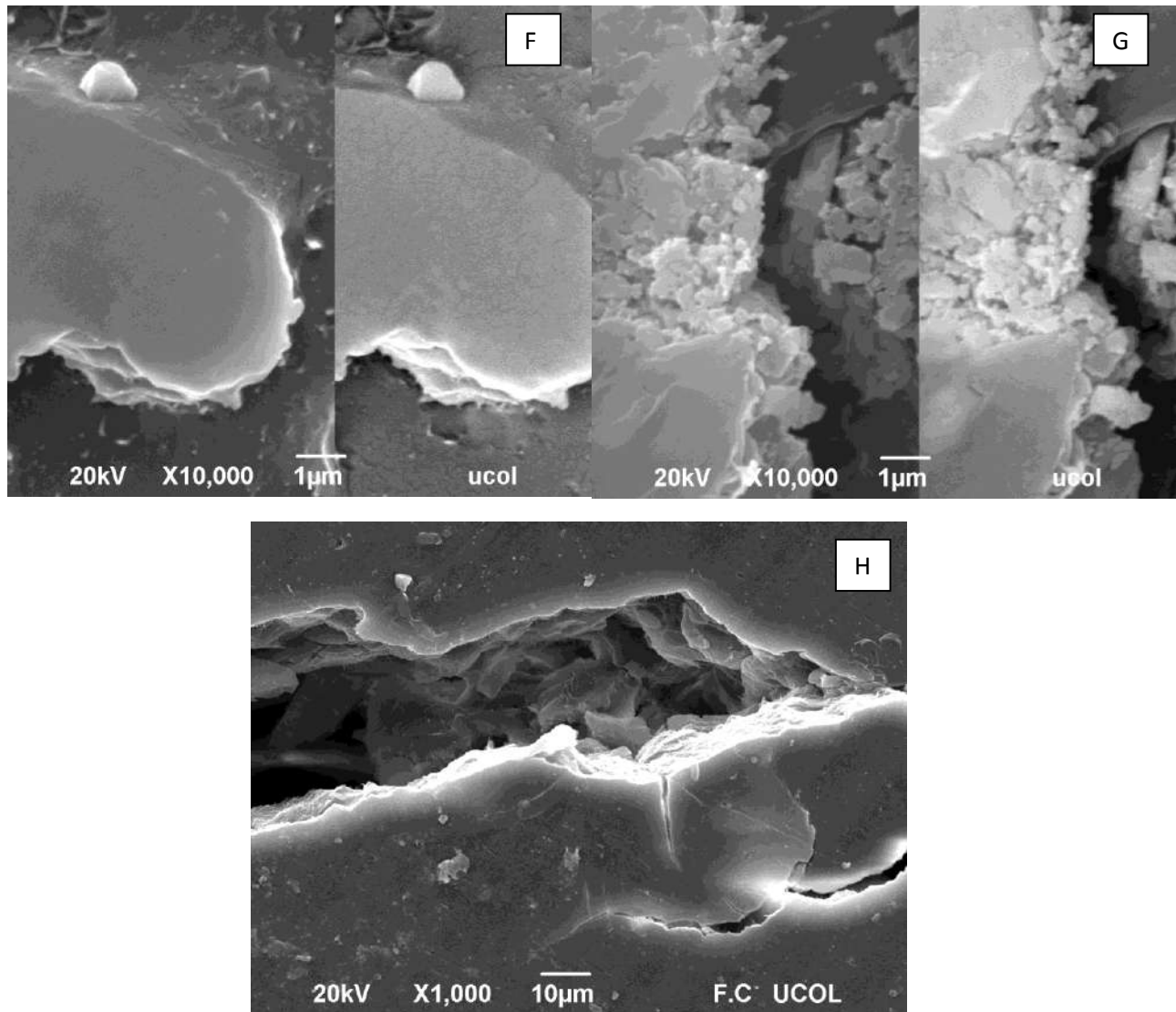


Figura 4. PP funcionalizado con AM (F), Aditivo pro-degradante antes de ser expuesto (G) y después de ser expuesto al ambiente (H).

