

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN
FACULTAD DE CIENCIAS



**Facultad de
Ciencias**
Universidad Católica de la Santísima Concepción

Polifenoles de corteza de pino (*Pinus radiata*) como protectores de radiación UV para plásticos comerciales

Por

MARIELA ALEJANDRA TOLEDO VENEGAS

Memoria entregada a la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la
Santísima Concepción para optar al Título Profesional de Químico Ambiental.

Profesor Guía: Danny E. García

Concepción

2018



Acta de Certificación

Certifico que el trabajo de Tesis se realizó bajo mi dirección y ha sido aprobado.

Profesor Guía: Danny E. García

Declaro que el contenido de esta tesis no se ha presentado total o parcialmente para optar a otro Título o Grado Académico.

Mariela Alejandra Toledo Venegas

Nota del Informe de Práctica o Tesis: _____

Fecha de aprobación del Examen de Título y Grado: _____

Ministro de Fe: _____

AGRADECIMIENTOS

- ✚ En primer lugar, agradezco a Dios por toda su bondad y amor al permitirme llegar al fin de este proceso, dándome las herramientas para poder lograrlo.
- ✚ A mis padres Mariela y Rodrigo por su esfuerzo, apoyo y sacrificio constante en toda esta etapa de mi vida, dándome ejemplo de perseverancia y superación, inculcándome desde niña la honestidad, el respeto y el amor.
- ✚ A mis hermanos Daniela, Camila y Rodriguito por su compañía, amor y apoyo en todo momento.
- ✚ A Felipe, mi amor, mi compañero de vida y amigo gracias por el apoyo, el respeto, la fidelidad y la inmensa felicidad que me has dado desde que llegaste a mi vida.
- ✚ A mi profesor guía, Danny E. García, por su eterna paciencia, apoyo y ayuda.
- ✚ A los profesores Javier Fernández y María Cristina Yeber, por brindarme el uso de sus laboratorios y equipamientos.
- ✚ A la Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción, por otorgarme un fondo de beca para realizar mi tesis.

ÍNDICE

I.- RESUMEN	13
II.- INTRODUCCIÓN	15
III.- HIPÓTESIS y OBJETIVOS	22
III.1.-Hipótesis	22
III.2. - Objetivo General	22
III.3.- Objetivos Específicos	22
IV.- MATERIALES y METODOLOGÍA	23
IV. 1.- Materiales	23
IV.2.- Preparación de las blendas termoplásticas	26
IV.3.- Equipamiento	27
IV. 4.- Procedimiento	28
IV. 5.- Metodología	29
IV. 5. 1. - Tratamientos	29
IV. 5. 2.- Optimización del experimento	29
IV. 5. 3.- Estudio del efecto protector del aditivo	30
IV. 5. 4.- Implementación del ensayo	30
IV. 5. 5.- Descripción de la variable respuesta	31
IV. 5. 6.- Particularidades en los análisis	32
V.- ANÁLISIS DE RESULTADOS	33
V. 1.- Optimización del Experimento	33
V. 2.- ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO (FT-IR)	33
V. 2.1.- Espectros de Aditivos (lignina y tanino sin radiación UV)	34
V.2. 2.- Espectros del Polietileno (PE)	36
V.2.2.a. - Espectros de PE (sin aditivo y con aditivo tanino con radiación UV)	38
V.2.2.b.- Espectros de PE (sin aditivo y con aditivo tanino M. con radiación UV)	39

V.2.2.c.- Espectros de PE (sin aditivo y con aditivo lignina con radiación UV)	40
V.2.2.d.- Espectros de PE (sin aditivo y con aditivo lignina M. con radiación UV)	41
V.2.3.- Espectros del Poliestireno (PS)	44
V.2.3.a. - Espectros de PS (sin aditivo y con aditivo tanino con radiación UV)	45
V.2.3.b.- Espectros de PS (sin aditivo y con aditivo tanino M. con radiación UV)	46
V.2.3.c- Espectros de PS (sin aditivo y con aditivo lignina con radiación UV)	47
V.2.3.d- Espectros de PS (sin aditivo y con aditivo lignina M. con radiación UV)	48
V.2.4. - Espectros del Ácido Poliláctico (PLA)	50
V.2.4.a - Espectros de PLA (sin aditivo y con aditivo tanino con radiación UV)	52
V.2.4.b – Espectros de PLA (sin aditivo y con aditivo tanino M. con radiación UV)	53
V.2.4.c- Espectros de PLA (sin aditivo y con aditivo lignina con radiación UV)	54
V.2.4.d- Espectros de PLA (sin aditivo y con aditivo lignina M. con radiación UV)	55
V. 3.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	58
V.3.1. - Comportamiento del PE frente a los distintos tiempos UV y un control externo sin irradiar (0 horas)	60
V.3.2 - Comportamiento del PE sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 12 hrs de exposición UV	61
V.3.3 - Comportamiento del PE sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 24 hrs de exposición UV	62
V.3.4 - Comportamiento del PE sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 48 hrs de exposición UV	63

V.3.5 - Comportamiento del PE sin aditivo y PE con aditivos con pérdida de masa del 5 y 10% frente al UV -----	64
V.3.6.- Análisis de la Temperatura de Descomposición de PE en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV -----	66
V.3.7.- Comportamiento del PS frente a los distintos tiempos UV y un control externo sin irradiar (0 horas) -----	68
V.3.8. - Comportamiento del PS sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 12 hrs de exposición UV -----	69
V.3.9. - Comportamiento del PS sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 24 hrs de exposición UV -----	70
V.3.10. - Comportamiento del PS sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 48 hrs de exposición UV -----	71
V.3.11. - Comportamiento del PS sin aditivo y PS con aditivos con pérdida de masa del 5 y 10% frente al UV -----	72
V.3.12.- Análisis de la Temperatura de Descomposición de PS en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV -----	73
V.3.13.- Comportamiento del PLA frente a los distintos tiempos UV y un control externo sin irradiar (0 horas) -----	74
V.3.14. - Comportamiento del PLA sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 12 hrs de exposición UV -----	75
V.3.15. - Comportamiento del PLA sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 24 hrs de exposición UV -----	76
V.3.16. - Comportamiento del PLA sin aditivos vs los diferentes aditivos polifenólicos a 48 hrs de exposición UV -----	77
V.3.17.- Comportamiento del PLA sin aditivo y PLA con aditivos con pérdida de masa del 5 y 10% frente al UV -----	78
V.3.18.- Análisis de la Temperatura de Descomposición de PLA en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV -----	79
VI.- DISCUSIÓN GENERAL -----	80
VI.1.- Polietileno (PE) -----	81
VI.2.- Poliestireno (PS) -----	83

VI.3.- Ácido Poliláctico (PLA) -----	84
VI.4.- Polifenoles -----	86
VII.- ANOTACIONES GENERALES -----	87
VII.1.- Influencia de la modificación química en las propiedades de las blendas poliméricas -----	89
VIII.- CONCLUSIÓN -----	95
VIII.1.- Conclusiones asociadas al comportamiento del PE -----	95
VII.2.- Conclusiones asociadas al comportamiento del PS -----	95
VII.3.- Conclusiones asociadas al comportamiento del PLA -----	96
IX.- REFERENCIAS -----	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Tabla resumen con las principales características del tanino -----	23
Tabla 2: Tabla descriptiva de las principales características de la lignina -----	24
Tabla 3: Polímeros utilizados en el estudio con las respectivas concentraciones de los aditivos polifenólicos -----	29
Tabla 4: Tratamientos, réplicas y diseño factorial -----	29
Tabla 5: Resumen de la efectividad de los aditivos para PE -----	90
Tabla 6: Resumen de la efectividad de los aditivos para PS -----	91
Tabla 7: Resumen de efectividad de los aditivos para PLA -----	92

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1: Estructura química de la fracción polifenólica mayoritaria -----	24
Fig. 2: Estructura química de la Lignina -----	25
Fig. 3: Esquema del control externo y de la cámara de envejecimiento para el irradiado de las diferentes muestras -----	30
Fig. 4: Espectro FT-IR del polifenol utilizado como aditivo (tanino) -----	34
Fig. 5: Espectro FT-IR del polifenol utilizado como aditivo (lignina) -----	34
Fig. 6: Espectro FT-IR del Polietileno, así como las correspondientes asignaciones de los grupos funcionales sin irradiación UV -----	36
Fig. 7: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + T (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----	39

Fig. 8: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + TM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----40

Fig. 9: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + L (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----41

Fig. 10: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + LM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----

Fig. 11: Espectro FT-IR del Poliestireno, así como las correspondientes asignaciones de los grupos funcionales sin irradiación UV -----44

Fig. 12: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + T (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----45

Fig. 13: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + TM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----46

Fig. 14: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + L (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----47

Fig. 15: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + LM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----48

Fig. 16: Espectro FT-IR del Ácido Poliláctico, así como las correspondientes asignaciones de los grupos funcionales sin irradiación UV -----	50
Fig. 17: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + T (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----	52
Fig. 18: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + TM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----	53
Fig. 19: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + L (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----	54
Fig. 20: Serie comparativa de espectros FT-IR de muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + LM (2,5%) a las diferentes horas de exposición UV -----	55
Fig. 21: Termograma representativo de la pérdida de masa en función de la temperatura -----	58
Fig. 22: Pérdida de peso (%) vs Temperatura de degradación (°C) de muestras de PE (TGA) -----	60
Fig. 23: Figura (TGA) comparativa del PE sin aditivo vs las muestras de PE con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 12 horas de exposición UV -----	61
Fig. 24: Figura (TGA) comparativa del PE sin aditivo vs las muestras de PE con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 24 horas de exposición UV -----	62
Fig. 25: Figura (TGA) comparativa del PE sin aditivo vs las muestras de PE con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 48 horas de exposición UV -----	63

Fig. 26: Figuras pérdidas de masa (5 y 10 %) del PE vs PE con aditivos frente a los tiempos de exposición UV -----	64
Fig. 27: Figura comparativa de la Temperatura de descomposición (Td) del PE sin aditivo vs PE con aditivos (T, TM, L, LM) a las horas de exposición UV -----	66
Fig. 28: Pérdida de peso (%) vs Temperatura de degradación (°C) de muestras de PS (TGA) -----	68
Fig. 29: Figura (TGA) comparativa del PS sin aditivo vs las muestras de PS con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 12 horas de exposición UV -----	69
Fig. 30: Figura (TGA) comparativa del PS sin aditivo vs las muestras de PS con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 24 horas de exposición UV -----	70
Fig. 31: Figura (TGA) comparativa del PS sin aditivo vs las muestras de PS con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 48 horas de exposición UV -----	71
Fig. 32: Pérdidas de masa (5 y 10%) del PS vs con aditivos frente a los tiempos de exposición UV -----	72
Fig. 33: Figura comparativa de la Temperatura de descomposición (Td) del PS sin aditivo vs PS con aditivos (T, TM, L, LM) a las horas de exposición UV -----	73
Fig. 34: Pérdida de peso (%) vs Temperatura de degradación (°C) de muestras de PLA (TGA) -----	74
Fig. 35: Figura (TGA) comparativa del PLA sin aditivo vs las muestras de PLA con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 12 horas de exposición UV -----	75
Fig. 36: Figura (TGA) comparativa del PLA sin aditivo vs las muestras de PLA con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 24 horas de exposición UV -----	76

Fig. 37: Figura (TGA) comparativa del PLA sin aditivo vs las muestras de PLA con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM) a 48 horas de exposición UV -----	77
Fig. 38: Pérdidas de masa (5 y 10%) del al PLA vs con aditivos frente a los tiempos de exposición UV -----	78
Fig. 39: Figura comparativa de la Temperatura de descomposición (Td) del PLA sin aditivo vs PS con aditivos (T, TM, L, LM) a las horas de exposición UV -----	79
Fig. 40: Unidad Repetitiva del Polietileno -----	81
Fig. 41: Acción de la radiación UV sobre el Polietileno -----	82
Fig. 42: Unidad Repetitiva del Poliestireno -----	83
Fig. 43: Unidad Repetitiva del Ácido Poliláctico -----	85
Fig. 44: Mecanismo del polifenol, dador de protón -----	86
Fig. 45: Mecanismo de actuación de los captadores de radicales libres -----	89

I.- RESUMEN

La degradación generada por la radiación ultravioleta (UV) en polímeros tiene una enorme importancia puesto que la resistencia al envejecimiento, es un factor dominante para los usos al aire libre. Considerando que los polifenoles, son agentes protectores UV y la mayoría de los plásticos (polímeros) comerciales se degradan rápidamente cuando son expuestos a la intemperie; el uso de dichos componentes como aditivos a partir de biomasa forestal pudiera contribuir una estrategia viable para la protección UV de los plásticos. Por lo tanto, el objetivo del presente trabajo fue estudiar el efecto de la adición de diferentes aditivos polifenólicos (tanino, lignina, y sus modificaciones) a distintas matrices poliméricas, tanto de origen sintético (Polietileno y Poliestireno) como natural (Ácido Poliláctico), para determinar su estabilidad frente a la radiación UV y así mejorar las propiedades de estos materiales en vista de lograr su uso efectivo a la de intemperie. Las muestras termoplásticas y sus blendas fueron sometidas a radiación UV en condiciones simuladas en tiempos de 12, 24 y 48 horas, además se utilizó un control externo sin radiación UV en todos los casos. Posteriormente, las muestras sólidas fueron analizadas bajo dos ensayos de caracterización: 1) Análisis espectroscópico (FT-IR, modo-ATR) y 2) Análisis Termogravimétrico (TGA). Los resultados describen cambios estructurales en los termoplásticos debido a la exposición UV en función del tipo de polímero y del aditivo, la concentración de aditivo y el tiempo de exposición. En este sentido, tanto los taninos como la lignina (con y sin modificación química), funcionaron en diferentes grados como atenuadores del deterioro producido por los rayos UV. El análisis espectroscópico permitió identificar los

grupos funcionales propensos a la degradación UV; mientras que el TGA describió variación en la resistencia térmica relacionada con la composición del polímero y los cambios inducidos por la radiación UV.

Se concluye que los taninos y la lignina con o sin modificación química, en concentración de 1-5%; preservan al polietileno, poliestireno y al ácido poliláctico de la radiación UV. El efecto protector está condicionado fundamentalmente por el tipo de polímero y su estabilidad intrínseca. Sin embargo, la compatibilidad de la matriz polimérica con el aditivo; así como la reactividad de este último condicionada por la modificación química parece influir notablemente en el efecto benéfico.

II.- INTRODUCCIÓN

La utilización del bosque y su industrialización en diferentes productos generan altos volúmenes de desechos fibrosos de distinta naturaleza, particularmente corteza proveniente de la obtención de pasta para papel a partir de madera (Vidaurre, 1986). Este subproducto de la industria primaria, es relativamente abundante, tiene un uso limitado en la elaboración de composta y carbón vegetal; por lo que es considerado como un desecho contaminante y de difícil eliminación (Rosales-Castro *et al.*, 2009).

La corteza, al igual que la madera, está formada químicamente por los componentes típicos de la pared celular: celulosa, lignina y por sustancias extraíbles, que se forman a partir del metabolismo secundario de las plantas y que contienen compuestos variados como terpenos, grasas, ceras, fenoles y azúcares, entre otros (Fengel y Wegener, 1989).

Estos extraíbles comprenden una amplia variedad de compuestos orgánicos dispersos y depositados en el lumen celular o impregnando las paredes de las células, que pueden removerse con solventes neutros de polaridad variable como hexano, éter, acetato de etilo, acetona, etanol, metanol y agua. De la fracción lipofílica (no polar) se extraen grasas, ceras, terpenos y alcoholes alifáticos superiores, mientras que la fracción hidrofílica (polar) está constituida principalmente por sustancias polifenólicas de variado peso molecular (Fengel y Wegener, 1989).

Estas sustancias polifenólicas son un grupo de compuestos aromáticos con grupos hidroxilos, que se clasifican de acuerdo al número de átomos de carbono de su esqueleto base (Mann, 1994; Andersen y Markham, 2006), están presentes en los tejidos vegetales de muchas plantas (flores, frutos, semillas, hojas, raíces, madera y corteza), indistintamente de su ubicación geográfica (Rosales *et al.*, 2002; Cano *et al.*, 2002; Kim, 2009). La función general de estos compuestos orgánicos dentro del metabolismo de las plantas no está claramente establecida. Sin embargo, su aprovechamiento abarca en la actualidad diversos usos, tales como medicinales (antioxidantes), textiles (colorantes), formulación de adhesivos y síntesis de nuevos materiales funcionales, entre otros (Baeza, 1989). Además, estos compuestos polifenólicos incluyen taninos y flobafenos, siendo los primeros solubles en agua y de menor peso molecular que los flobafenos que son insolubles en agua, pero solubles en etanol (Baeza, 1989).

En los últimos 50 años, muchos investigadores han centrado sus estudios en la detección y cuantificación de metabolitos polifenólicos en diferentes tipos de especies vegetales, debido al auge que está experimentando la incorporación de sustancias de origen natural, en la formulación de productos con aplicaciones clínicas e industriales (Soto *et al.*, 2001; Soto, 2001). Es por ello, que se ha suscitado un creciente interés en el estudio sistemático de compuestos polifenólicos presentes en la flora nacional, principalmente en la corteza de ciertas especies maderables, con el fin de dar una utilidad a los residuos generados (Aguilar *et al.*, 2012). El interés ha aumentado ya que estos compuestos poseen propiedades fisicoquímicas que pueden ser usadas para el diseño de materiales

funcionales para la medicina, la industria farmacéutica y de alimentos y la agricultura. Uno de las características más notables de dichos compuestos naturales lo constituye la elevada absorción de la luz ultravioleta (UV) (Copia *et al.*, 2012).

Por otra parte, los polímeros son estructuras complejas formadas por la repetición de una unidad molecular llamada monómero. Existen polímeros naturales y polímeros sintéticos. En muchos casos una molécula de un polímero está compuesta de miles de moléculas de monómeros. Los monómeros son los pequeños eslabones que se repiten para formar un polímero mediante polimerización. Los polímeros se dividen en dos grandes grupos: aquellos naturales, como la celulosa, el almidón, el ADN, las proteínas y el ácido poliláctico y los sintéticos que fueron fabricados por el hombre y que incluyen todos los plásticos derivados del petróleo como el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), entre otros (Educar Chile, 2013).

Uno de los principales polímeros naturales de mayor comercialización en la actualidad es el Ácido Poliláctico (PLA), el cual es un polímero derivado de ácido láctico; es altamente versátil y se caracteriza por ser termoplástico, biodegradable y compostable; se produce a partir de recursos naturales y presenta buenas propiedades mecánicas; actualmente se utiliza para la elaboración de vasos, copas, láminas y como envase de alimentos (Valero *et al.*, 2013); también tiene propiedades térmicas y de barrera comparables a las de polímeros sintéticos de amplio uso como el PS y el PE. Se obtiene de cualquier material con alto contenido

de almidón o azúcares (por ejemplo: maíz, caña de azúcar, papa); el cual sirve de sustrato a bacterias productoras (Petnamsin *et al.*, 2000).

Los polímeros sintéticos, conocidos ampliamente por ser utilizados en todos los campos de la actividad humana (Vert *et al.*, 2002), han presentado un auge vertiginoso durante las últimas décadas. Estas sustancias macromoleculares son generalmente procedentes del petróleo y la mayoría de los convencionales son considerados como no-degradables. Adicionalmente, los recursos de petróleo son limitados y el uso de polímeros no biodegradables ha causado graves problemas ambientales (Vert, *et al.*, 2002). Sin embargo, se siguen utilizando deliberadamente tanto en aplicaciones convencionales como para su uso en la intemperie.