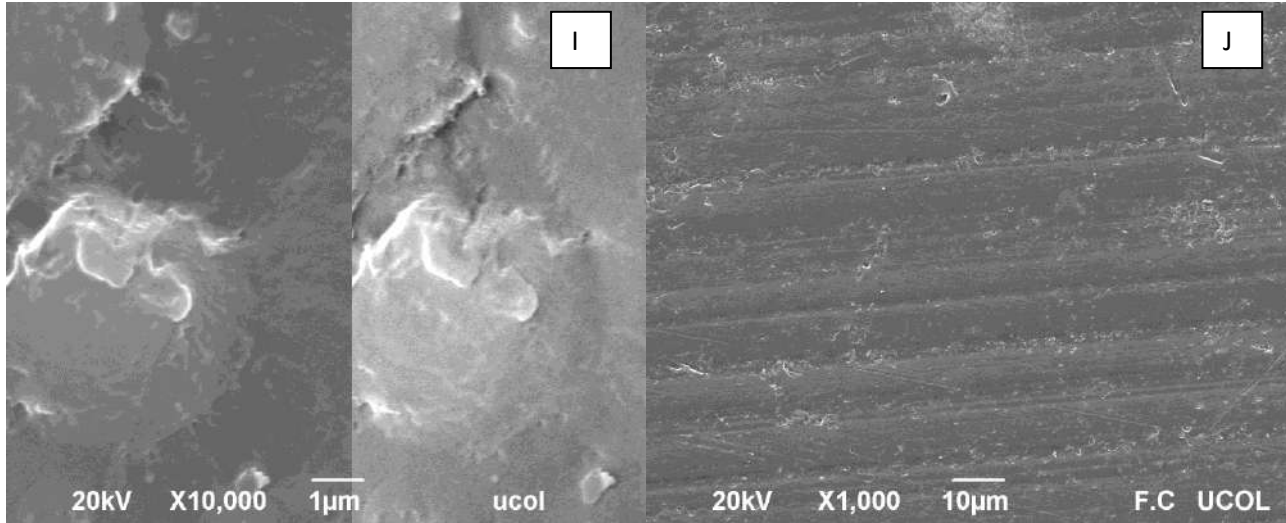


Figura 5. PP funcionalizado con AM: antes (I) y después de ser expuesto al ambiente (J).

5.2 Análisis de los Espectros EDS y Mapeo Elemental.

En las figuras 6 a 9 se muestran los resultados del análisis espectrográfico de EDS y su mapeo elemental (este nos indica la ubicación de los átomos en la superficie del material) para las muestras de películas de PP (PP-0, PP, PP-AM-A y PP-AM), las cuales fueron comparadas antes y después de ser expuestas al ambiente, permitiéndonos evidenciar y justificar el efecto pro-degradante del almidón termoplástico durante la extrusión del polipropileno.

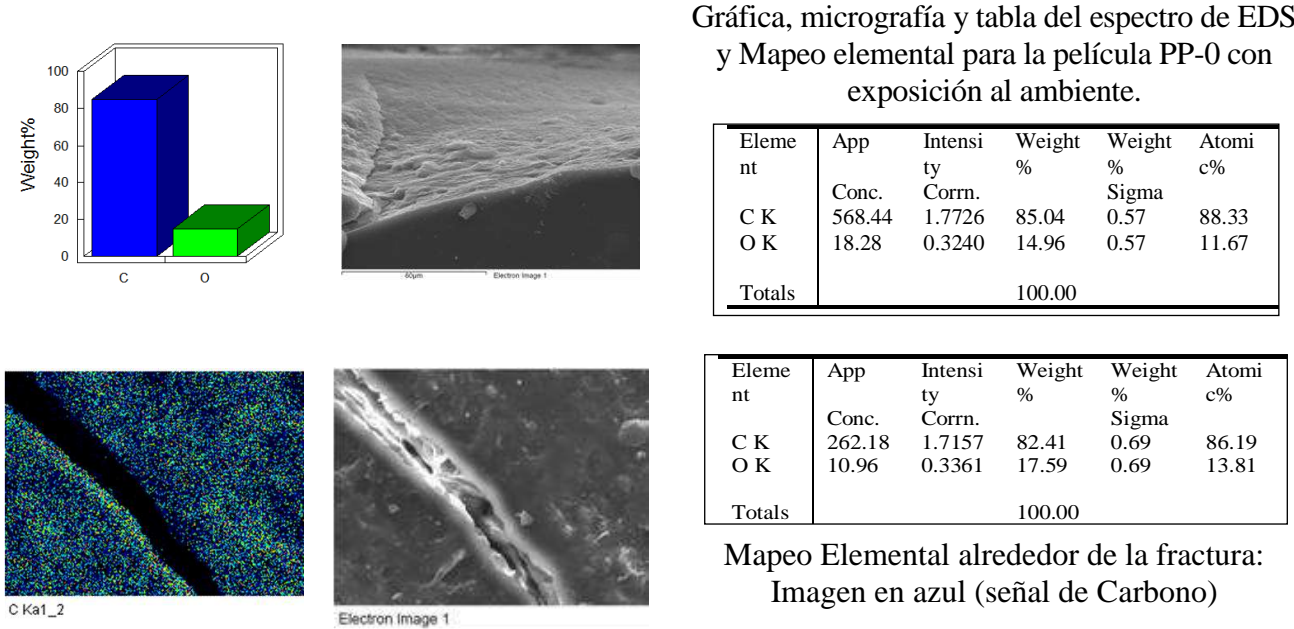
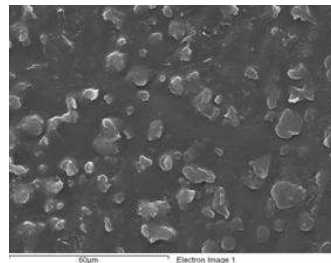
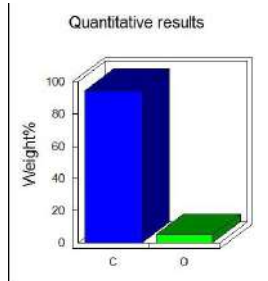


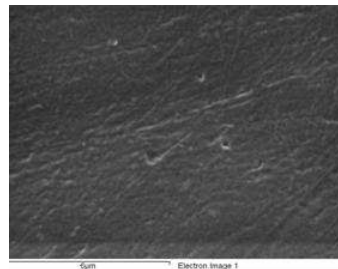
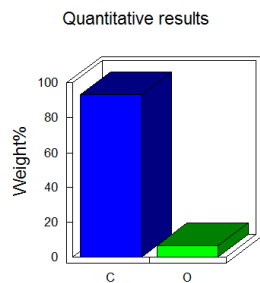
Figura 6. Muestra en la primera fila la gráfica, micrografía de una fractura y tabla de la película PP-0 expuesta al ambiente. La segunda Fila muestra el mapeo elemental (para señal de Carbono),

micrografía de una segunda fractura y tabla correspondiente al mapeo de la muestra expuesta al ambiente.



Gráfica, micrografía y tabla del espectro de EDS para la película PP sin (arriba) y con exposición al ambiente (abajo).

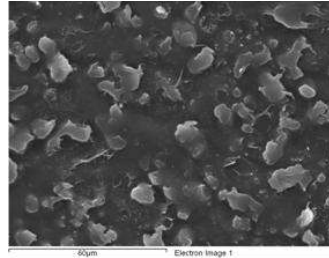
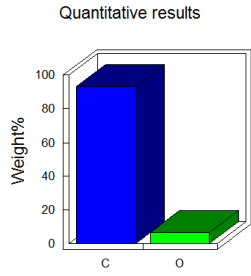
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C K	295.95	2.0120	94.77	0.77	96.02
O K	2.31	0.2849	5.23	0.77	3.98
Totals			100.00		



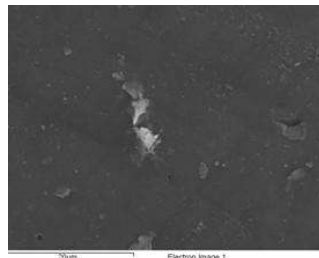
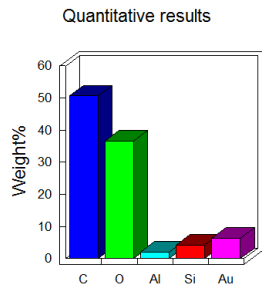
Element	App Conc.	Intensity Corr.	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C K	324.41	1.9677	93.12	0.81	94.74
O K	3.55	0.2909	6.88	0.81	5.26
Totals			100.00		

Figura 7. Muestra en la primera fila la gráfica, micrografía y tabla de la película PP-AM-A sin exposición al ambiente. La segunda Fila muestra la gráfica, micrografía y tabla de una muestra expuesta al ambiente.

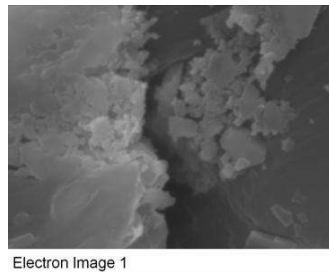
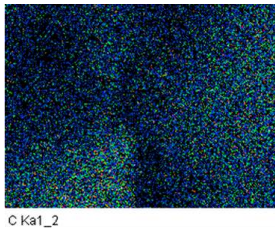
Gráfica, imagen y tabla del espectro de EDS y mapeo elemental para la PP-AM-A sin (arriba) y con exposición al ambiente (abajo).



Element	App	Intensi	Weight	Weight	Atomi
	Conc.	ty	%	%	c%
		Corrn.		Sigma	
C K	339.34	1.9679	93.12	0.67	94.75
O K	3.70	0.2909	6.88	0.67	5.25
Totals			100.00		