Una de las principales causas de alteración de los polímeros es su propia composición química. Cualquier reacción química que afecte a un compuesto orgánico implica una ruptura de enlaces covalentes, por tanto, el valor de las energías de enlace puede informar sobre la estabilidad de una cierta unión o grupo químico; lo que genera variaciones en sus propiedades físicas iniciales (color, resistencia, flexibilidad, solubilidad). Además, cualquiera de estos procesos asociados a la degradación de polímeros puede ir acompañado de la emisión de compuestos orgánicos volátiles (COVs) (San Andrés, 2010).

Otra principal causa es la relación que presenta la energía UV absorbida por los plásticos; la que puede excitar a los fotones, que entonces crean radicales libres.

Mientras que muchos plásticos puros no pueden absorber la radiación UV, la presencia de residuos de un catalizador y otras impurezas a menudo actúan como receptores y causan la degradación. Una pequeña cantidad de impurezas puede ser suficiente para que haya degradación; por ejemplo, la presencia de cantidades del orden de trazas por mil millones de sodio en el policarbonato iniciará la inestabilidad del color. En presencia de oxígeno, los radicales libres forman hidroperóxidos de oxígeno que pueden romper los enlaces dobles de la cadena central, generando así fragilidad en la estructura. Este proceso a menudo se denomina foto-oxidación. Sin embargo, en ausencia de oxígeno igual habrá degradación a causa del proceso de entrecruzamiento (Cole-Parmer, 2006).

Asimismo, en la intemperie son muy importantes las reacciones con el oxígeno molecular. Sin embargo, la tasa de producción de radicales, iniciadores de la reacción, es pequeña; por lo que para que ocurra reacción con el oxígeno debe haber algún mecanismo que inicie la producción de radicales libres, como la luz ultravioleta (Bustamante, 2012).

Los polímeros usados en la intemperie están expuestos a la radiación UV, en el rango de 295 a 400 nm de longitud de onda. La radiación es la causa principal de degradación en estos materiales. Los absorbedores de luz UV, se usan comúnmente para prevenir que la radiación llegue a la masa del polímero o que penetre y llegue a los sustratos sensibles a esta radiación (Carvajal Hedios B2B, 2004).

En este sentido, la luz UV es una parte de la energía radiante que proviene del sol y constituye la porción más energética del espectro electromagnético que incide en la superficie de la tierra. A diferencia de las radiaciones ionizantes, esta energía no es suficiente para expulsar electrones, luego no puede causar ionización (Pierce, 2006). Las radiaciones UV de mayor energía son las de tipo C, con longitudes de onda de 100 nm a 280 nm, pero éstas junto a otras radiaciones (radiación X, gamma y cósmica), son retenidas totalmente por la capa de ozono en la estratósfera y no alcanzan la superficie terrestre (Perdiz *et al.*, 2000; Clydesdale *et al.*, 2001; De Gruijl, 2002). Sin embargo, este tipo de radiación es emitida por fuentes artificiales tales como lámparas germicidas y lámparas de arco de mercurio. Las radiaciones UV de tipo B se encuentran entre las longitudes de onda de 280 a 320 nm y las menos energéticas son las de tipo A con longitudes de onda de 320 a 400 nm (Afaq *et al.*, 2002; Bernerd *et al.*, 2003). En adición la luz solar natural que percibimos en la tierra está compuesta por UVB (0.3%), UVA (5.1%), luz visible (62.7%) y luz infrarroja (31.9%).

Por otra parte, el mecanismo de adaptación de las plantas que hace posible absorber la radiación UV más documentado es el aumento de la producción de metabolitos secundarios (MS) tales como fenoles y flavonoides, los que se acumulan en las células de la epidermis, y por ser compuestos que absorben radiación entre los 254-360 nm, reducen el efecto deletéreo de la luz UV sobre los distintos componentes celulares (Rozema *et al.*, 2002), actúan como filtros UV, disminuyendo el efecto nocivo de la radiación UV sobre el crecimiento y la fotosíntesis (Zhang y Aro, 2002).

El impulso por desarrollar materiales y prácticas sostenibles está a la vanguardia de muchos sectores industriales. En el sector de plásticos existe actividad sustancial en el desarrollo de biopolímeros procedentes de fuentes renovables como materias primas (Thielen, 2012). Esto incluye numerosas investigaciones sobre energías renovables y sistemas biodegradables para sustituir compuestos sintéticos derivados de la petroquímica con igual rendimiento y vida útil (Chen y Patel, 2011). Asimismo, tiene que haber un desarrollo paralelo en cuanto a aditivos para plásticos sostenibles y funcionales, en vista de una coexistencia amigable con el ambiente. Los aditivos tienen funciones cruciales en matrices poliméricas ya que proveen plastificación y lubricación, como protección en la retardación del fuego y de estabilización UV (King, Lelli y Solera, 2007). Es por ello, que estudios encaminados a la determinación del efecto de productos naturales como mejoradores de materiales es un tópico pertinente y de elevada relevancia práctica.

Además, las propiedades, la disponibilidad y la relativa facilidad para modificar químicamente los polifenoles (taninos y lignina), hacen que su uso sea atractivo como aditivos para plásticos (Nicollin *et al.*, 2013); considerando que en muchas ocasiones la modificación química en los polifenoles favorece su miscibilidad con las matrices poliméricas, lo cual trae consigo un buen desempeño mecánico del material compuesto (García *et al.*, 2017).

III. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS:

III. 1.-Hipótesis: Los polifenoles (taninos condensados y lignina) de *Pinus radiata* (D. Don) y sus derivados modificados con anhídrido maleico actúan como estabilizadores al ser utilizados como aditivos en polímeros comerciales (PE, PS y PLA) sometidos a radiación UV.

III. 2.- Objetivos Generales:

- Evaluar el efecto protector de taninos condensados, lignina y sus modificaciones químicas frente a la radiación UV, al ser incorporados como aditivos funcionales en tres polímeros comerciales.

III. 3.- Objetivos Específicos:

- Evaluar el efecto del tipo de polifenol (T, TM, L y LM), el contenido de aditivo en el plástico (0; 1; 2,5; 5%) y el tiempo de exposición UV (0, 12, 24, 48 horas), en la composición de grupos funcionales de tres polímeros comerciales.
- Evaluar el efecto del tipo de polifenol, el contenido de aditivo en el plástico y el tiempo de exposición UV en la resistencia térmica de tres polímeros comerciales.

IV. MATERIALES Y METODOLOGÍA

El experimento se desarrolló en la Facultad de Ciencias de la Universidad Católica de la Santísima Concepción (UCSC). La evaluación de las variables de respuesta se desarrolló en la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), perteneciente a la Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

IV. 1.- Materiales:

ADITIVOS:

Tanino (Poli-flavonoides) (T): Se utilizó la fracción mayoritaria de poliflavonoides que están presentes en la corteza de Pino radiata (*Pinus radiata*), los cuales no son solubles en agua. La extracción se realizó en condiciones de planta piloto en UDT, utilizando metanol:agua en una proporción de 1:20 a 120 °C, durante 120 minutos. Los poliflavonoides de pino están compuestos por una polidispersidad amplia de oligómeros basados en catequina de peso molecular medio, principalmente unidos por enlace 4 → 8 unidos. Las principales características técnicas se describen en la siguiente tabla N°1.

Tabla N°1: Tabla resumen con las principales características del tanino

Polidispersidad Amplia (D)	1,5-2,8
Grado de Polimerización	2,8
Contenido de Humedad	7-18% en peso
Color	Marrón Oscuro
pH (H2O)	4,5
Temperatura de transición vítrea (Tg)	125°C
Temperatura de descomposición (Td)	220°C
Proporción de grupos hidroxilo determinada por 1H-RMN	-OH total / C15 (unidad monomérica): 4,6 ± 0,1; -alifático: 1,2 ± 0,1, -OH aromático: 3,4 ± 0,2

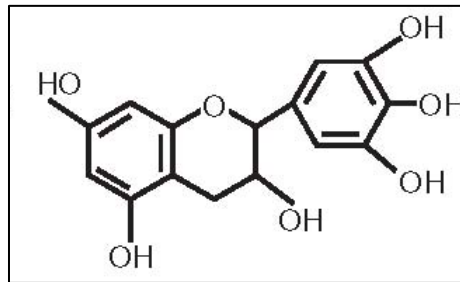


Fig. N°1: Estructura química de un monómero perteneciente a la fracción polifenólica mayoritaria (Fuente: Peña, 2007).

Lignina (L): Se utilizó lignina de *P. radiata*, extraída mediante el proceso Acetosolv con ácido acético/H₂O (87-13, v/v) a 160 °C en condiciones de planta piloto. El aislamiento se realizó a partir del licor negro, en el cual se indujo la precipitación de la lignina y la solubilización de la hemicelulosa. Las muestras de lignina de la planta piloto se lavaron exhaustivamente con agua destilada para eliminar las huellas de ácido, se secaron al horno y se almacenaron en un congelador (5 ° C) antes de su uso. Esta lignina fue caracterizada previamente por García *et al.* en 2016, información entregada mediante tabla N°2.

Tabla N°2: Tabla descriptiva de las principales características de la lignina.

Pesos moleculares promedio	800 y 1800 g/mol
Polidispersidad (D)	2-4
Temperatura de transición vítrea (T_g)	120 y 150 °C
Descomposición térmica (T_d) en un rango amplio de temperatura.	130-420 °C

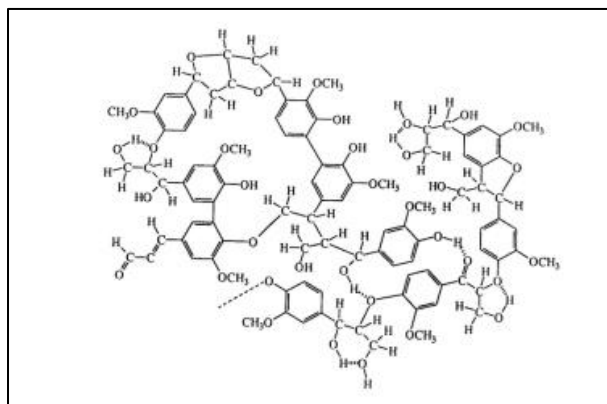


Fig. N°2: Estructura química de una fracción de Lignina (Fuente: Chávez-Sifontes y Domine 2013).

Tanino Modificado (TM) y Lignina Modificada (LM): Los polifenoles (taninos y lignina) se modificaron con anhídrido maleico (Sigma-Aldrich, Alemania), para mejorar la compatibilidad de los polifenoles en plásticos (no polares). La esterificación con anhídrido maleico en términos de condiciones de síntesis fueron descritas previamente por García *et al.* (2017)

Esta modificación permite la obtención de un derivado polifenólico con una α - β insaturación de ácido carboxílico en la cadena alifática introducida mediante esterificación.

POLIMEROS COMERCIALES

Ácido poliláctico (PLA): Se utilizó PLA parcialmente cristalino proveniente de IngeoTM (biopolímero 3251) suministrado por NatureWorks® LLC Co., Estados Unidos. Este termoplástico tiene un promedio de peso molecular M_w 90.000 – 150.000 g/mol, dispersidad (D): 1,6; temperatura de fusión (T_m) 170 °C, temperatura de transición vítrea (T_g) 61 °C y contenido de L-lactilo: 98%).

Poliestireno (PS) Se utilizó Styron 484, suministrado por Dow™ Chemical Co., Europe GmbH (Suiza). Densidad $1,05 \text{ gcm}^{-3}$, índice de flujo: 2.8 g10min^{-1} ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, $2,16 \text{ kg}$), expansión térmica: $9 \text{ }^\circ\text{C}$, T_m : $210\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ y T_g : $100\text{-}102 \text{ }^\circ\text{C}$.

Polietileno (PE): Se utilizó polietileno de baja densidad. Las propiedades de este tipo de polímero son las siguientes: densidad 0.921 gcm^{-3} , índice de flujo: 2.0 g10min^{-1} ($190 \text{ }^\circ\text{C}$, 2.16 kg), T_m : $110 \text{ }^\circ\text{C}$ y punto de ablandamiento $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.- Preparación de las blendas termoplásticas

- **Formulación de blendas**

Las mezclas basadas en PE, PLA y PS se prepararon a $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $170 \text{ }^\circ\text{C}$ y $240 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. El tiempo de mezcla (t_{mix}) en el reómetro de torque fue de 15 minutos, el cual se definió de acuerdo a hallazgos previos (García *et al.*, 2016).

- **Preparación de mezclas**

Los componentes sólidos (polímeros y polifenoles) se pretrataron mediante secado en estufa a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 72 hrs para eliminar la posible agua absorbida en la superficie de las partículas. Estos componentes secos se agregaron en un orden específico al reómetro (Bredember, Alemania). El polímero y los poliflavonoides se mezclaron durante 2 minutos en un mezclador y luego se cargaron en el reómetro (tiempo de mezcla, t_{mix} : 0). El PEG-400 se cargó después de la fusión del PLA (t_{mix} : 1,5 min). Para cada tratamiento se prepararon por separado tres mezclas (50 g).

- Procesamiento de mezcla en frío

Las mezclas se molieron en un molino eléctrico (IKA, Basic MF10, China) y 30 g se moldearon por compresión en una prensa LabTech LP20-B (Tailandia) (T: 175 °C, t: 5 min, p: 32 bar). Se usaron laminados de 100 mm² (espesor: 1,5 mm) para las pruebas.

IV. 3.- Equipamiento:

- **Cámara de envejecimiento UV**

Se utilizó una cámara de envejecimiento de 80 cm largo x 60 cm alto x 40 cm de ancho, con una batería de mercurio de 125W y una longitud de onda de la ampolla: > 240 nm < 380 nm (UV)), La cámara es propiedad del Laboratorio de Fotocatálisis de la Facultad de Ciencias, UCSC. La temperatura interna de la cámara fue de 22° y la humedad relativa de 67%.

- **FT-IR (modo- ATR):** Las muestras sólidas de polímeros se caracterizaron usando un equipo Bruker alfa T. Se midió la absorbancia de las muestras previamente pulverizadas entre 500 y 4000 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ con 60 exploraciones. Se obtuvo el espectro en transmitancia (%) vs número de onda (cm⁻¹).
- **Análisis Termogravimétrico (TGA):** El análisis se realizó mediante un equipo Pyris 1 TGA (TG 209 F3 Tarsus, Alemania) perteneciente al Laboratorio de Biomateriales, ubicado en la UDT de la UdeC, Concepción. Aproximadamente 6 ±2 mg de muestra se calentaron a 10 °Cmin⁻¹ hasta 600 °C bajo atmósfera de N₂ (flujo: 20 mLmin⁻¹).

IV. 4.- Procedimiento

- **FT-IR:** Mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se caracterizaron los grupos funcionales. El equipo está preparado para coleccionar 60 espectros por segundo a una resolución de 16 cm^{-1} y puede trabajar en modo de transmisión o de reflectancia total atenuada (ATR) con control térmico entre 25 °C y 200 °C (UPC, 2008).
- **Análisis Termogravimétrico:** Se determinó la temperatura de degradación de los polímeros de prueba al 5% y 10% de pérdida de masa (T5% y T10%, respectivamente), a partir del termograma (% de pérdida vs temperatura). La temperatura de descomposición (Td) se calculó utilizando la curva de primera derivada para determinar la temperatura de máxima velocidad de descomposición. Las T% se utilizaron como estrategia para dimensionar la estabilidad térmica durante las etapas iniciales de descomposición (García *et al.*, 2017).

IV. 5.- Metodología

IV. 5. 1. - Tratamientos

Se utilizaron 3 tipos de polímeros con 4 concentraciones (% en peso seco) de 4 tipos de polifenoles, dando un total de 168 casos, detallados en tabla 3 y 4.

Tabla 3: Polímeros utilizados en el estudio con las respectivas concentraciones de los aditivos a utilizar*.

<u>Polímeros (PMR)</u>	Concentración (peso seco, %) polifenol/polifenol modificado
1.-Polietileno (PE)	0%-1%-2,5%-5%
2.-Poliestireno (PS)	0%-1%-2,5%-5%
3.- Ácido Poliláctico (PLA)	0%-1%-2,5%-5%

*Polifenol: Tanino y Lignina

*Polifenol modificado: Tanino M. y Lignina M.

Tabla 4: Tratamientos, réplicas y diseño factorial.

<u>Tratamientos</u>	3 (PMR) x 4 (%)= 12 (T y TM) 3 (PMR) x 3 (%)= 9 (L y LM)
<u>Réplicas</u>	4 para c/ concentración de Tanino 4 para c/ concentración de Tanino Modificado 4 para c/concentración de Lignina 4 para c/concentración de Lignina Modificada
<u>Factorial</u>	3 (PMR) x 4 (%) x 4 réplicas= 48x2=96 casos 3(PMR) x 3 (%) x 4 réplicas= 36x2= 72 casos

PMR: Polímero, T: Tanino, L: Lignina, TM: Tanino Modificado, LM: Lignina Modificada.

IV.5.2.- Optimización del Experimento

Para la optimización del experimento se tomó una muestra de cada polímero que contuviera 5% de polifenol (con y sin modificación química) a estas se les estudió el

comportamiento que presentaron frente a la exposición a la radiación UV por un periodo de 72 hrs, mediante una técnica descriptiva preliminar utilizando FT-IR y la apariencia visual según García *et al.* (2016).

IV. 5.3.- Estudio del efecto protector del aditivo

A partir de los cambios detectados mediante la evaluación preliminar con FT-IR se establecieron periodos de tiempos que garantizaran poder estudiar los cambios sucesivos en las matrices poliméricas según las variaciones en comparación de los grupos funcionales.

IV. 5.4.- Implementación del Ensayo

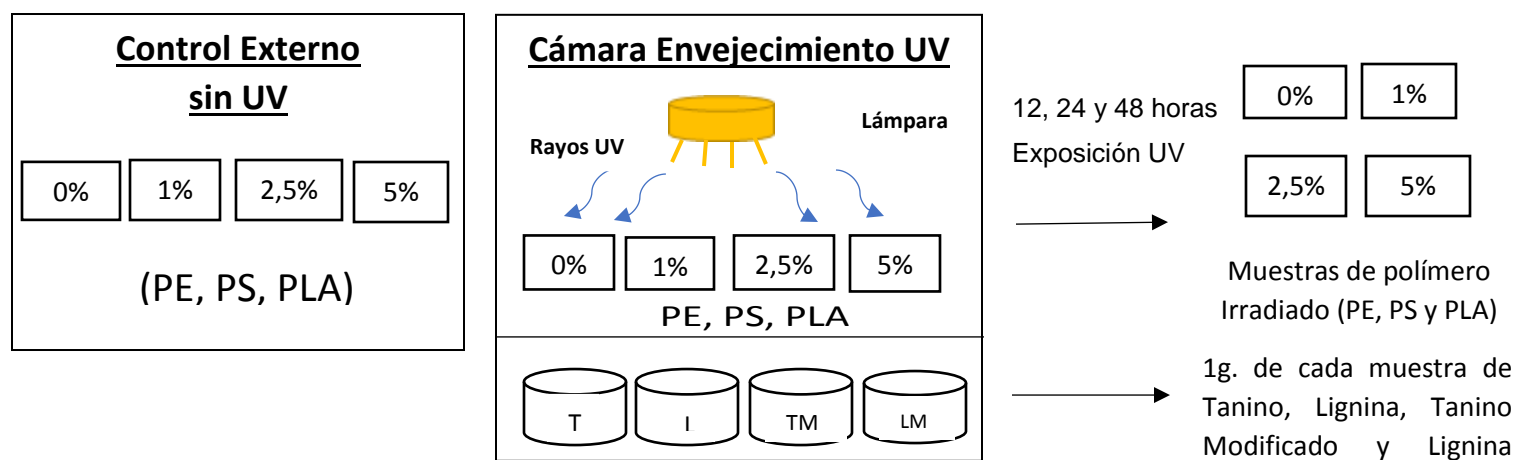


Fig. 3: Esquema del control externo y de la cámara de envejecimiento irradiando las diferentes muestras (Fuente: elaboración propia).