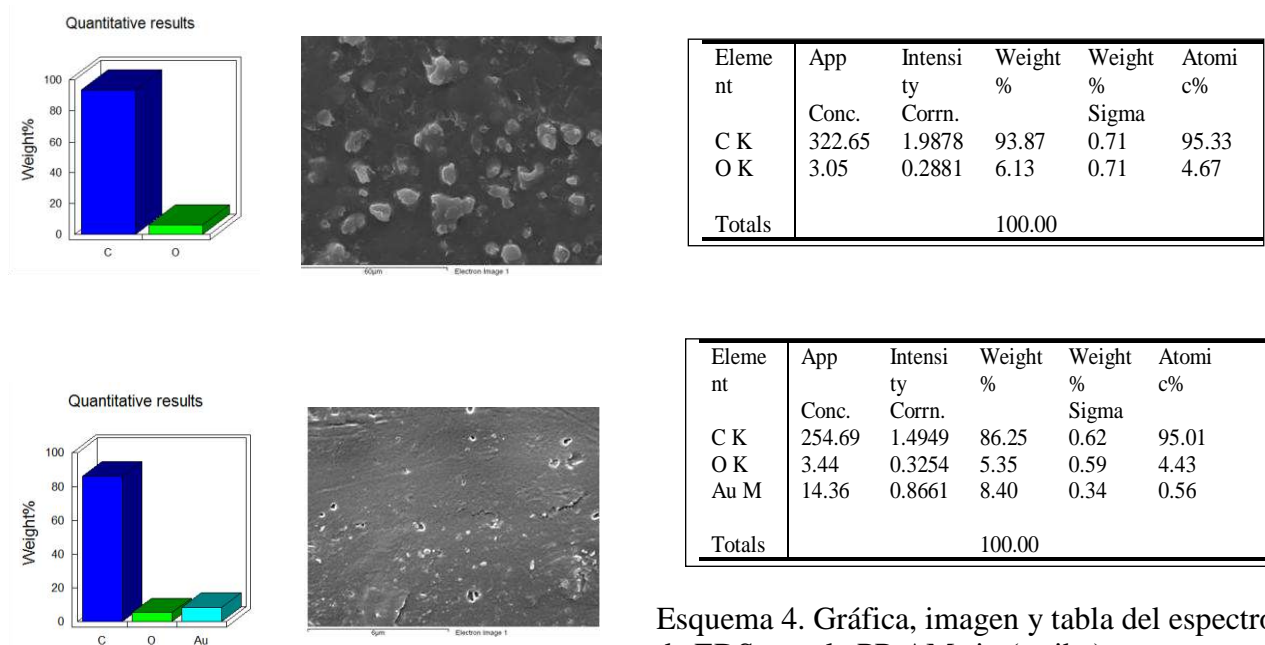
Element	App	Intensi	Weight	Weight	Atomi
	Conc.	ty	%	%	c%
		Corrn.		Sigma	
C K	253.32	0.7879	50.67	0.34	62.35
O K	122.12	0.5257	36.61	0.35	33.82
Totals			100.00		



Element	App	Intensi	Weight	Weight	Atomi
	Conc.	ty	%	%	c%
		Corrn.		Sigma	
C K	145.66	1.3109	56.46	0.54	66.02
O K	28.33	0.4057	35.49	0.58	31.16
Ca K	15.63	0.9871	8.05	0.14	2.82
Totals			100.00		

Mapeo Elemental alrededor de la microfractura: Imagen en azul (señal de Carbono)

Figura 8. Muestra en la primera fila la gráfica, micrografía y tabla de la muestra PP-AM-A sin expuesta al ambiente. La segunda Fila muestra la gráfica, micrografía y tabla de una muestra expuesta al ambiente y la tercera fila muestra las imágenes de las señales de los átomos (Carbono) en el mapeo elemental, la micrografía y la tabla de una segunda fractura en la película expuesta al ambiente.



Esquema 4. Gráfica, imagen y tabla del espectro de EDS para la PP-AM sin (arriba) y con exposición al ambiente (abajo).

Figura 9. Muestra en la primera fila la gráfica, micrografía y tabla de la muestra PP-AM sin expuesta al ambiente. La segunda fila muestra la gráfica, micrografía y tabla de la muestra PP-AM expuesta al ambiente.

Considerando los resultados de los análisis en las películas PP-0 y PP respecto a sus composiciones iniciales y después de ser expuesto al ambiente, los contenidos de carbono y oxígeno son 95% y 5% aproximadamente, indicando una diferencia comparada con el porcentaje de oxígeno proveniente de la carga de aditivos formulada, encontrando un proceso de oxidación superficial en las películas. Además al ser expuesta PP-0 aumento solo un 2% aproximadamente su contenido de oxígeno, ya que la protección del paquete de aditivos asegura la preservación del polipropileno en condiciones de intemperie.

El aumento del contenido de oxígeno después de ser expuesto al ambiente en la muestra PP-0 es del 16%, este es un comportamiento esperado para el polímero (la ausencia de aditivos antioxidantes que prevengan la formación y reacción de radicales libres con las cadenas del polímero) [3], debido a que se facilita la degradación por aumento de los radicales libres generados por las condiciones del ambiente, causando la pérdida de las propiedades mecánicas y fragmentación, por formación de micro-fracturas como se evidencia en las micrografías del esquema 1, además confirma que la oxidación o degradación ambiental, ocurre en toda la superficie (dispersión), de acuerdo al mapeo elemental (las señales del oxígeno están en toda la superficie y en especial alrededor de la micro-fractura).

En la muestra PP-AM-A el contenido de oxígeno inicial fue similar con respecto a las demás muestras, pero después de ser expuesta al ambiente este aumento significativamente hasta un 36% aproximadamente en las dos muestras analizadas, lo cual facilita la formación y la propagación de micro-fracturas en la matriz plástica, tal como se muestra en las micrografías del

esquema 3, y es similar al patrón de señales del mapeo elemental con respecto a PP-0. Esto confirma un efecto pro-degradante del aditivo insertado en el polipropileno, el cual conserva el desempeño inicial pero facilita su degradación al ser expuesto al ambiente [3]. Esta degradación inicial permitirá que los microorganismos (sistema enzimático) reconozcan los grupos oxidados (ácidos, esterés, aldehídos, cetonas, entre otros grupos carbonilos) en la superficie del polímero (la pérdida de las propiedades mecánicas es indicación de la degradación del plástico), y conviertan toda la fuente de carbono el CO₂ y biomasa [12-14].