La experiencia práctica comenzó con la instalación de la lámpara UV, a ésta se le introdujo 14 placas del primer polímero (PLA), las cuales estuvieron expuestas a la radiación UV por un tiempo (t1) de 12 horas, pasado este tiempo fueron retiradas

de la lámpara, luego se colocaron 14 nuevas placas con las mismas concentraciones de polifenol, pero con una exposición al UV de 24 horas (t2), pasado este tiempo fueron retiradas, nuevamente se introdujeron 14 nuevas placas con iguales concentraciones de polifenol, pero a un tiempo (t3) de 48 horas, pasado este tiempo fueron retiradas de la lámpara y guardadas hasta el momento de su análisis.

Este mismo procedimiento se les realizó a los dos siguientes polímeros: polietileno y poliestireno, dando un total de 126 placas expuestas al UV con diferentes concentraciones del aditivo y a diferentes tiempos, además se trató 1 gramo de muestras de los diferentes aditivos en polvo hasta un tiempo de 48 horas en UV.

Paralelamente se consideró un control externo, dejando las placas sin exposición de la luz UV. Para esto se utilizaron las mismas concentraciones de polifenoles, dando un total de 42 placas utilizadas en este control. Cuando se terminó de exponer las placas a la luz UV, la superficie fue raspada manualmente con un escarpelo hasta una profundidad de 1mm. El material particulado fue guardado y rotulado en viales para su posterior caracterización.

IV. 5. 5.- Descripción de las variables de respuesta

A.- Análisis espectroscópico (FTIR)

La identificación de grupos funcionales nativos de los termoplásticos ensayados; así como aquellos grupos que aparecieron producto de la fotodegradación, se realizó mediante la consulta de grupos funcionales y la comparación con espectros en la literatura (UPC, 2008).

B.- Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se basó en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. La curva resultante de cambio de masa frente a la temperatura proporcionó información respecto a la estabilidad térmica y la composición de la muestra (Quiminet, 2007). Mediante la primera derivada de la curva de pérdida de peso se determinó con exactitud las etapas de degradación del polímero y su magnitud. A partir de estos datos se pudieron realizar análisis más complejos.

IV.5.6.- Particularidades de los análisis

Para los análisis de FT-IR y TGA se consideraron los tres tipos de polímeros con la mayor cantidad de muestras aditivadas posibles, frente a los diferentes tiempos de exposición UV. Para los análisis de FT-IR y TGA se seleccionaron solo láminas de 2,5% de los diferentes aditivos con el objetivo de determinar el efecto de esta carga específica.

V.- ANÁLISIS DE RESULTADOS

V.1- Optimización del Experimento

A partir de la optimización del experimento se determinó los tiempos con los cuales se realizó la experiencia, los que arrojaron que el tiempo donde se presentaban los primeros cambios visuales y variaciones en la composición de grupos funcionales fueron a las 48 horas, y a contar de este se establecieron tiempos inferiores de 12 y 24 horas, con el objetivo de estudiar los cambios de manera continua.

V. 2.- ANÁLISIS ESPECTROSCOPICO (FT-IR)

La incidencia de la radiación solar en el material provoca que los efectos de degradación sean más intensos en la superficie de éste, ya que es la zona de mayor exposición; en ocasiones se pierde este efecto, por este motivo se ha utilizado la técnica ATR. Esta permite analizar la superficie del material tal y como queda tras la exposición solar.

Por tanto, mediante esta técnica espectroscópica, se analizaron de manera exploratoria 113 muestras que incluyen los tres diferentes polímeros con la respectiva incorporación de los aditivos en estudio.

En este segmento de la investigación solo se tomaron 34 espectros con concentración de 2,5%, para su respectivo análisis, el orden de resultados es: polímero PE y PE + Aditivos (2,5%), luego PS y PS + Aditivos (2,5%), y por último PLA y PLA + Aditivos (2,5%), todos frente a los tiempos (0, 12, 24 y 48 horas) establecidos en este estudio.

Adicionalmente se analizó a las 48 horas los polifenoles en polvo como estrategia para inferir degradación o no del polifenol dentro de la blenda.

Se constató que el polifenol no sufría degradación ante los rayos UV en el tiempo de prueba. Por lo que el análisis y discusión de los resultados se hicieron sobre la base de atribuir las diferencias de grupos funcionales directamente a los polímeros.

V.2.1.- Espectros Aditivos estudiados tanto lignina como tanino, sin exposición UV.

La figura 4 y 5, describe el espectro FT-IR que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales de los polifenoles utilizados como aditivos en el marco de la investigación.

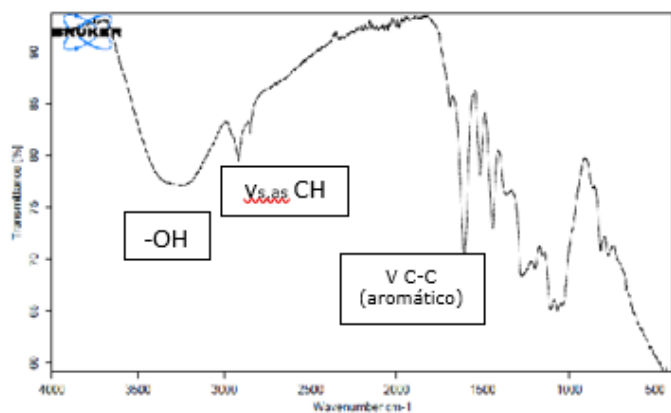


Fig. 4: Espectro del polifenol de corteza de pino (Tanino).

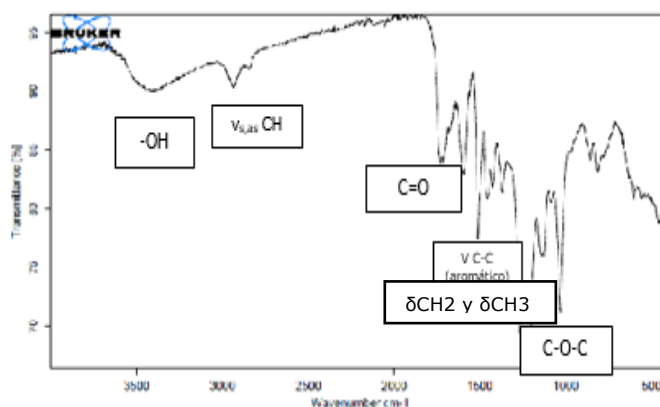


Fig. 5: Espectro del polifenol de corteza de pino (Lignina).

Mediante consulta de bibliografía se identificaron los grupos funcionales de acuerdo a los picos encontrados en los espectros, tanto de tanino como de lignina sin exposición.

En la figura 4, correspondiente a tanino, se muestran bandas intensas entre 3406 y 3224 cm^{-1} , fuertes y anchas, características de los grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), otras

señales a 1614 cm^{-1} y 1615 cm^{-1} los cuales son producto del alargamiento de los dobles enlaces carbono-carbono (C-C) de las estructuras aromáticas presentes en este tipo de metabolito (Pavía *et al.*, 2009).

En la figura 5, en el espectro de lignina, las señales ubicadas entre $3440\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$ son vibraciones de tipo νOH , a los 2880 cm^{-1} (simétrica) y 2689 cm^{-1} (asimétrica) con vibraciones de tipo νCH , a los 1727 a 1690 cm^{-1} se encuentra el grupo $\nu\text{C}=\text{O}$, en 1690 a 1610 cm^{-1} vibraciones de tipo $\nu\text{C-C}$ (aromático), a los 1458 cm^{-1} grupos δCH_2 , a los $1425\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ δCH_3 y a los 1240 cm^{-1} vibraciones de tipo $\nu\text{C-O-C}$ (Infante *et al.*, 2007).

En general, se puede observar bajo contenido de grupos en estado avanzados de oxidación en el caso del tanino; mientras que la lignina muestra señales de carbonilos asociados a grupos de ácidos carboxílicos aparentemente relacionados al proceso de aislamiento industrial.

V.2.2- Espectro FT-IR del Polietileno, así como sus correspondientes asignaciones de los grupos funcionales.

La Figura N° 6, describe el espectro FT-IR que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales del polietileno utilizados como plástico comercial en el marco de la investigación.

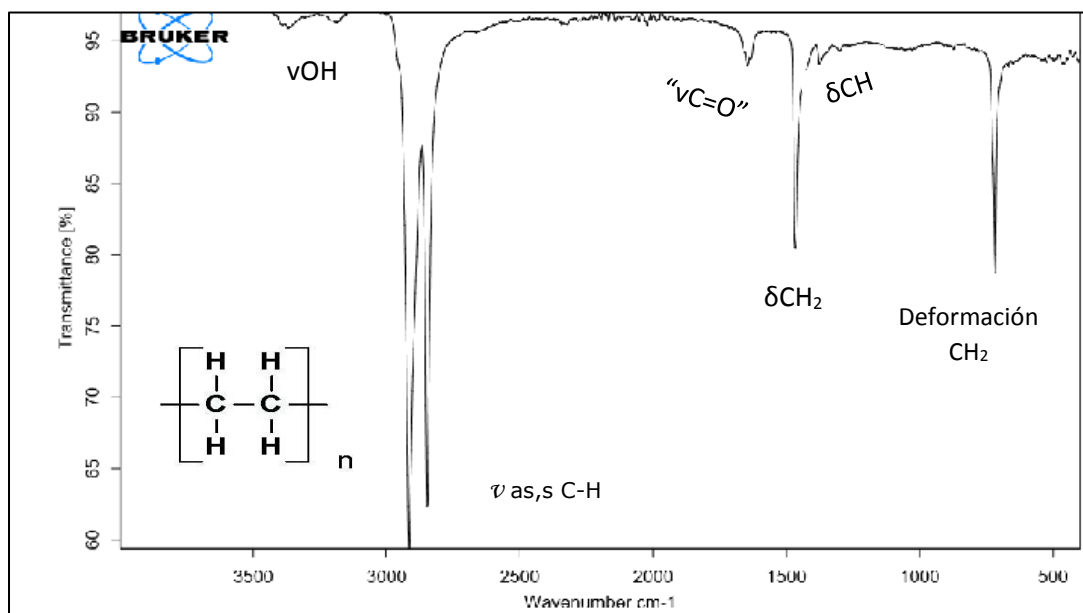


Fig. 6- Espectro FT-IR del Polietileno, así como sus correspondientes asignaciones de los grupos funcionales cuando no está expuesto a la radiación UV.

Según datos encontrados en bibliografía se identificó cada grupo funcional. El primer dominio espectral entre 3200-3400 cm⁻¹ es característica de grupos νOH (hidroxilo) lo que pone en relieve la presencia de humedad en la muestra o en el tubo del equipo de medición (Predoi-Cross, 1998; McDonough *et al.*, 2005), el segundo grupo funcional detectado, se observa en los 2915 cm⁻¹ (asimétrica) y 2848 cm⁻¹ (simétrica) que corresponde al estiramiento ν(s,as) C-H (Rojas *et al.*, 2003), el tercer dominio espectral se observó entre 1550-1700 cm⁻¹, el cual revela unidad de

carbonilo (C=O) (Gonzales, 2008). Estos grupos químicos se producen, probablemente debido a una ligera oxidación producida por proceso de extrusión (acción de moldeado del plástico) u otra alternativa es que puede corresponder a burbujas de CO₂ (O=C=O) que estuvieron presentes en la estructura del polímero. El cuarto pico observado se encontró a los 1472 cm⁻¹ que corresponde al grupo δCH₂ (Uribe *et al.*, 2010), el quinto pico a los 1368 cm⁻¹ corresponde al grupo δCH₃ y por último el sexto pico a los 720 cm⁻¹ el que corresponde a la deformación del CH₂ (Rojas *et al.*, 2003).

El PE presenta enlaces C-C que normalmente se observan con un pico de absorbancia en un número de onda de la región entre 1000-1250cm⁻¹. Sin embargo, al analizar el espectro, se observa que no hay presencia de tales vibraciones. Esto se deriva tanto de la simetría de la cadena polimérica del polietileno, que induce a la simetría de las vibraciones CH, en cuanto a la pequeña masa de los grupos laterales que no puede producir por inercia el movimiento del carbono. Por lo tanto, la conexión de C-C sólo se observa en polímeros que presentan una asimetría de la cadena, como en el caso de polipropileno y poliestireno, o que tienen una estructura simétrica, pero con grupos pesados (Bower y Maddams, 1989; Stuart, 2004). En general, el polímero de prueba mostró una elevada pureza y mínima presencia de sustancias contaminantes.

V.2.2.a- - Espectros de las diferentes muestras de PE sin aditivo y PE + T 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°7, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PE con y sin aditivo de tanino, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

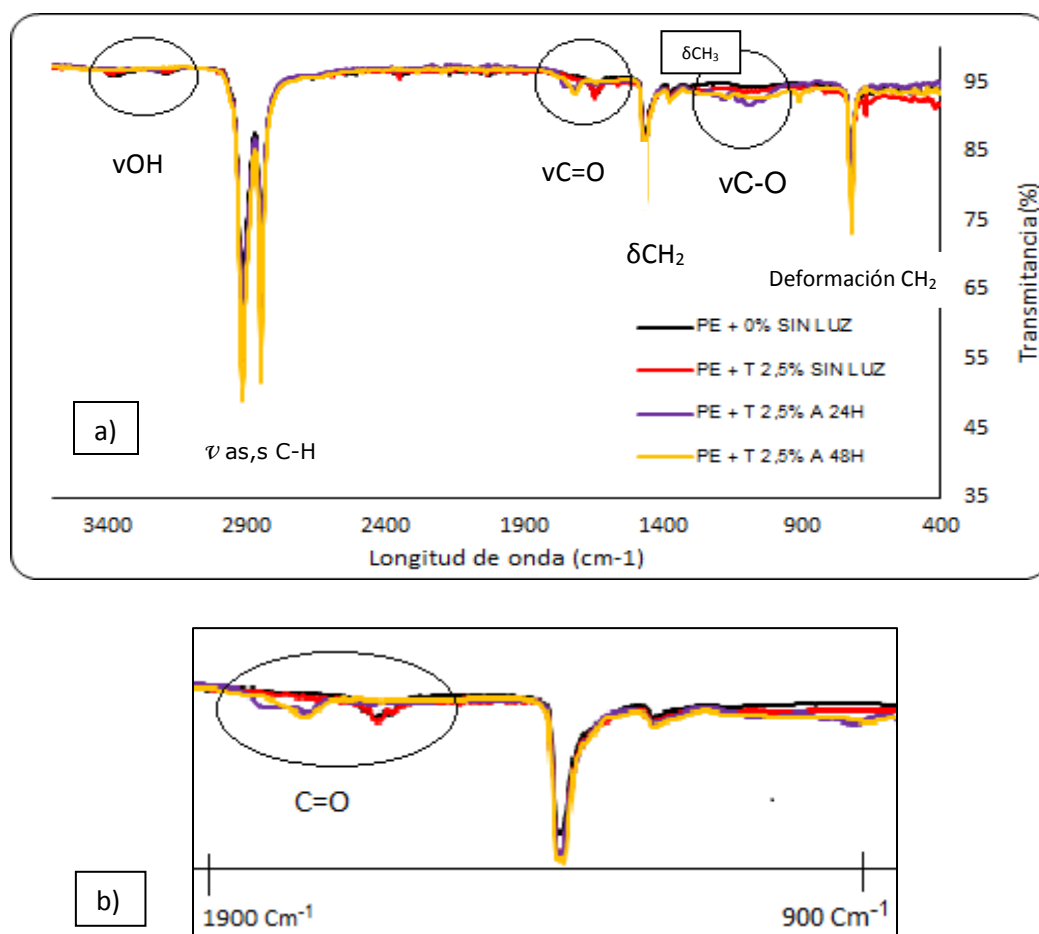


Figura N°7: a) Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + T 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.2.b- Espectros de las diferentes muestras de PE sin aditivo y PE+ TM 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N° 8, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PE con y sin aditivo de tanino modificado, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV

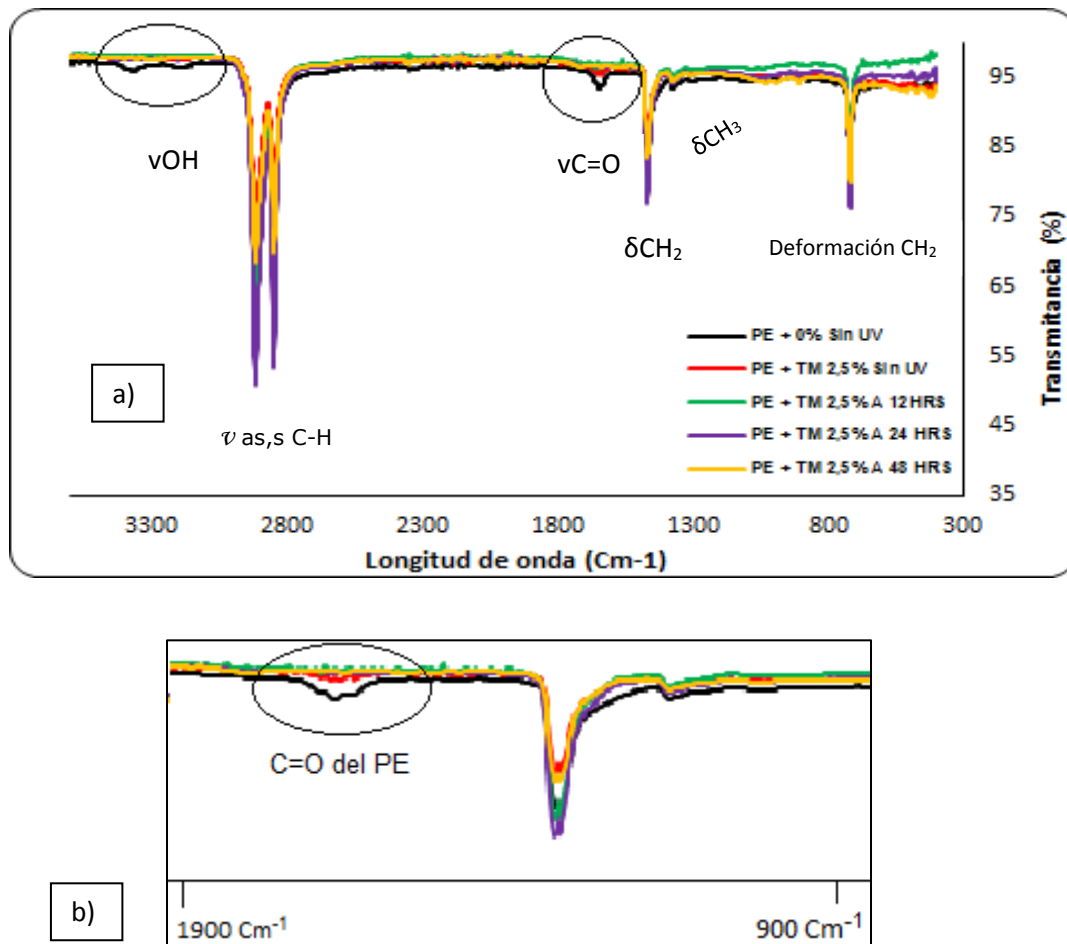


Figura N°8: a) Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + TM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

.V.2.2.c- Espectros de las diferentes muestras de PE sin aditivo y PE+ L 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N° 9, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PE con y sin aditivo de lignina, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