La película PP-AM nos muestra una oxidación inicial promedio con las demás muestras y su contenido de oxígeno final es similar o menor a PP, lo que confirma que el anhídrido maléico no afecta o interfiere en los procesos que aceleran la degradación ambiental del polipropileno, concordando con los resultados de DRX. La topología de la superficie (micrografía del esquema 4) muestra cambios ligeros muy similares a los de registrados en la película PP.

5.3 Difracción de Rayos X para las muestras de Polipropileno.

Las propiedades de un material polimérico termoplástico dependen en gran manera de sus características micro-estructurales y morfológicas, las cuales están controladas por la cinética y mecanismos de cristalización del propio material. El polipropileno isotáctico, (iPP) es un polímero semicristalino que puede cristalizar en cuatro formas cristalinas, conocidas como forma α (monoclínica), β (hexagonal), γ (triclínica), y Esméctica, con los distintos polimorfos idéntica conformación en la cadena y que corresponde a una hélice 3_1 (tgtg).

En la forma alfa (fase α), las cadenas de iPP, con un eje de fibra de 6.5 Å, están paralelas y se empaquetan en una celdilla monoclínica en las que se alternan capas de hélices con giro a derecha y capas con hélices con giro a izquierda. Este polimorfo es el más estable termodinámicamente y domina en la cristalización del PP en las condiciones normales de procesado y está presente en la mayoría de las aplicaciones industriales.

Entre los reportes más recientes del iPP, se encuentra *Machado y col. (2005)*, con un difractograma en donde la fase monoclínica (fase α) es la más abundante, y la fase triclínica (fase β) es menos abundante, la fase amorfa se puede observar entre la línea de background y los picos de difracción de las fases cristalinas [19]. El difractograma obtenido por *Machado y col. (2005)* se presenta en la figura 10.

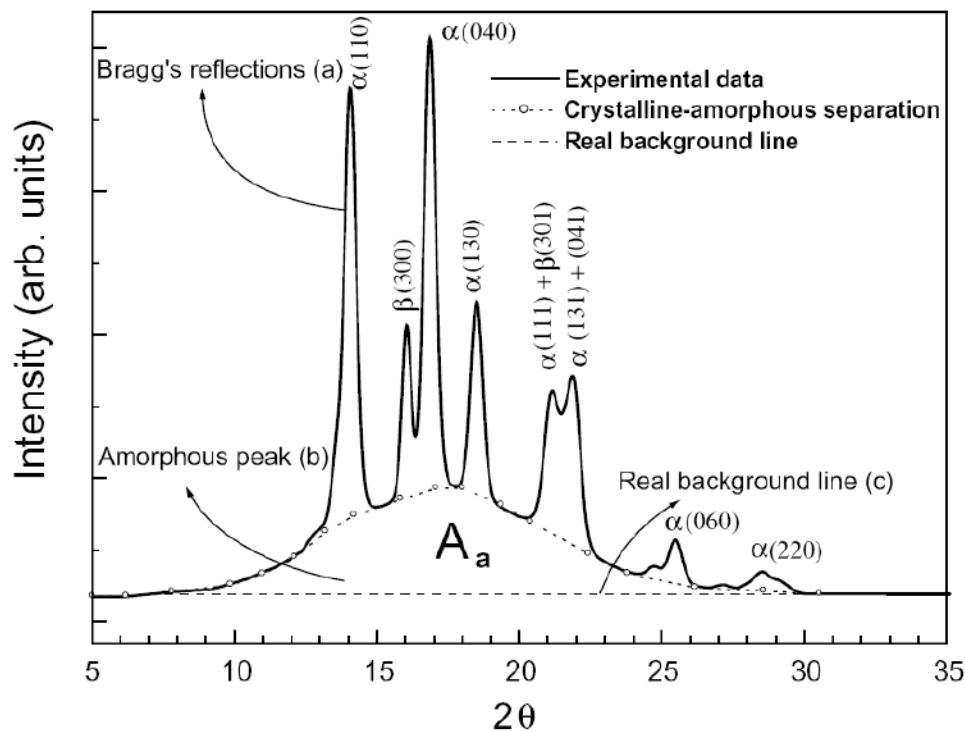


Figura 10. Espectro de Difracción de Rayos X para Polipropileno Isotactico (iPP) [19].

La figura 11, muestra los difractogramas de las cuatro películas. Todas tienen una fase monoclinica predominante, aunque puede observarse pequeñas fases triclinicas en el polipropileno sin antioxidantes (PP-0), estas variaciones pueden corresponder al tipo de condiciones y/o tecnologías de polimerización, incluyendo el sistema catalítico y aditivos aplicados durante su extrusión. Además las variaciones en las intensidades de los picos, indicando diferencias en la cantidad de cristales presentes en cada material.