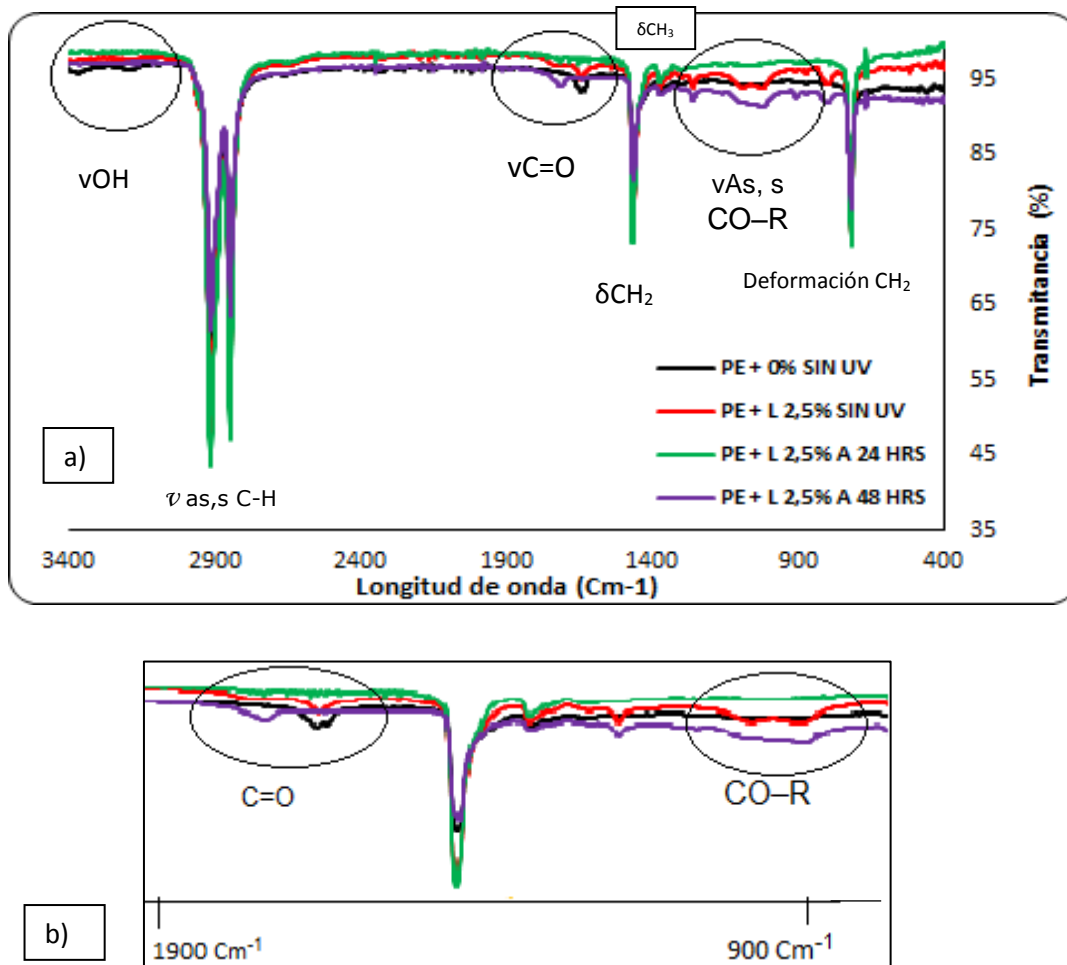


Figura N°9: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + L 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.2.d- Espectros de las diferentes muestras de PE sin aditivo y PE + LM 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°10, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PE con y sin aditivo de lignina modificada, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

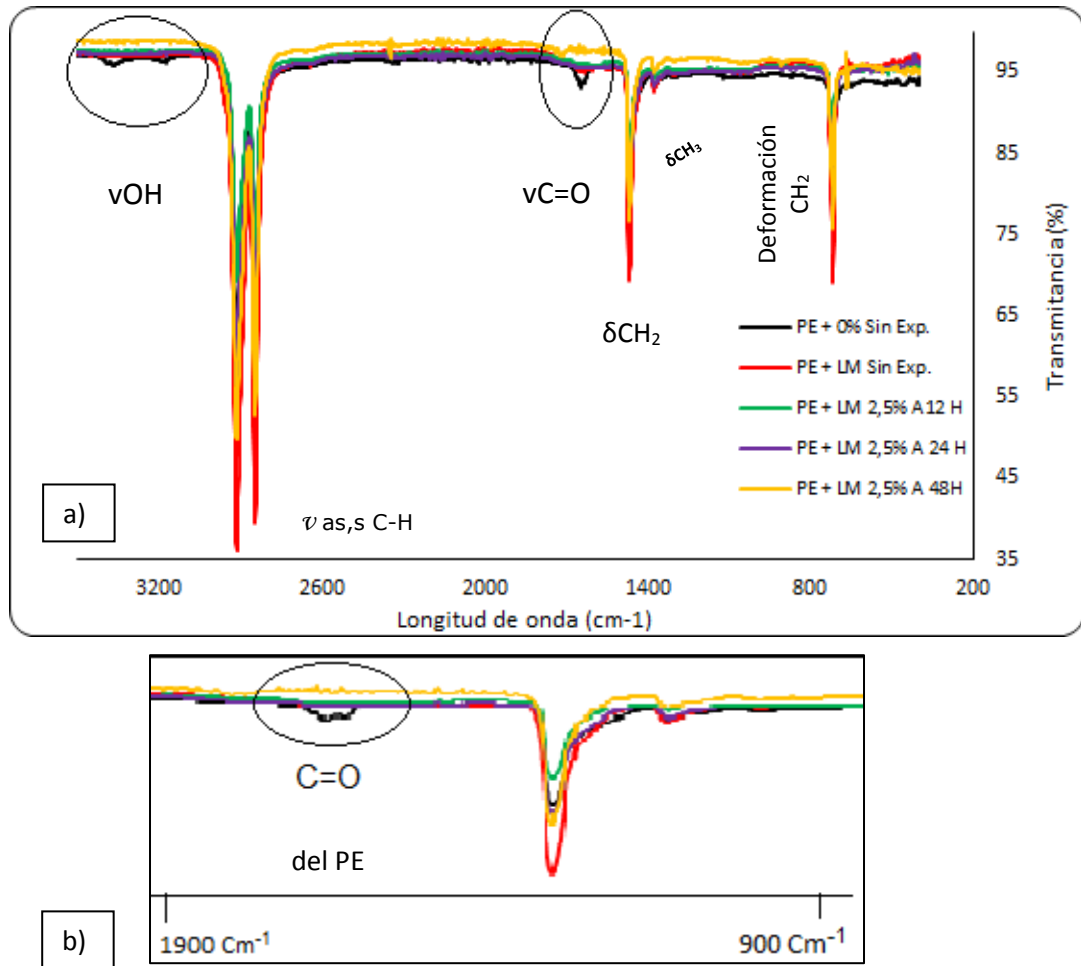


Figura N°10: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PE sin aditivo, frente al tratamiento PE + LM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹, principales grupos de degradación.

Al observar los espectros correspondientes a las figuras 7, 8, 9, 10 aparentemente las placas poliméricas sometidas al UV, sufren ligeros cambios en la composición de grupos funcionales, los que están denotados con un círculo.

En primera instancia, cuando las placas fueron sometidas al UV desaparecen las bandas características del grupo OH (hidroxilo) que se observaron en espectro original del PE, lo que indicaría que ya no existe la presencia de humedad producto a la evaporación por el aumento de la temperatura. Por otra parte, sólo con los tratamientos de tanino y lignina se encontraron los principales productos de degradación del PE los que son los grupos carbonilo (C=O); estos grupos funcionales se acumulan en la matriz polimérica, aunque resultaron de muy baja intensidad.

Adicionalmente, se ha monitoreado la degradación del polietileno tomando como índice de degradación la banda ubicada a los 1715 y 1740 cm^{-1} , la cual corresponde a la formación de grupos carbonilos con vibraciones de estiramiento (C=O) (Gonzales, 2008); en el caso de la figura 7 con aditivo tanino, se localizaron bandas alrededor de 1105 cm^{-1} atribuidas a la presencia de enlaces C-O del grupo fenol (Pavía *et al.*, 2009; Aguilar *et al.*, 2012) y en el caso de la figura 9 con aditivo lignina se localizaron bandas de 1240 y 1020 cm^{-1} , correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo éter (CH₃-CO-R), asociado también al aditivo; apreciables luego de la degradación del polímero original (Cadena *et al.*, 2000), estos aditivos no fueron aparentemente efectivos ante la radiación UV, donde los otros tratamientos con aditivos de tanino modificado y lignina modificada fueron efectivos.

Es de esperar que como el PE constituye entre un 99 y 95% en peso de las muestras, sus bandas son mucho más intensas y apreciables en los espectros que las bandas de los polifenoles, los cuales solo se apreciaron al proporcionarse o suscitarse la degradación del PE.

En sentido general, el análisis FT-IR permitió inferir variaciones marginales en la composición de grupos funcionales asociados a la fotodegradación del PE. De igual manera, el uso de aditivos polifenólicos pareciera no causar un efecto significativo en el comportamiento del polímero durante la exposición UV, según las evidencias espectroscópicas.

V.2.3.- Espectro FT-IR del Poliestireno, así como sus correspondientes asignaciones de los grupos funcionales.

La figura N° 11, describe el espectro FT-IR que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales del poliestireno utilizados como plástico comercial en el marco de la investigación.

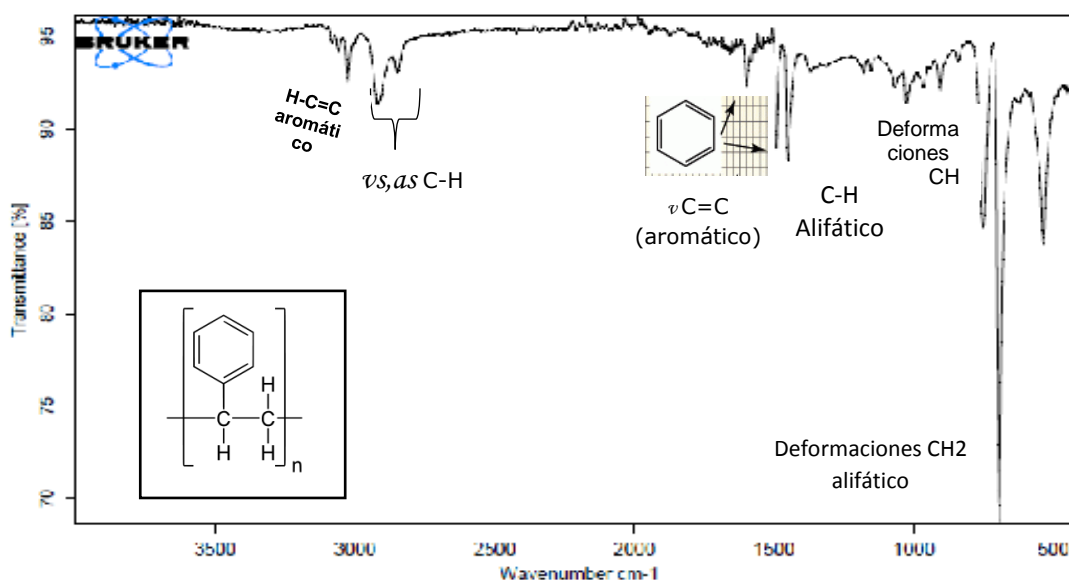


Fig. 11: Espectro FT-IR del Poliestireno, así como sus correspondientes asignaciones de los grupos funcionales cuando no fue sometido a radiación ultravioleta (UV).

Se identificó cada grupo funcional ubicado en cada pico que se observó en el espectro del PS. El primer grupo funcional detectado está en los 3020 cm⁻¹ el cual corresponde a C-H aromático; además, se encontró un segundo pico cercano a los 2960 cm⁻¹ correspondiente al grupo funcional ν(s,as) C-H, más adelante se observan dos picos, uno en los 1600 cm⁻¹ y el otro a 1637 cm⁻¹ ambos correspondiente al grupo funcional νC=C (aromático). Entre los 1381 cm⁻¹ se notan las deformaciones de CH alifático y por último a los 720 cm⁻¹ deformaciones CH₂ alifático (Valdés, 2000).

V.2.3.a- Espectros FT-IR de las diferentes muestras de PS sin aditivo y PS + T 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°12, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PS con y sin aditivo de tanino, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

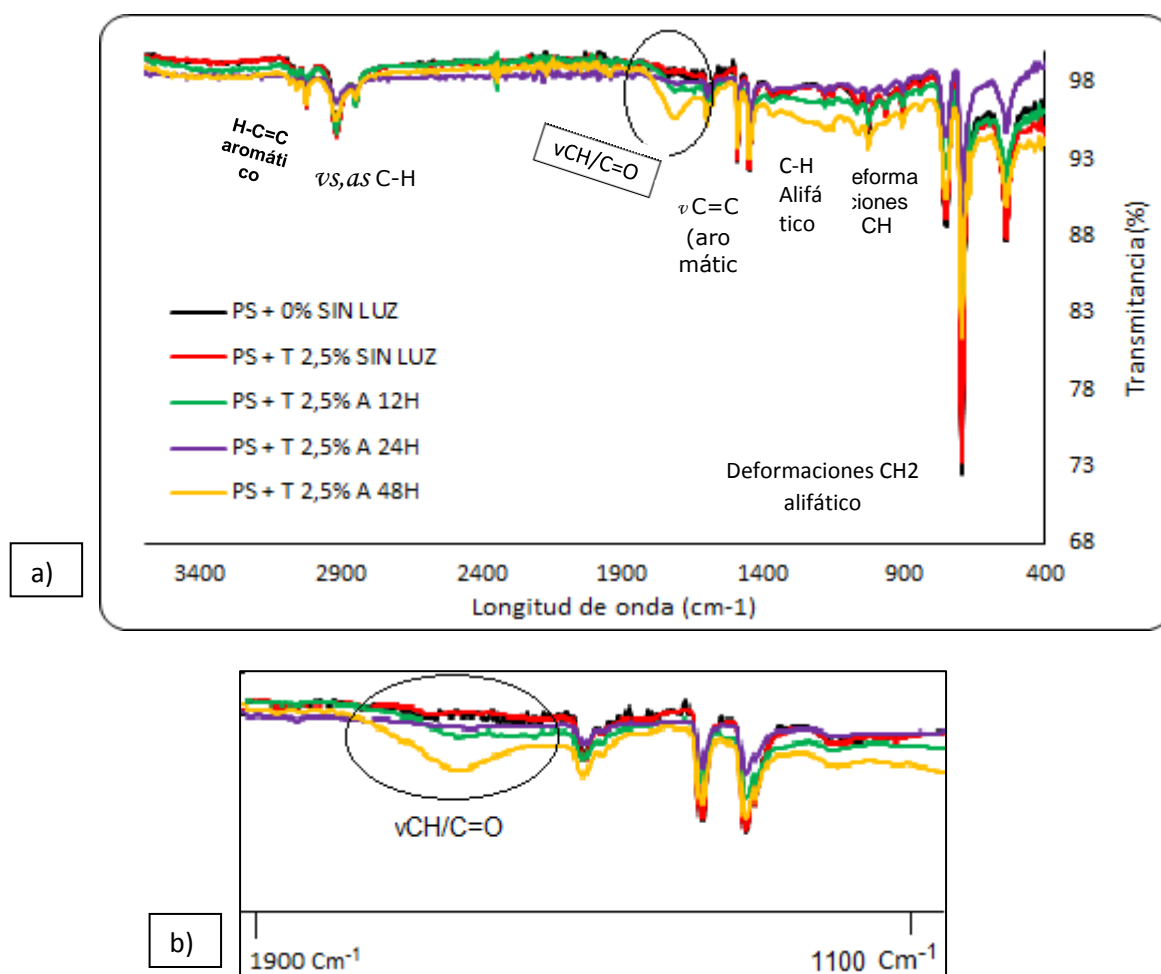


Figura N°12: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + T 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.3.b- Espectros de las diferentes muestras de PS sin aditivo y PS + TM 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°13, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PS con y sin aditivo de tanino modificado, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

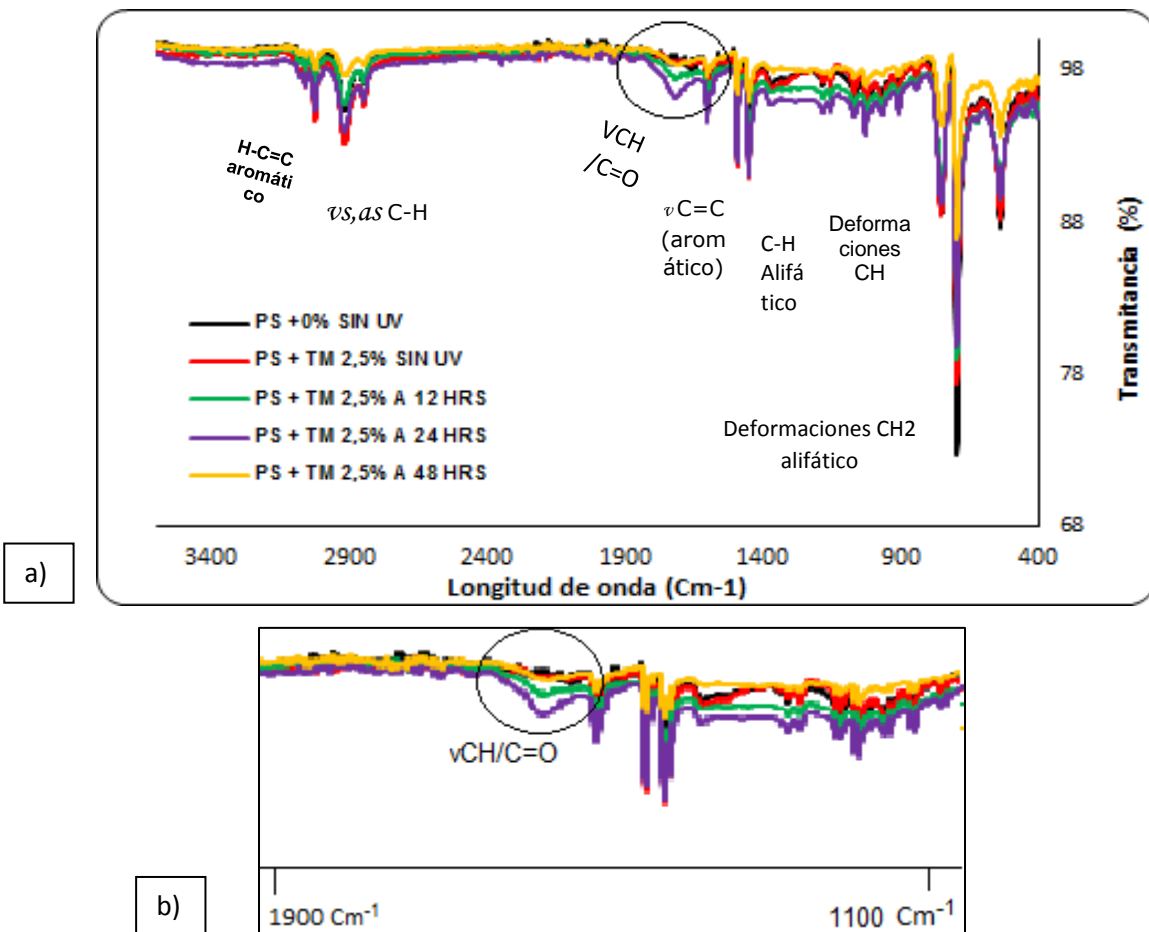


Figura N°13: a) Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + TM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.3.c- Espectros de las diferentes muestras de PS sin aditivo y PS + L 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°14, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PS con y sin aditivo de lignina, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

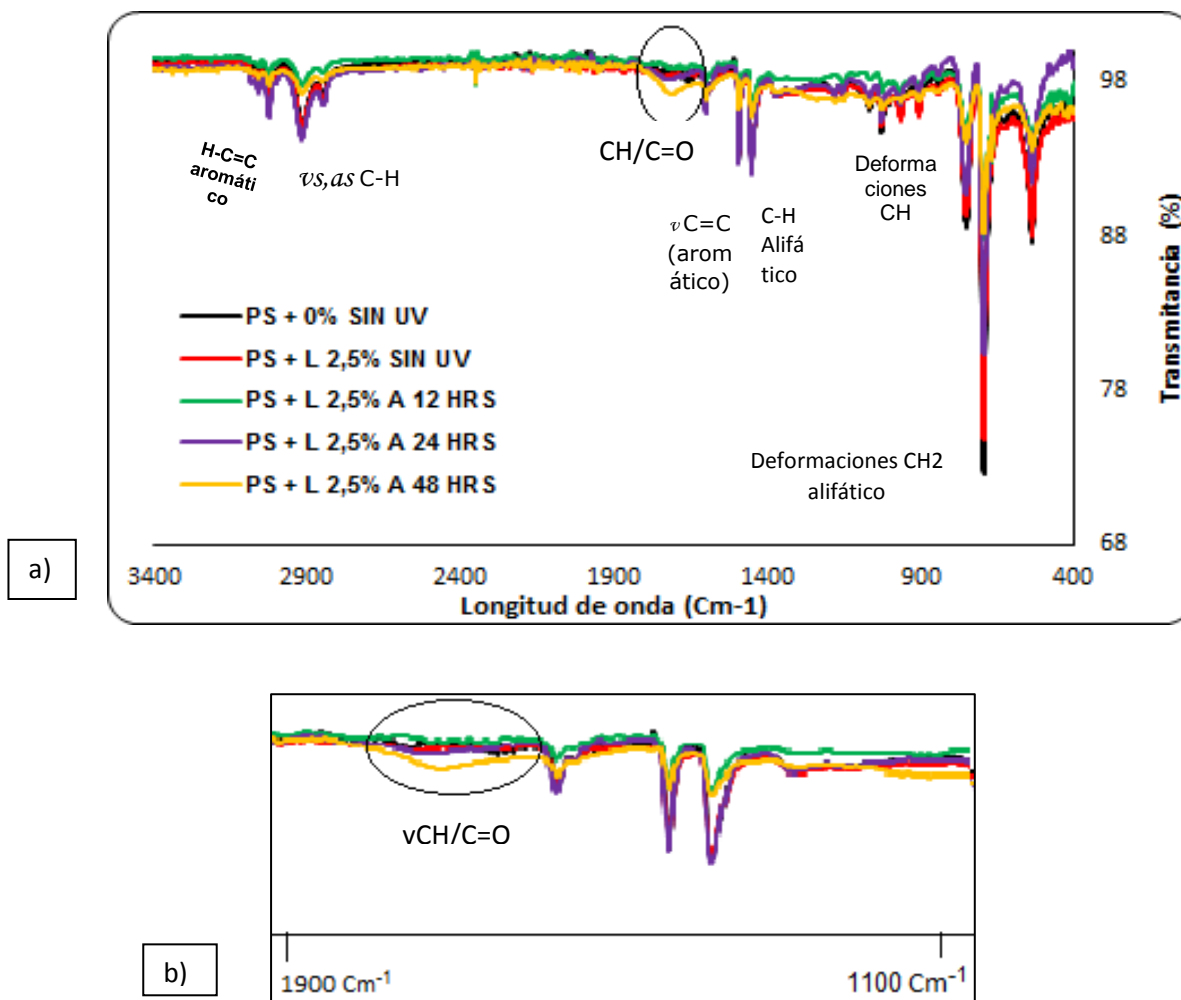


Figura N°14: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + L 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.3.d- Espectros de las diferentes muestras de PS sin aditivo y PS+ LM 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°15, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PS con y sin aditivo de lignina modificada, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

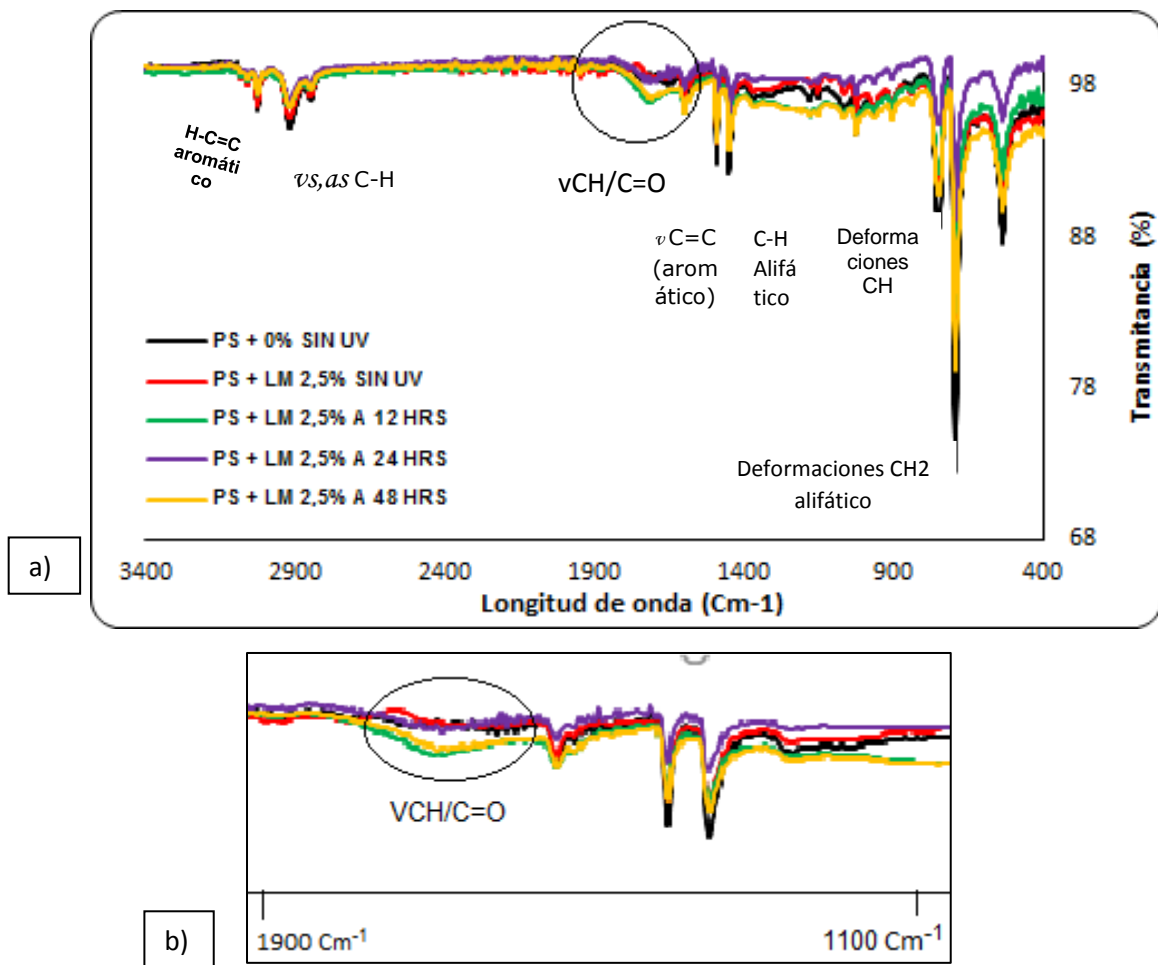


Figura N°15: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PS sin aditivo, frente al tratamiento PS + LM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 1900 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

Si comparamos los espectros de las diferentes muestras de PS sin aditivo y sin UV con las muestras de PS con aditivo y con UV, podemos apreciar ciertos cambios sustanciales, denotados mediante un círculo en los gráficos.

Con respecto al espectro del polímero sin aditivo y sin UV no se aprecian cambios significativos, pero sí con las muestras con aditivo expuestas a UV; donde se observan ligeras variaciones, asociadas a la aparición de una banda cercana a los 1650 cm^{-1} .

El PS presenta grupos cromóforos que son absorbentes de la radiación electromagnética, tal es el caso los dobles enlaces conjugados ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) que presenta el polímero. Estos grupos absorbentes pueden estar presentes en la estructura original del polímero, tal es el caso del anillo aromático del PS. La energía radiante absorbida por estos grupos es transferida a otro enlace de la estructura, por ejemplo, una unión C-H o una unión C=O, provocando su degradación y posterior ruptura (San Andrés *et al.*, 2010).

Como el PS constituye una porción mayoritaria en peso de las muestras, sus bandas son mucho más intensas y apreciables en los espectros que las bandas de los polifenoles. Posiblemente el grado de aditivo es demasiado bajo y aparentemente la espectroscopia de FT-IR (ATR) no permite describir en este caso diferencias sustanciales con tan baja carga de aditivo.

Sin embargo, en sentido general, se observan cambios en la composición del polímero sometidos a radiación UV. La mayor proporción de grupos carbonilos y el aumento de la intensidad de grupos C-H son indicativos de fotodegradación evidente.

V.2.4- Espectro FT-IR del ácido poliláctico, así como sus correspondientes asignaciones de los grupos funcionales.

La figura N° 16, describe el Espectro FT-IR que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales del Ácido Poliláctico, utilizados como plástico comercial en el marco de la investigación.

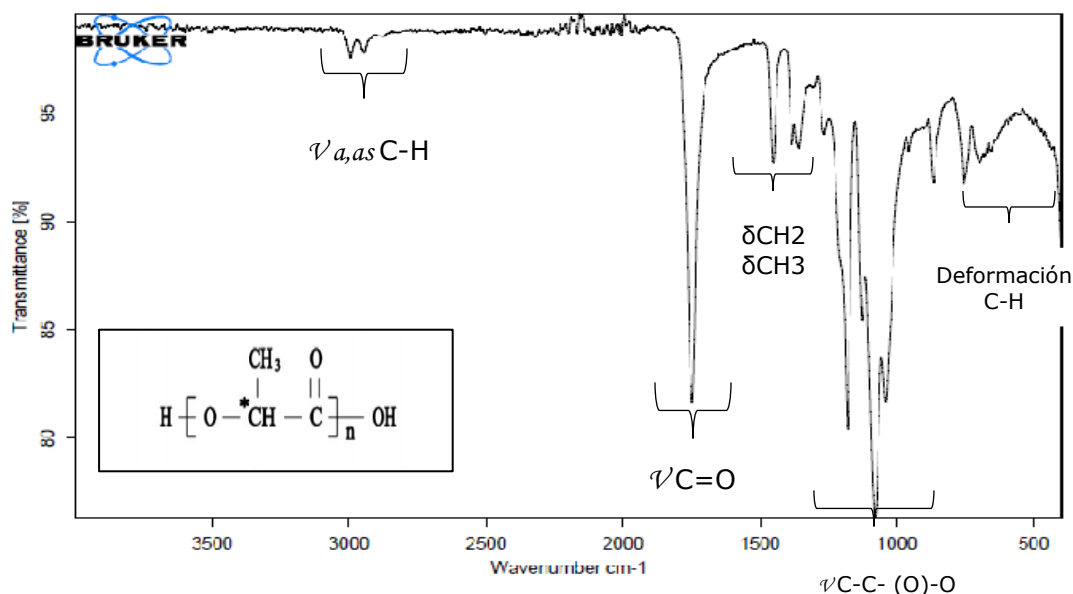


Fig. N°16: Espectro del Ácido Poliláctico obtenido a partir de los análisis espectroscópicos, los cuales presentan sus grupos funcionales con sus respectivas vibraciones, sin exposición ultravioleta (UV).

Según datos encontrados en bibliografía se identificó cada pico observado en el espectro del Ácido poliláctico (PLA). Los picos del primer segmento a 2997 cm^{-1} (simétrica) y 2947 cm^{-1} (anti simétrica) con vibración ν (a,as) C-H; un valor de 1755 cm^{-1} en el segundo pico corresponde a vibración ν C=O es una banda amplia. Señal a 1455 cm^{-1} se encuentra asociada a la vibración de tipo δCH_3 y 1386 cm^{-1} con vibración de tipo δCH_2 . En el cuarto segmentos de picos encontrados los valores de

las señales van desde los 1186 cm^{-1} a 1088 cm^{-1} el cual indicaría que presenta vibraciones de tipo ν C-O-C y por último se muestra en la figura el segmento que corresponden a la deformación del grupo metilo (CH_2) (Del Ángel *et al.*, 2008) (Mina *et al.*, 2013).

V.2.4.a- Espectros de las diferentes muestras de PLA sin aditivo y PLA+ T 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°17, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PLA con y sin aditivo de tanino, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

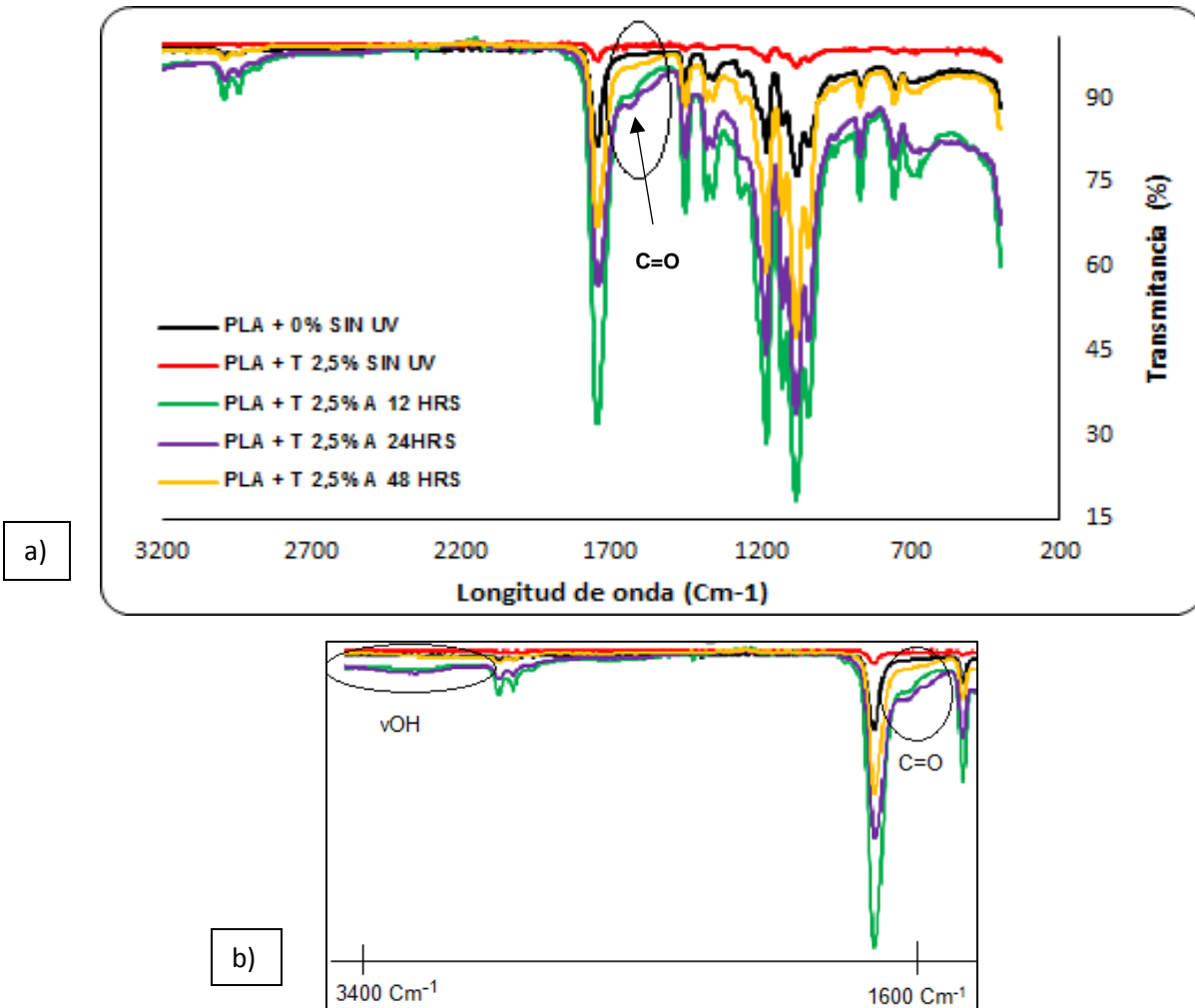


Figura N°17: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + T 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 3400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.4.b- Espectros de las diferentes muestras de PLA sin aditivo y PLA+ T M 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°18, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PLA con y sin aditivo de tanino modificado, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

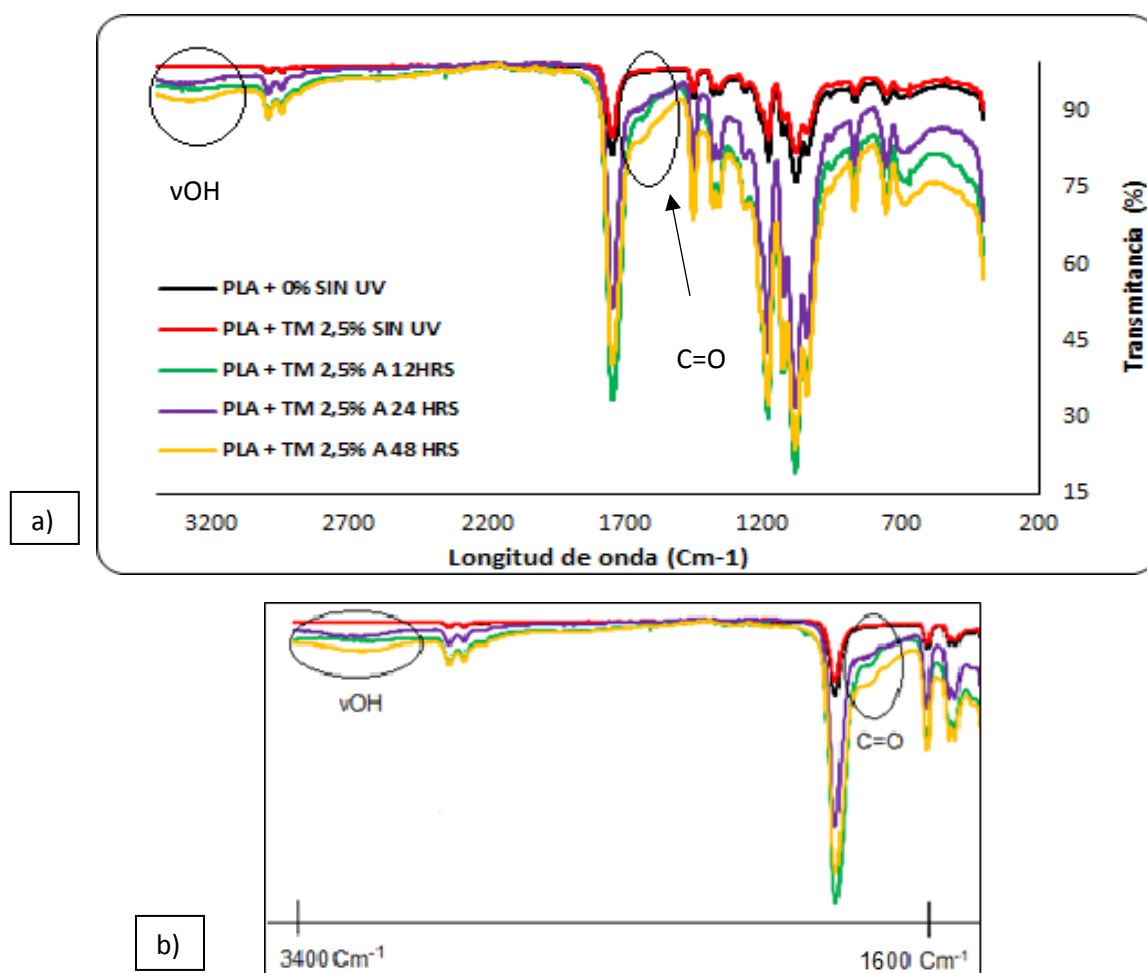


Figura N°18: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + TM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 3400 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.4.c- Espectros de las diferentes muestras de PLA sin aditivo y PLA+ L 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N°19, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PLA con y sin aditivo de lignina, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