En particular PP-0 (polipropileno sin antioxidantes) muestra un pequeño pico en la fase β (300). La película PP (polipropileno con antioxidantes) y PP-AM (polipropileno con antioxidantes y Anhídrido Maléico) presentan un comportamiento muy similar, lo que nos indica que la funcionalización con al AM, no altera drásticamente su estructura cristalina, pero la muestra PP-AM-A muestra picos de mayor intensidad para casi todas las fases α , evidenciando un aumento en la morfología y tamaño de las unidades cristalinas.

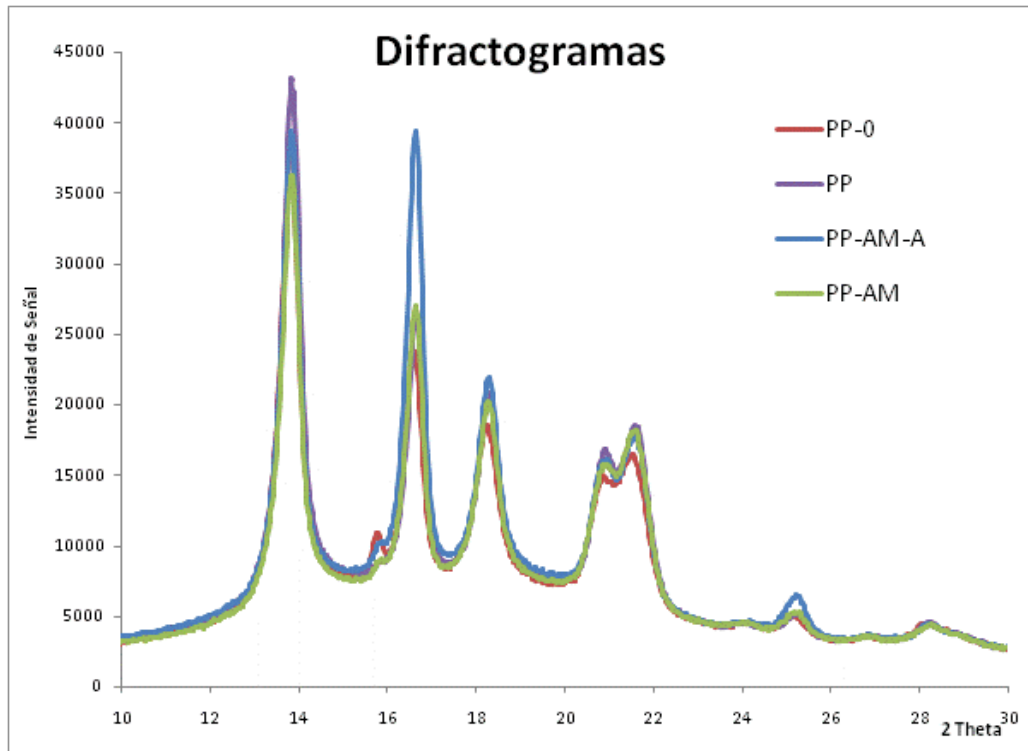


Figura 11. Diffractogramas de las películas de Polipropileno (PP-AM-A)

Los resultados de la figura 11, son tabulados en la tabla 2, mostrando los valores de las fases cristalinas A_{110} y A_{040} , además de su relación.

Tabla 2. Intensidades de las fases α (110 y 040) en muestras de Polipropileno.

Muestra	A_{110}	A_{040}	A_{040}/A_{110}
PP-0	38362	23814	0.6208
PP	43136	26558	0.6157
PP-AM-A	37385	28687	0.7673
PP-AM	36245	27088	0.7474

La figura 12, presenta los espectros de difracción de las muestras después de ser expuestas al ambiente (radiación solar, humedad y estrés mecánico por acción del viento), estas presentaron variaciones de las intensidades de los picos, las cuales pueden estar asociadas a variaciones en la cantidad de cristales en los materiales. Por ello se realizó una análisis de las fases α (110) y (040), las cuales son normales entre sí y su relación $A_{(040)}/A_{(110)}$ alta (cociente mayores) indica una disminución de las cristalinidad aparente [19-21].

En la figura 12, se destaca un comportamiento diferente entre las películas cuando fueron expuestas a la intemperie, lo cual generó la oxidación y degradación ambiental del polipropileno en menor y mayor medida dependiente del paquete básico de aditivos insertado en la matriz plástica. La muestra PP-0 tuvo cambios más significativos en las fases α (111 y 131), ya que al no estar protegida su degradación fue mayor, al igual la muestra PP-AM-A que mostró la misma tendencia. Las películas PP y PP-AM tuvieron comportamientos similares y su degradación fue menor en comparación con las demás películas.