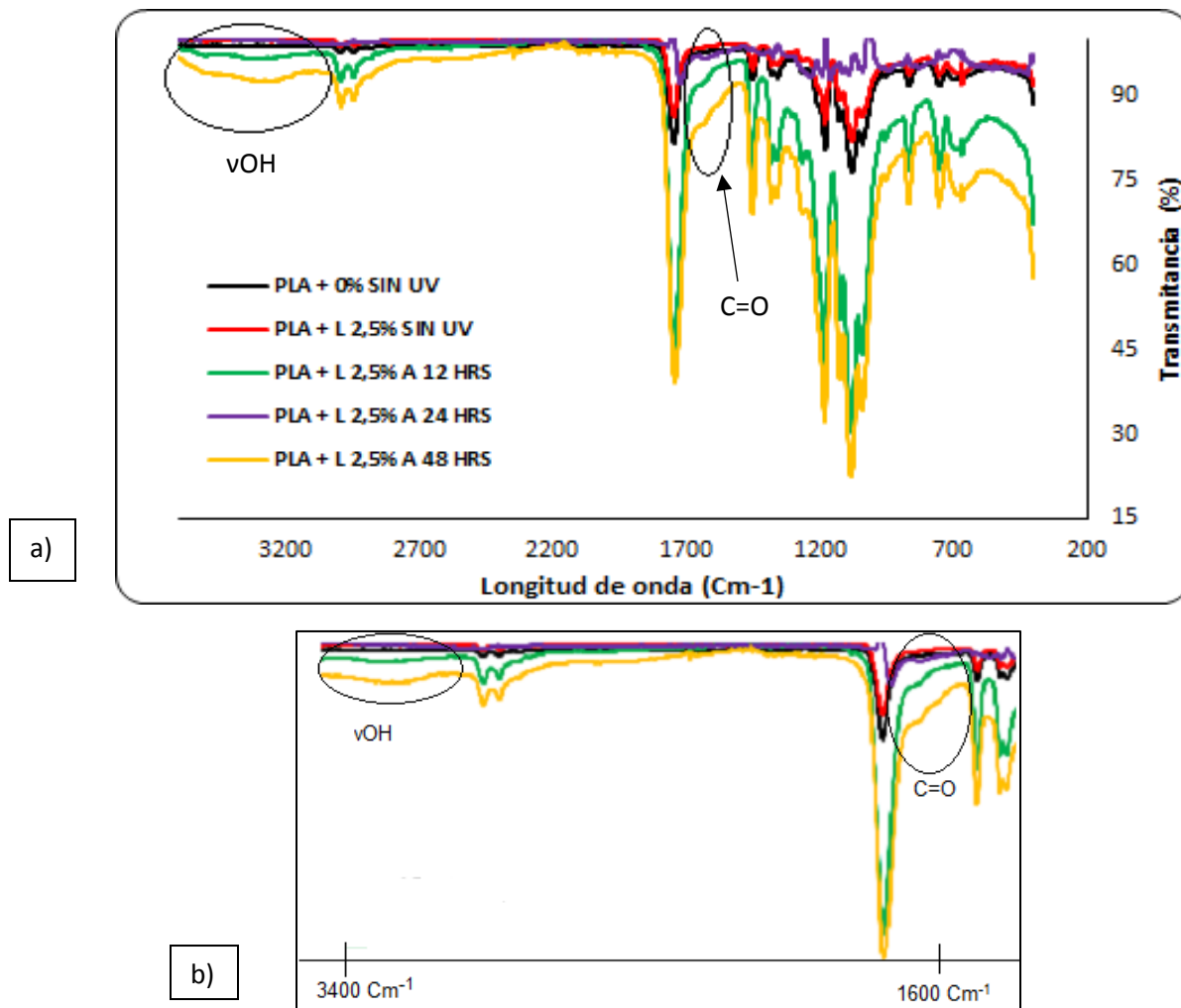


Figura N°19: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + L 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 3400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

V.2.4.d- Espectros de las diferentes muestras de PLA sin aditivo y PLA+ LM 2,5% después de los tiempos de exposición al UV.

En la figura N° 20, se describen de forma paralela los espectros FT-IR de las muestras de PLA con y sin aditivo de lignina modificada, que presentan las asignaciones de los principales grupos funcionales generados luego de la exposición UV.

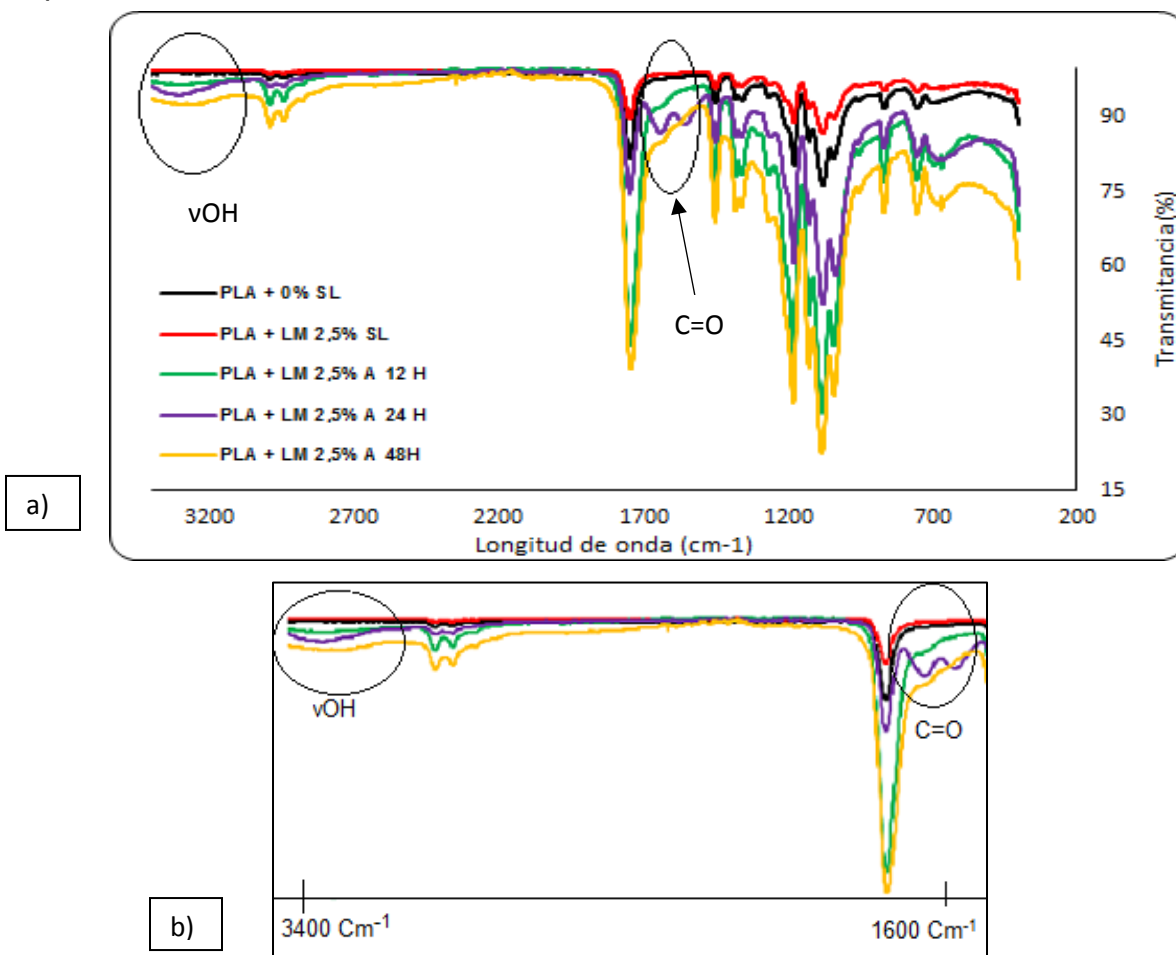


Figura N°20: Serie comparativa de espectros FT-IR, muestras correspondientes a PLA sin aditivo, frente al tratamiento PLA + LM 2,5% a las diferentes horas de exposición UV y b) zoom zona 3400 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} , principales grupos de degradación.

Si comparamos los espectros de las figuras 17-20, con respecto del polímero sin aditivo, se observan cambios significativos cercanos a los 1700 cm^{-1} , los que están denotados mediante un círculo dibujado sobre las figuras. Como ya se observó en el espectro del Ácido Poliláctico original, notamos la presencia de grupos carbonilo (C=O) diversos, cromóforos que favorecen el desarrollo de reacciones provocadas por la acción de la luz UV.

Se presume que las nuevas señales se generaron a partir de la división de grupos carbonilos (C=O) que presenta la estructura inicial del PLA, a medida que aumentó el tiempo de exposición, más se pronunciaron las nuevas bandas generadas por la división del carbonilo y por tanto una mayor descomposición del polímero (Rasselet *et al.*, 2014). Además, se aprecian nuevas bandas cercanas a los 3400 cm^{-1} correspondientes a la presencia de grupos OH (hidroxilo), otro indicio aparente de fotodegradación (Ghaffar *et al.*, 1975).

Se aprecia notablemente la fotodegradación del polímero; así como el efecto protector de los polifenoles en diferentes medidas, asociados a la concentración de aditivos y al tipo de polifenol.

El aumento de las intensidades y la multiplicidad de las bandas para las muestras de PLA irradiadas (C=O, C-O-O-C, -OH), se debe a la degradación del polímero causada por la radiación UV de los principales enlaces polares de la molécula.

En sentido general, vale la pena señalar que mediante FT-IR fue posible establecer un orden de fotodegradación aparente para los polímeros en estudio, independientemente del grado de protección del polifenol utilizado como aditivo.

El PE mostró las menores perturbaciones causadas por la exposición UV; mientras que el PS resultó parcialmente estable a la radiación; sin embargo, exhibió señales asociadas a degradación de grupos funcionales específicos.

Por su parte, el PLA, polímero natural biodegradable y de mayor polaridad, exhibió la mayor inestabilidad frente a la radiación.

En cuanto al efecto protector de los polifenoles aparentemente en el PS y el PLA, se observaron los mayores efectos positivos. Sin embargo, se requieren otras pruebas de caracterización para definir la magnitud del efecto estabilizador.

V. 3.- RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)

Los resultados obtenidos mediante esta técnica fueron analizados por medio de un termograma, el cual se ejemplifica en la siguiente figura N°21.

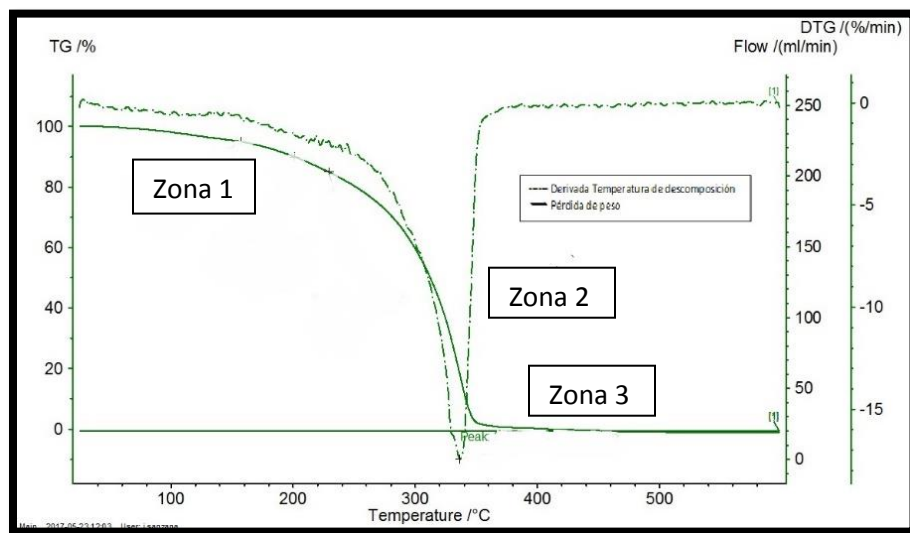


Fig. N°21: Termograma representativo de la pérdida de masa en función de la temperatura (línea continua). La línea discontinua representa la primera derivada (dp/dt).

La energía aportada por la radiación solar produce la rotura de cadenas, estas variaciones a nivel estructural se reflejan en cambios de comportamiento en el material. La técnica TGA permitió conocer información sobre la temperatura de degradación de los polímeros. Sin embargo, este análisis detecta cambios en el peso de las muestras y en ningún momento describe o sugiere reacciones en el material.

Dicha técnica cualitativa incluyó comparaciones de estabildades térmicas relativas, efecto de aditivos y estudios sobre cinéticas de degradación.

Los análisis de las gráficas presentan tres diferentes zonas termográficas que fueron analizadas en detalles. En la primera zona se observa una pérdida de masa del material, que corresponde a pérdidas de humedad y la volatilización de fracciones ligeras que se encuentran formando la estructura del material. La segunda zona corresponde a la degradación térmica o el rompimiento del entrecruzamiento de los enlaces. En la tercera zona se da la completa descomposición de las redes y ocurre la pirólisis del material, produciéndose residuos carbonosos a consecuencia de la reactividad remanente de grupos funcionales (Parada *et al.*, 2009).

V.3.1. - Análisis gráfico del Polietileno frente a los distintos tiempos de exposición a la radiación ultravioleta (12-24-48 horas) y un control externo sin irradiar (0 horas).

Como se aprecia en la figura 22, independientemente de las horas de exposición, el PE no exhibe diferencias apreciables en su patrón de descomposición térmica, lo cual se relaciona con la alta estabilidad que mostró ante la radiación UV.

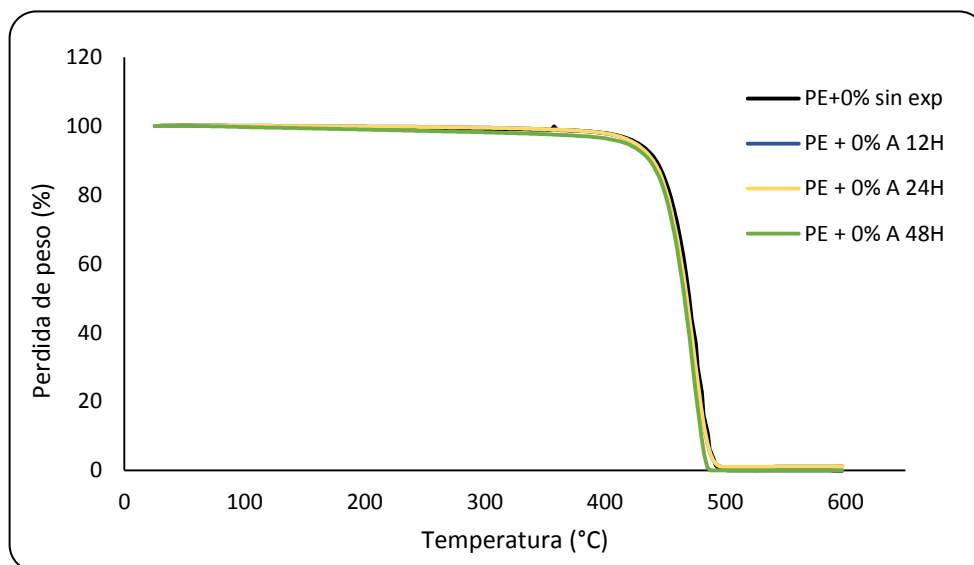


Figura N°22: Termograma que describe la pérdida de peso (%) vs temperatura de calentamiento (°C) del polietileno sometido a los distintos tiempos de exposición UV.

V.3.2.- Resultados muestras de polietileno sin aditivos vs los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 12 horas de UV.

Como se puede apreciar en la figura 23, la exposición de polietileno con los aditivos polifenólicos con y sin modificación química a las 12 horas UV no produjo variaciones sustanciales en los patrones de degradación.

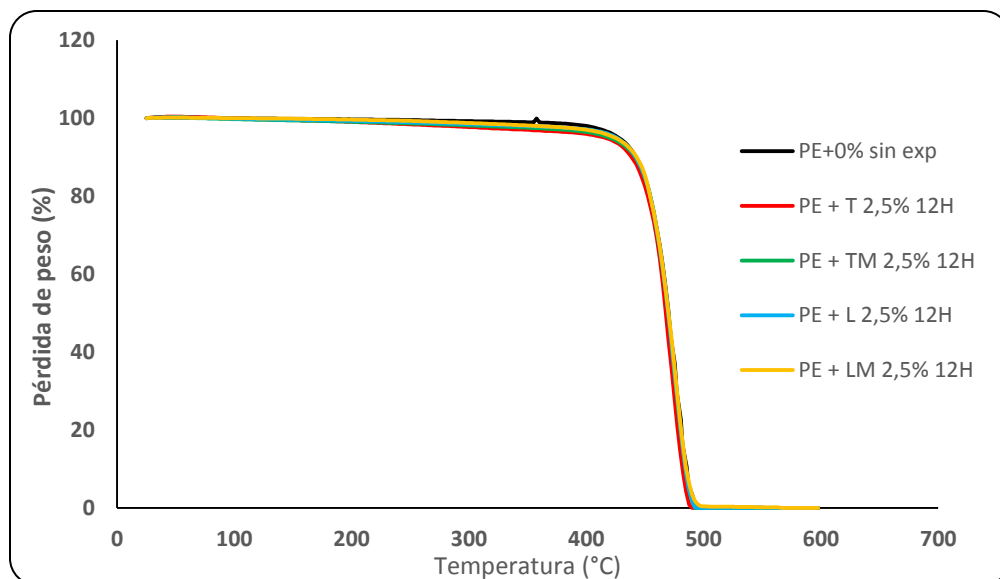


Figura N°23: Figura comparativa del polietileno sin aditivo frente a las distintas muestras de polietileno con aditivos polifenólicos (tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 12 horas de exposición UV.

V.3.3.- Resultados muestras de polietileno sin aditivos vs los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 24 horas de UV.

Por su parte, la exposición a 24 horas (figura 24) y a las 48 horas (figura 25) del PE aditivado no produce cambios materiales en los patrones de degradación.

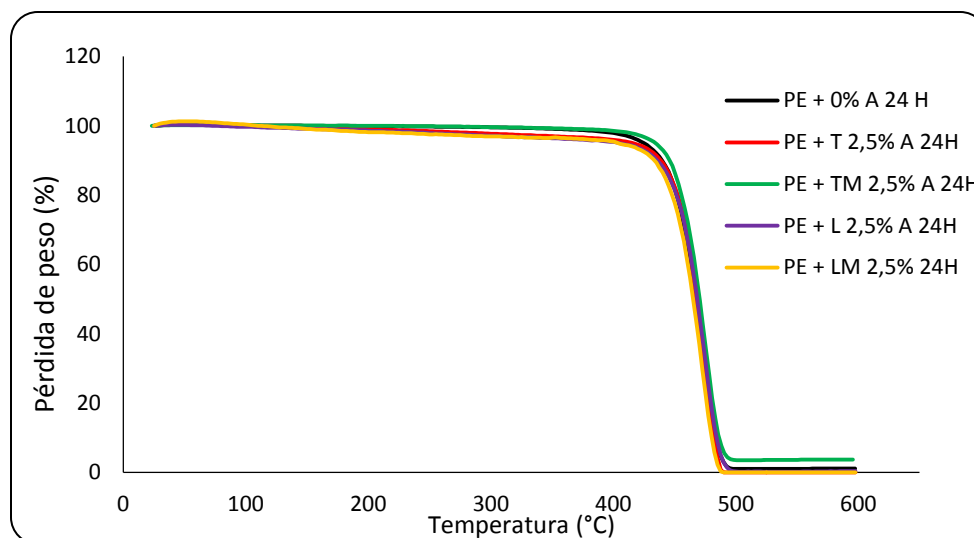


Figura N°24: Figura comparativa del polietileno sin aditivo frente a las distintas muestras de polietileno con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 24 horas de exposición UV.

V.3.4.- Resultados muestras de polietileno sin aditivos vs los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 48 horas de UV.

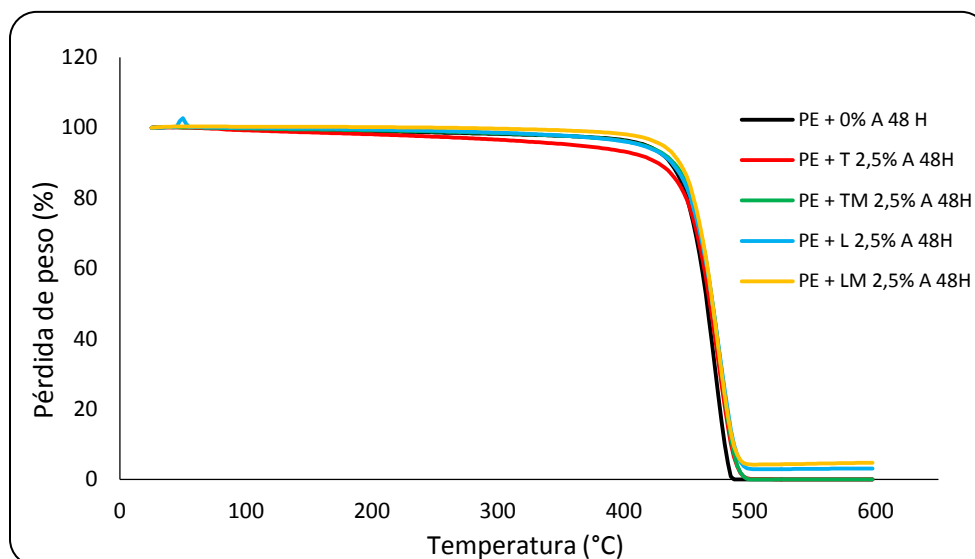


Figura N°25: Figura comparativa del polietileno sin aditivo frente a las distintas muestras de polietileno con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 48 horas de exposición UV.

El aparente comportamiento inerte del PE independientemente de la presencia del aditivo durante la exposición UV, coincide con la estructura químicamente estable de este polímero, ya que es carente de carbonos terciarios; los cuales son propensos a estabilizar radicales libres causantes de la fotodegradación de los polímeros (UNIOVI, 2012).

V.3.5.- Pérdida de 5 y 10 % de masa (PE) en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

Un análisis más detallado de las variaciones de las propiedades térmicas puede ser realizadas investigando el comportamiento de la temperatura a la cual los polímeros pierden cantidades definidas de masa, se define como T% (°C) (García *et al.*, 2016).

Este análisis permite detectar diferencias en el comportamiento térmico en un mayor nivel de detalle.

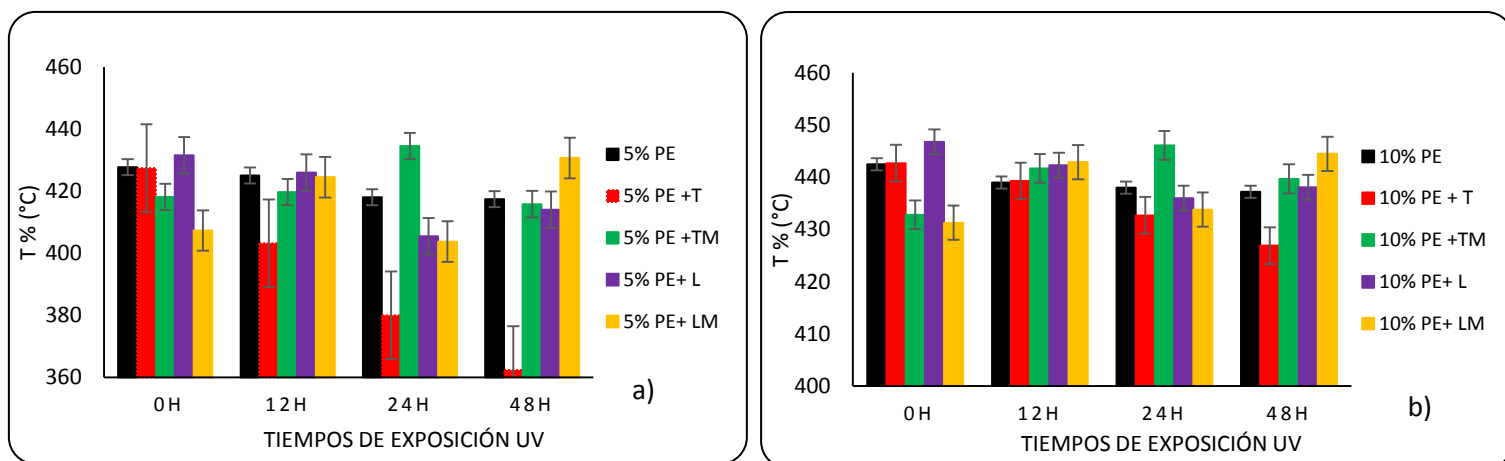


Figura N°26: Pérdidas de masa: 5 (a) y 10 (b) % correspondientes al polietileno, conjunto a los distintos tratamientos con aditivos frente a los tiempos de exposición UV.

La figura describe el comportamiento de la T5% y T10% en función de las horas de exposición UV de los polímeros a base de PE. El análisis de comportamiento de la T5% revela una degradación del PE aditivado con Tanino, en comparación con el resto de los tratamientos. Por su parte, el análisis de la T10% exhibe la misma tendencia, aunque la disminución de la temperatura a la pérdida de 10% del peso

para el caso de PE + T5% con el incremento de la exposición UV fue menos marcado.

En sentido general, los resultados describen que, aunque el PE fue un polímero resistente a la luz UV, el uso de polifenoles como aditivos es aparentemente provechoso en términos de protección. En este sentido, el uso de polifenoles modificados y lignina a bajas concentraciones, constituye una estrategia viable con el objetivo de mantener una elevada estabilidad térmica para este tipo de polímero.

V.3.6.- Análisis de la Temperatura de Descomposición de PE en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

Como forma de análisis complementario de los datos correspondientes al análisis térmico, el estudio de las temperaturas de descomposición (T_d), la cual se obtiene a partir de la primera derivada de la curva de pérdida de peso indica fotodegradación; la cual no pudo ser establecida mediante la simple inspección del termograma, pero que si fue avizorada mediante el análisis de T% (figura 27).

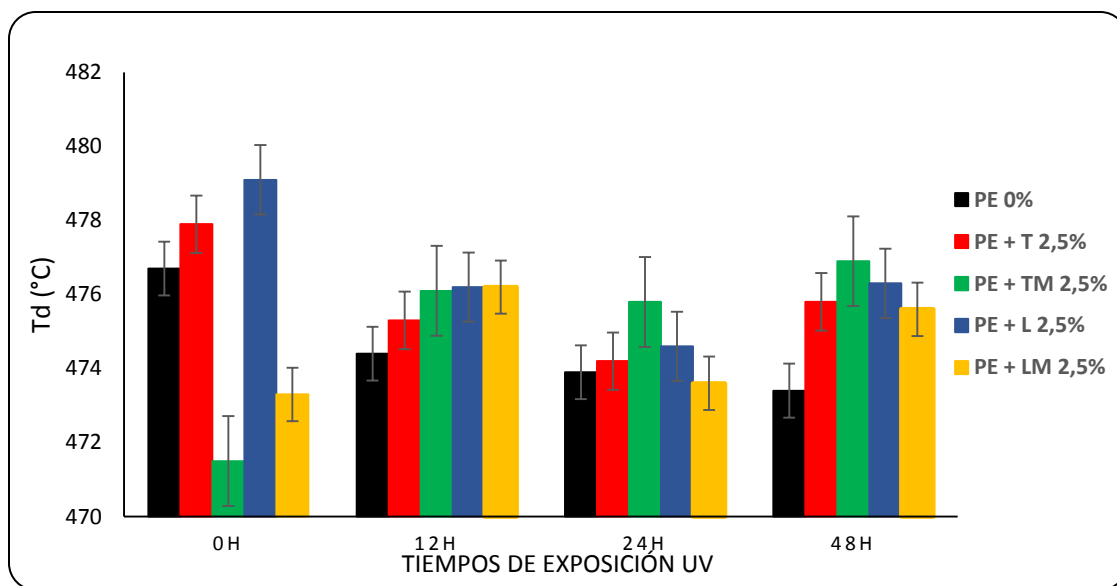


Figura N°27: Figura comparativa de la Temperatura de descomposición (T_d) del polietileno sin aditivo frente a las distintas muestras de poliestireno con aditivos polifenólicos 2,5% (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a los tiempos de exposición UV.

Mediante esta figura podemos inferir el punto exacto donde se produce la descomposición cuantitativa de los diferentes polímeros y sus tratamientos. Se observó que el PE se descompone a una temperatura cercana a los 477°C cuando

no es irradiado con UV, el valor de Td va disminuyendo al aumentar la exposición al UV, llegando a disminuir entre 3 a 4°C.

Se observó que la exposición UV afecta gradualmente la Td del PE sin aditivo. Sin embargo, cuando al polímero se le incorpora polifenoles la Td aumenta a valores similares a los obtenidos con el polímero sin radiación.

Este efecto protector de los polifenoles al PE fue particularmente marcado en el caso del uso de polifenoles modificados y lignina, los cuales aparentemente refuerzan el material de manera sustancial. Vale la pena señalar que aparentemente la radiación UV aumenta la resistencia térmica de las blendas cuando se utilizan polifenoles modificados.

Este comportamiento no ha sido documentado previamente y pudiera deberse a un efecto catalítico de la luz UV en el entrecruzamiento del polifenol con la matriz polimérica de PE. No obstante, requiere un mayor estudio para dilucidar este efecto benéfico.

En sentido general, se puede concluir que el PE exhibe una buena estabilidad frente a la irradiación UV. Sin embargo, la fotodegradación del polímero ocurre de manera discreta, aunque los polifenoles actúan como reforzantes de la resistencia térmica del polímero durante la exposición.

V.3.7. - Poliestireno frente a los distintos tiempos de exposición a la radiación UV y un control externo sin irradiar (0 hrs).

El PS sin aditivar mostró una degradación significativa al ser expuesto a la radiación UV. La cual era de esperar considerando que el PS es considerado un polímero altamente sensible a la radiación UV (figura 28).

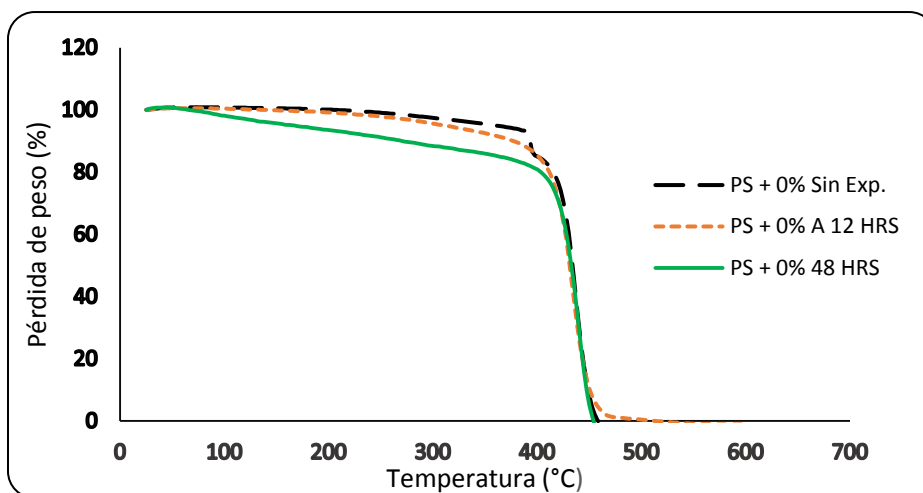


Figura N°28: Pérdida de peso (%) vs temperatura de calentamiento (°C) de muestras de poliestireno sometidas a los distintos tiempos de exposición UV.

V.3.8.- Poliestireno sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 12 Hrs de UV.

A las 12 horas de exposición UV no se observó variación significativa en los patrones de degradación térmica respecto al tipo de polifenol utilizado.

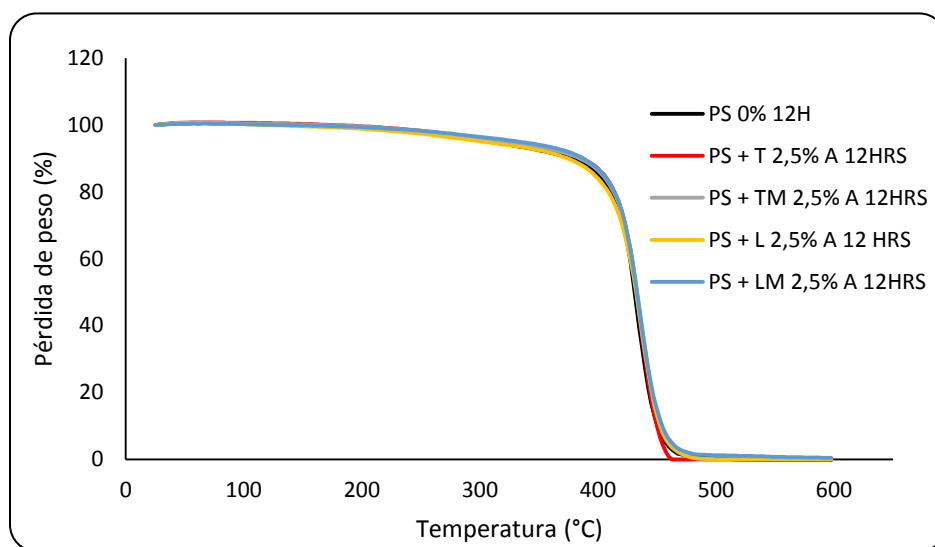


Figura N°29: Figura comparativa de poliestireno sin aditivo frente a las distintas muestras de poliestireno con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 12 horas de exposición UV.

V.3.9.- Poliestireno sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 24 Hrs de UV.

A las 24 horas de exposición se observan diferencias en el comportamiento térmico en función del tipo de polifenol (figura 30). Lo cual es indicativo de fotodegradación como ya fue descrito mediante FT-IR.

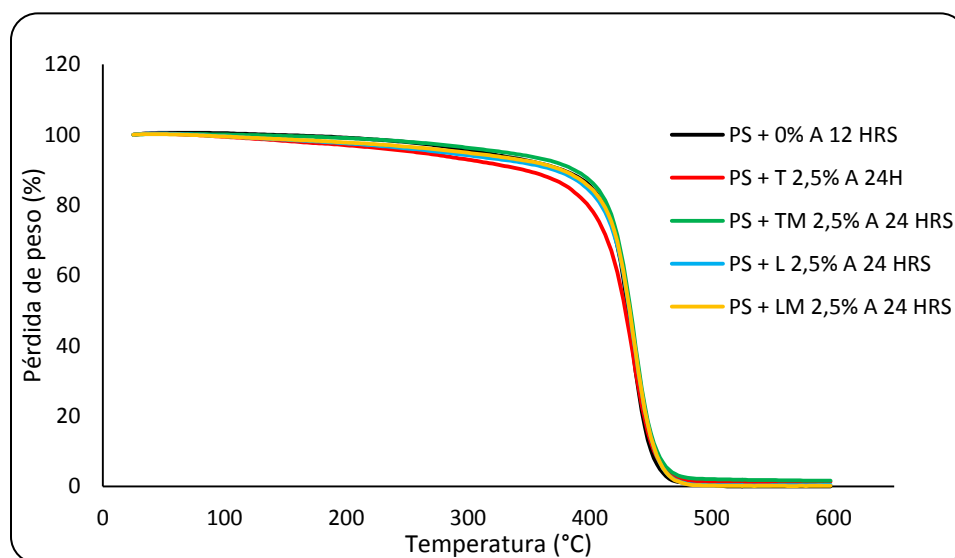


Figura N°30: Figura comparativa del poliestireno sin aditivo con las distintas muestras de poliestireno con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 24 horas de exposición UV.

V.3.10.- Poliestireno sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 48 Hrs de UV.

Las muestras sometidas a 48 horas de exposición UV mostraron una resistencia térmica superior que el polímero irradiado sin presencia del aditivo. Estos resultados, pudieron deberse a un refuerzo de los polifenoles orientado al incremento de la resistencia térmica del material mediado por un efecto positivo de la luz UV; efecto anteriormente descrito en el caso de polifenoles modificados para PE.

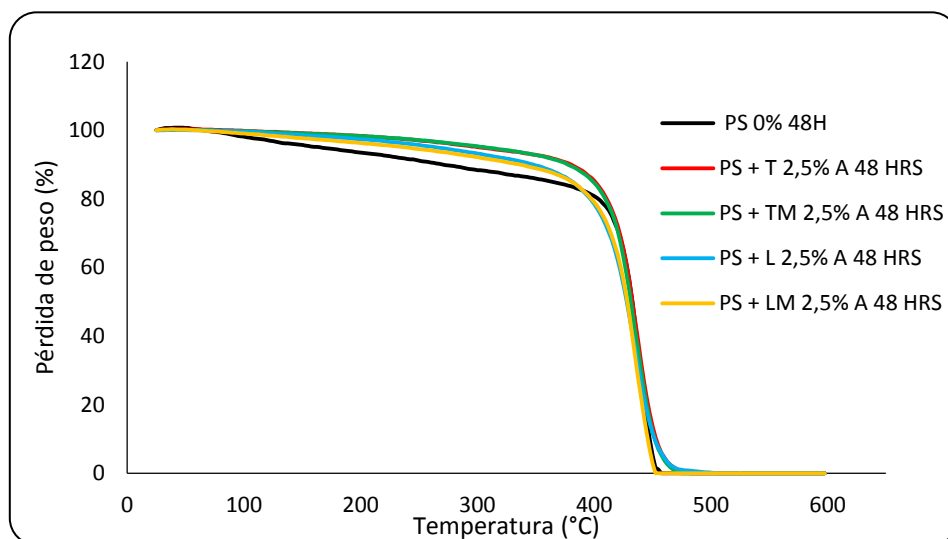


Figura N°31: Figura comparativa de poliestireno sin aditivo frente a las distintas muestras de poliestireno con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 48 horas de exposición UV.

V.3.11.- Pérdida de 5 y 10 % de masa en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

El análisis de T% revela un efecto protector significativo de los polifenoles, independientemente al tipo y de la modificación química en la resistencia térmica del material (figura 32).

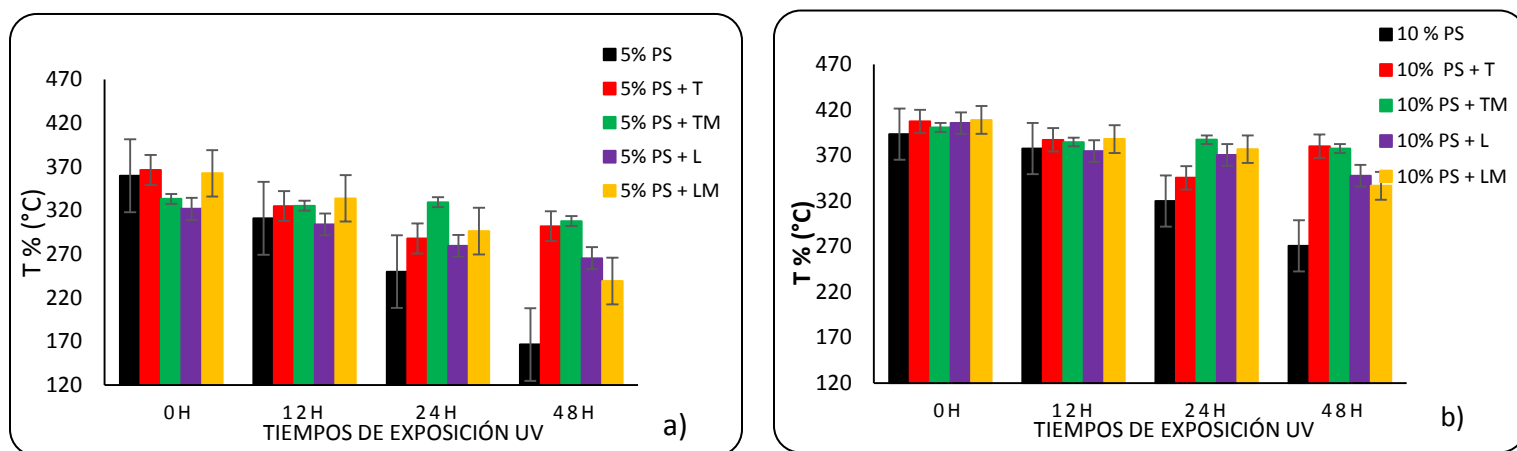


Figura N°32: Pérdidas de masa: 5 (a) y 10 (b) % correspondientes al poliestireno, conjunto a los distintos tratamientos con aditivos frente a los tiempos de exposición UV.