El análisis de la cristalinidad aparente de los materiales está asociado a la relación entre las fases normales o perpendiculares α (110) y α (040), cuanto mayor es esta relación A_{040}/A_{110} menor es la cristalinidad aparente de material [19]. Por ello un análisis de las intensidades de los picos en los difractogramas de los materiales con y sin exposición, mostraron un aumento en esta relación de fases alfas, excepto en PP-0, donde la degradación del material indicó una mayor cristalización de los fragmentos del polipropileno. La muestra PP-AM-A después de ser expuesta presentó una variación de su relación entre fases, identificándose una pérdida de la estructura cristalina, (demostrado por los análisis de microscopia y un alto valor de la intensidad de la fase alfa 040), pero la muestra PP-AM tuvo valores altos de la relación entre fases, pero no se encontró un efecto de degradación significativo en este material. Las diferencias en la intensidad de las fases alfas, pueden ser influenciadas por la orientación preferida del material.

La correlación entre los cambios de las intensidades de los picos de difracción (DRX) y la relación en cantidad y forma de las unidades cristalinas en el polipropileno, en función del efecto degradante que puede verse cuando se extruye con AM y Aditivo pro-degradante, (al ser expuesto al ambiente), puede interpretarse mediante una reducción de tamaño y cantidad de las regiones cristalinas (nucleación y degradación), generadas por las condiciones de extrusión y factores ambientales (humedad, estrés mecánico por acción del viento y la formación continua de radicales libres por la radiación solar). Esta reducción de la cristalinidad se produce por la deformación de las zonas amorfas (interlamelares), y laminares (esferulitas), generando pequeños fragmentos que dan como resultado variaciones a lo largo de las interacciones inter moleculares en las cadenas (pérdida de interacciones por acción de la oxidación ambiental) y cambios en la orientación de los parámetros de orientación cristalina y cristalinidad aparente en el polímero.

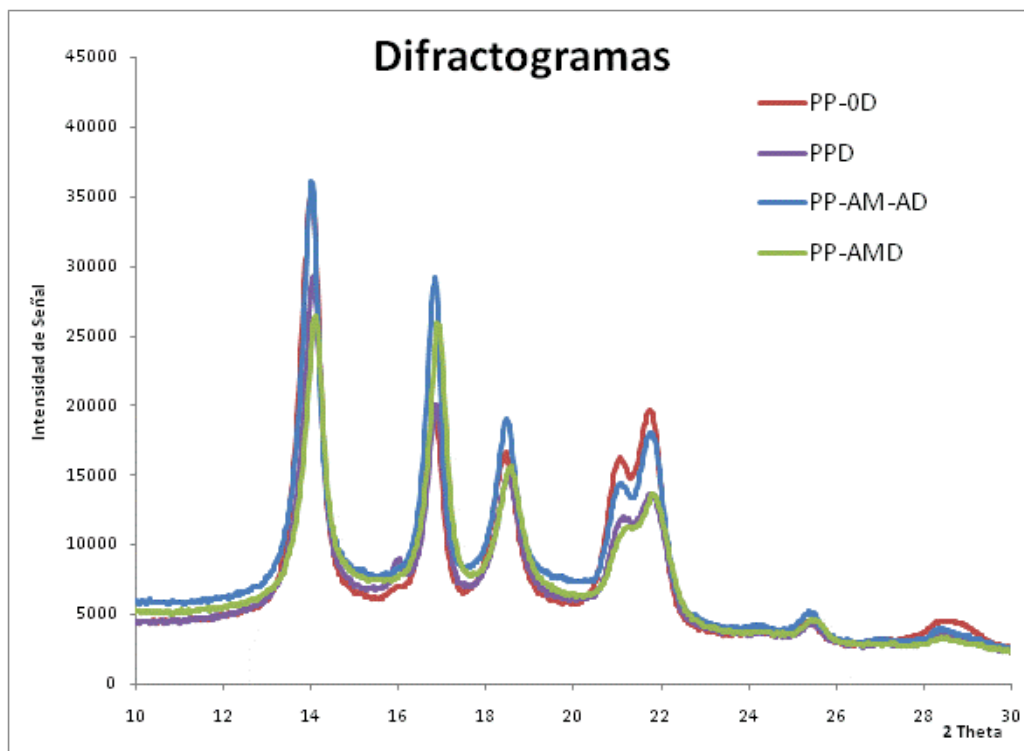


Figura 12. Diffractogramas de las películas de Polipropileno expuestas al ambiente (PP-AM-AD)

Los resultados de la figura 7, son tabulados en la tabla 3, evidenciando la relación entre las fases alfas 110 y 040, después de la exposición ambiental, por lo cual podemos asociar la relación entre los materiales con y sin exposición ambiental.

Tabla 3. Intensidades de las fases α (110 y 040) en muestras de Polipropileno después de su exposición ambiental.

Muestra	A ₁₁₀	A ₀₄₀	A ₀₄₀ /A ₁₁₀
PP-0D	35449	19443	0.5485
PP-D	29325	20044	0.6835
PP-AM-AD	36030	29126	0.8084
PP-AMD	26375	25892	0.9817

6. Conclusiones

La inserción del aditivo pro-degradante en el polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico, permiten la degradación ambiental de las películas obtenidas por Blow Film, expuesta al ambiente por un periodo de 90 días, evidenciando un aumento en las señales de oxígeno en las

muestras expuestas, de acuerdo con los mapeos EDS en los análisis con el microscopio de barrido electrónico, además podemos resaltar los cambios en los difractogramas de las muestras y los cambios en las fases cristalizadas del polipropileno. La degradación ambiental ocurre ya que se promueve la generación de radicales libres desde la superficie hacia el interior de la matriz plástica, facilitando la pérdida de las propiedades mecánicas y la fragmentación gradual de las películas en función de la exposición.

La confirmación de la bio-degradación por microorganismos es necesaria, además de elaboración de una curva respirométrica para asegurar que la conversión de las cadenas carbonadas del polímero en CO₂ y biomasa. Además es necesario asegurar los criterios de inocuidad en los productos generados durante las etapas de degradación ambiental y bio-degradación.

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a PROPILCO SA en Colombia, Universidad de Colima en Convenio de Formación Científica con el CONACYT en México, y CETENE en Brasil.

Referencias

1. Chiellini E., Corti A., Swift G., “Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes”, *Polymer Degradation and Stability*, 81, 341-351, 2003.
2. Busico V., Cipullo R., “Microstructure of Polypropylene”, *Progress in Polymers Science*, 26, 443 – 553, 2001.
3. Nello Pasquini, *Polypropylene Handbook 2E*, ISBN 3-446-22978-7, Ed. Hanser, 2005.
4. Kyrikou I., Briassoulis D., “Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review”, *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 125-150, 2007.
5. Méndez C., Vergaray G., Béjar V., Cárdenas K., “Isolation and characterization of polyethylene-biodegrading mycomycetes”, *Revista Peruana de Biología*, 13(3), 203-205, 2007.
6. Shah A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. “Biological degradation of plastics: A comprehensive review” *Biotechnology Advances* 26, 246-265, 2008.
7. Pons N., Bergeret A., Benezet J., Ferry L., Fesquetb F., “An Environmental Stress Cracking (ESC) test to study the ageing of biopolymers and biocomposites”, *Polymer Testing*, 30, 310-317, 2011.
8. Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S., Ngouajio M., Fernandez T., “Formulation selection of aliphatic aromatic biodegradable polyester film exposed to UV/solar radiation”, *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1919-1926, 2011.
9. Haines J.R., Alexander M., “Microbial Degradation of High-Molecular-Weight Alkanes” *Applied Microbiology*, Dec., 1084-1085, 1974.
10. Ojeda T., Dalmolin E., Forte M., Jacques R., Bento F., Camargo F., “Abiotic and biotic degradation of oxo-biodegradable polyethylenes” *Polymer Degradation and Stability*, 94, 965-970, 2009.
11. Dai W., Huang H., Du Z., Lang M., “Synthesis, characterization and degradability of the novel aliphatic polyester bearing pendant N-isopropylamide functional groups”, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2089-2095, 2008.

12. Cerruti P, Santagata G., Gomez G., Ambrogi V., Carfagna C., Malinconico M., Persico P., "Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 839-846, 2011.
13. Jakubowicz I., "Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)", *Polymer Degradation and Stability*, 80, 39-43, 2003.
14. Höglund A., Lindqvist A., Albertsson A., Berglund B., "Odour perception e A rapid and easy method to detect early degradation of polymers", *Polymer Degradation and Stability*, 97, 481-487, 2012.
15. Ambrogi V., Cerruti P., Carfagna C., Malinconico M., Marturano V., Perrotti M., Persico P., "Natural antioxidants for polypropylene stabilization", *Polymer Degradation and Stability* 96, 2152-2158, 2011.
16. Mendes A., Cunha A., Bernardo C., "Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 1125-1133, 2011.
17. Kyrikou I., Briassoulis D., Hiskakis M., Babou E., "Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants", *Polymer Degradation and Stability*, 96, 2237-2252, 2011.
18. ASTM International., "ASTM D1238 – 10, Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer", West Conshohocken, PA, 2010. [<http://www.astm.org/Standards/D1238.htm>]
19. Machado G., Denardina E., Kinastb E., Gonçalvesc M., Luca M., Teixeira S., Samios D., "Crystalline properties and morphological changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy", *European Polymer Journal*, 41, 1, 129-138, 2005.
20. Abad M., Arribas J., Gómez M., Marco C., "Análisis de la Cristalización Dinámica de Polipropileno Isotáctico en Presencia de Ácido Pimélico" *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6(2), 93-110, 2005.
21. Machado G., Kinast E., Scholten J., Thompson A., De Vargas T., Teixeira S., Samios D., "Morphological and crystalline studies of isotactic polypropylene plastically deformed and evaluated by small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy and X-ray diffraction" , *European Polymer Journal*, 45, 700-713, 2009.