Los resultados en general denotan una elevada factibilidad en la incorporación de los polifenoles como estabilizadores del comportamiento térmico cuando el polímero es sometido a la radiación UV.

V.3.12.- Análisis de la Temperatura de Descomposición de PS en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

En el caso del análisis considerando la Td, los resultados revelan que el PS sin aditivo manifiesta un comportamiento de degradación inicial y reforzamiento posterior de la resistencia térmica aparentemente por el aumento de la reactividad del polímero catalizado por la luz UV.

Sin embargo, la incorporación de polifenoles estabiliza la Td a valores similares a la del polímero sin ser expuesto a la radiación.

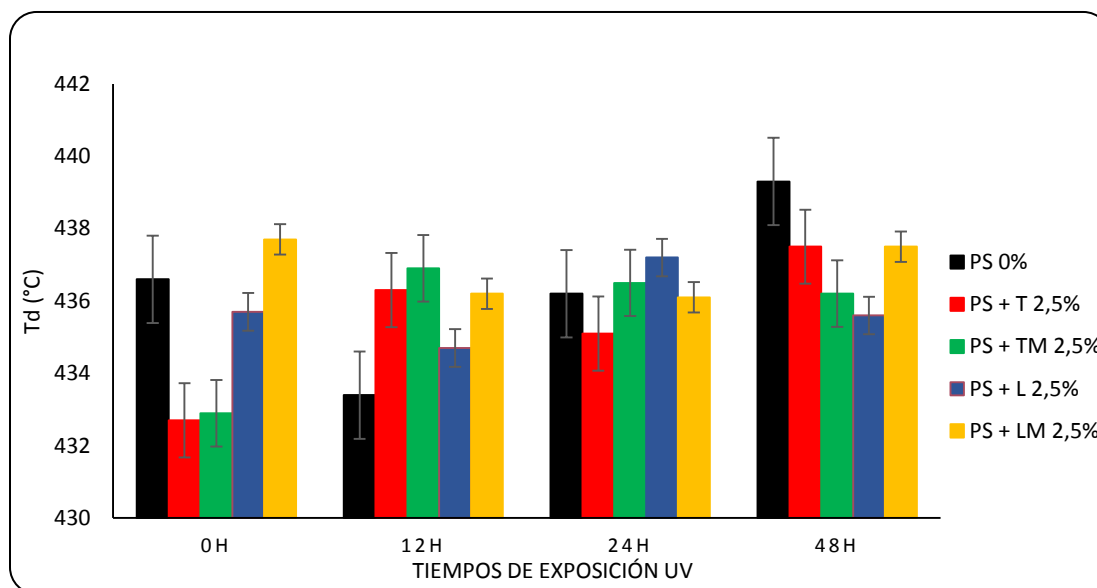


Figura N°33: Figura comparativa de la Temperatura de descomposición (Td) del poliestireno sin aditivo frente a las distintas muestras de poliestireno con aditivos polifenólicos 2,5% (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a los tiempos de exposición UV.

Aparentemente, la presencia de polifenoles actúa como secuestradores de radicales libres o interfiere en el proceso de propagación permitiendo la inactivación de la degradación (UNIOVI, 2014).

Este efecto antiradicalario, o promotor de reacciones de terminación mediada por polifenoles, ha sido reportado en la literatura en el caso de aditivos sintéticos, pero no naturales. Lo cual constituye un buen paso de avance en la búsqueda de aditivos para plásticos que sean ecoamigables con el ambiente

V.3.13.- Ácido Poliláctico frente a los distintos tiempos de exposición a la radiación UV y un control externo sin irradiar (0 horas).

En análisis de TGA para muestras de PLA revelan una resistencia térmica baja cuando el material es sometido a radiación UV (figura 34).

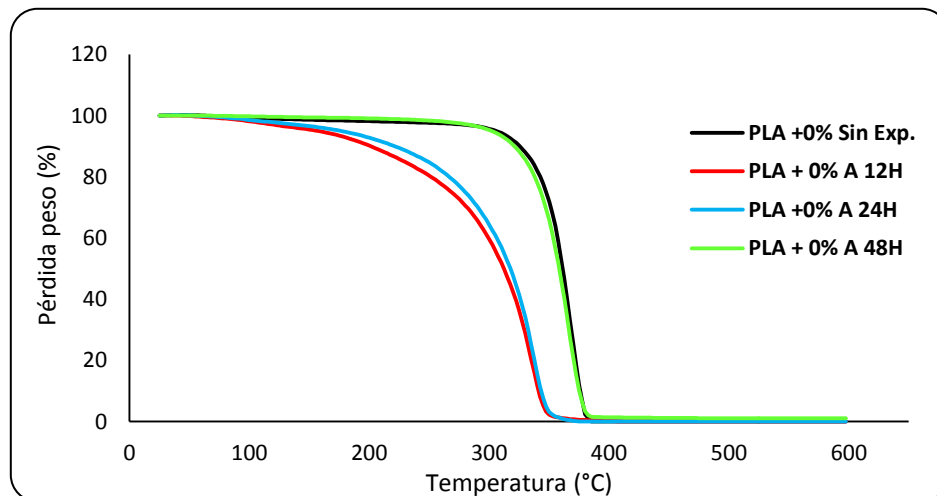


Figura N°34: Figura corresponde a la pérdida de peso (%) vs temperatura de calentamiento (°C) de muestras del Ácido Poliláctico sometidas a los distintos tiempos de exposición UV, sin aditivo.

V.3.14.- Resultados muestras del Ácido Poliláctico sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 12 Hrs.

La incorporación de aditivo genera un refuerzo aparente en la resistencia térmica del polímero cuando este es irradiado a 12 horas UV (figura 35).

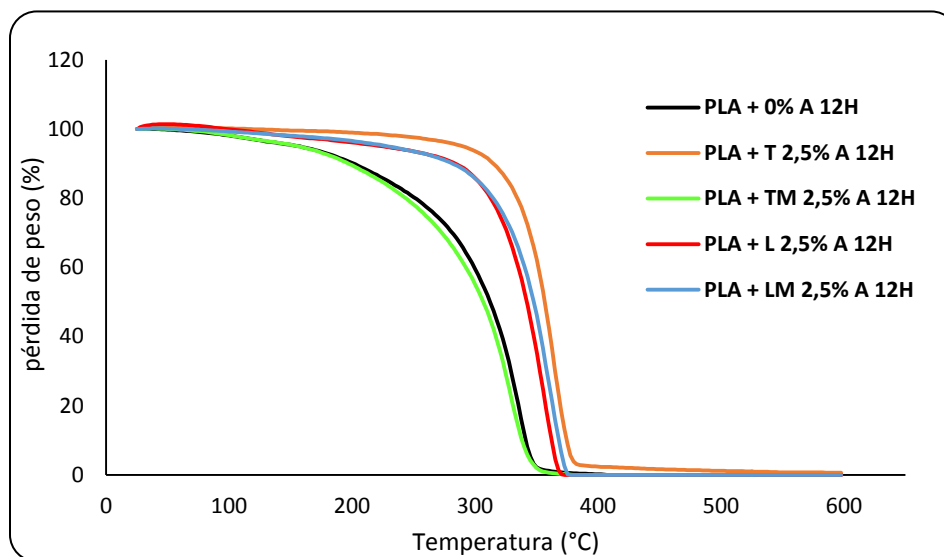


Figura N°35: Figura comparativa del Ácido poliláctico sin aditivo frente a las distintas muestras de ácido poliláctico con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 12 horas de exposición UV.

V.3.15.- Resultados muestras del Ácido Poliláctico sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 24 Hrs.

A las 24 horas de exposición no se observan cambios significativos en el comportamiento térmico descrito por el termograma (figura 36).

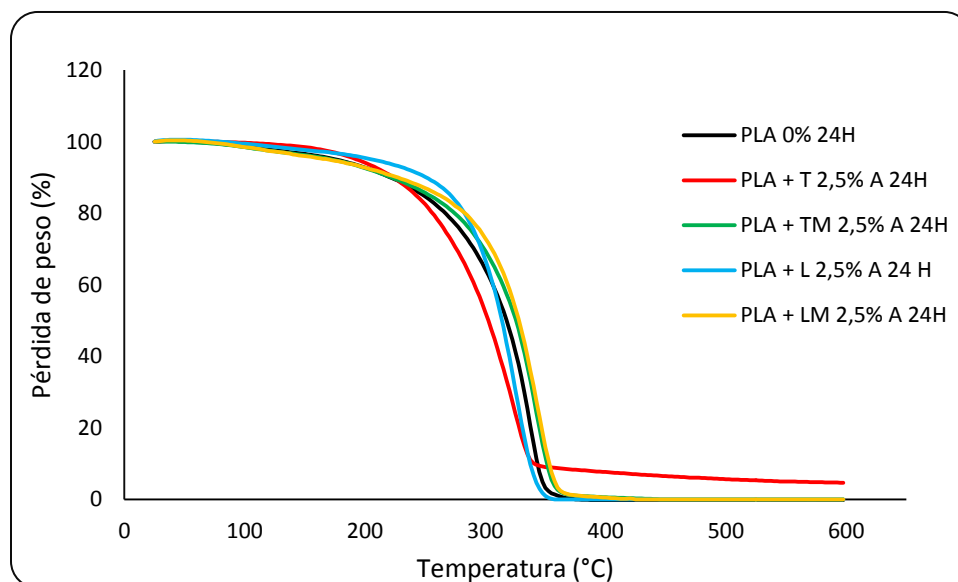


Figura N°36: Figura comparativa del Ácido poliláctico sin aditivo frente a las distintas muestras de ácido poliláctico con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 24 horas de exposición UV.

V.3.16.- Resultados muestras del Ácido Poliláctico sin aditivos frente a los tratamientos con los diferentes aditivos polifenólicos a 48 Hrs.

La exposición máxima a la luz UV (48 horas) ocasionó degradación sustancial de la resistencia térmica de las blendas a base de PLA (figura 37).

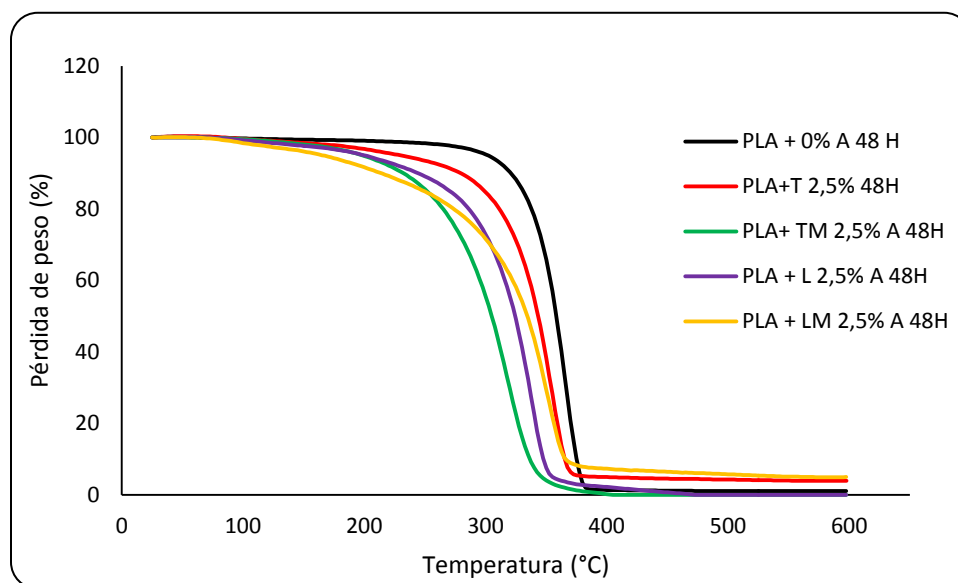


Figura N°37: Figura comparativa del Ácido Poliláctico sin aditivo frente a las distintas muestras de ácido poliláctico con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) a 48 horas de exposición UV.

No obstante, en función del tipo de aditivo la degradación térmica fue más determinante que en otra. El uso de tanino inhibió la degradación de forma más efectiva que del resto de los aditivos utilizados.

V.3.17.- Ácido Poliláctico sin aditivo y las diferentes muestras de Ác. poliláctico con aditivos cuando presenta pérdida de 5 y 10 % de masa en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

El análisis de la T% denotó una ineffectividad de los polifenoles como aditivos protectores de la radiación, al PLA a tiempo de exposición de 48 horas.

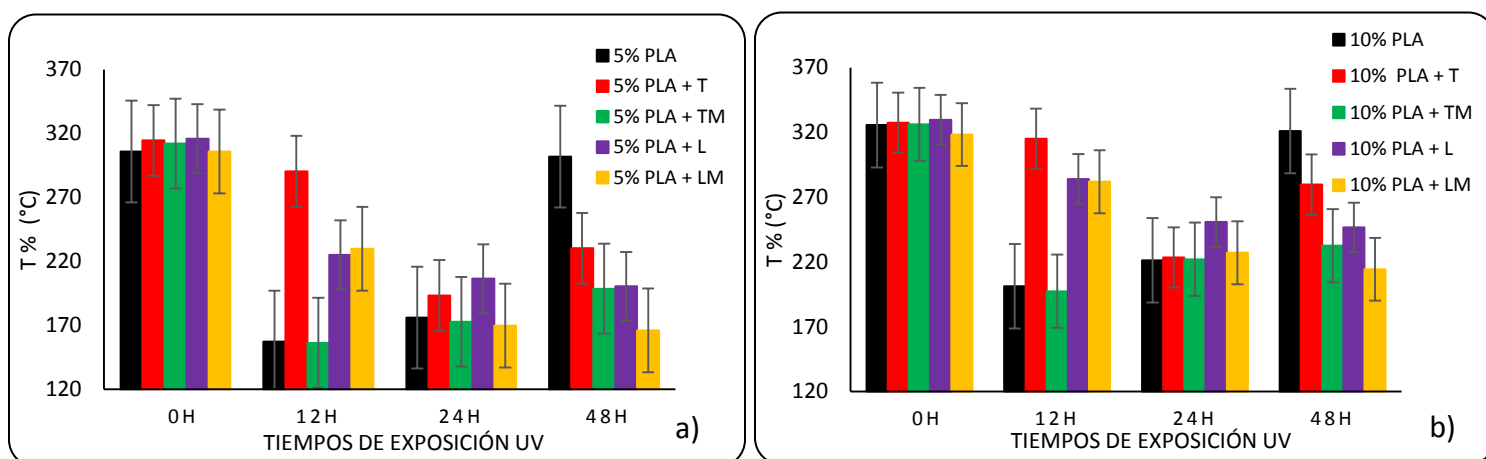


Figura N°38: Pérdidas de masa: 5 (a) y 10 (b) % correspondientes al Ácido Poliláctico, conjunto a los distintos tratamientos con aditivos frente a los tiempos de exposición UV.

Estos resultados pudieran deberse a que el PLA es un polímero de muy baja estabilidad térmica con numerosos grupos funcionales proclives a la fotodegradación. Sin embargo, vale la pena destacar que a tiempos de exposición cortos (12-24 horas) las muestras de PLA aditivadas con polifenoles exhiben un comportamiento comparable y en algunos casos superior al obtenido con el polímero irradiado sin ningún tipo de aditivo. Lo cual infiere un efecto protector limitado asociado a la naturaleza intrínseca del polímero. Sin embargo, otros niveles

de inclusión de polifenoles superiores al 5% pudieran proporcionar mejores resultados.

V.3.18.- Análisis Temperatura de Descomposición de PLA en los distintos tiempos de exposición a la radiación UV.

El análisis de la Td describe resultados alentadores en relación a que el uso de polifenoles sin modificación química y lignina modificada tienen un efecto benéfico como aditivo en la estabilización de la Td (figura 39).

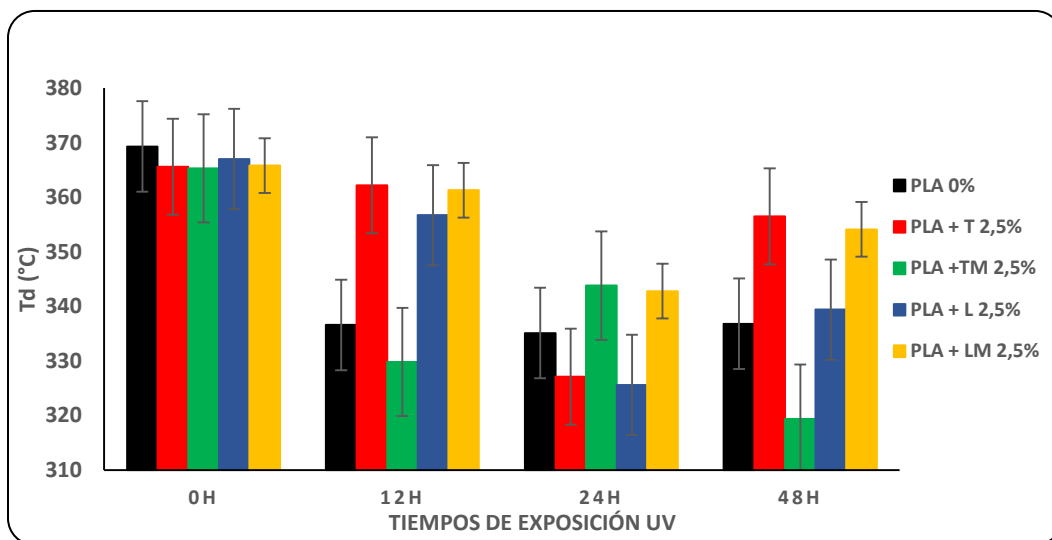


Figura N°39: Figura comparativa de la Temperatura de degradación (Td) del Ácido poliláctico sin aditivo frente a las distintas muestras con aditivos polifenólicos (tanino, tanino modificado, lignina y lignina modificada) de concentración 2,5% a los tiempos de exposición UV.

Independientemente que se observó una fotodegradación evidente aún con la presencia de polifenoles durante la exposición UV, en muchos casos los valores de Td de las blendas son superiores a la obtenidas con el polímero sin aditivo, lo cual es positivo.

VI.- DISCUSIÓN GENERAL

Al hacer un análisis general de los resultados procedentes de todos los polímeros, dos de ellos sintéticos (poliestireno y polietileno) y el tercero de origen natural y biodegradable (ácido poliláctico); conjunto a los distintos tratamientos con aditivos polifenólicos (T, TM, L y LM), podemos sugerir mediante las evidencias encontradas un posible diagnóstico en relación a la efectividad de los polifenoles como aditivos funcionales para los polímeros comerciales estudiados.

Tanto la fotodegradación (UV) como la degradación oxidativa (O₂) pudieron haber contribuido a la degradación de las blendas, por lo que debemos tener claro que cuando un material se irradia en presencia de oxígeno, el gas puede reaccionar con el material mediado por la radiación UV creando radicales libres (Ugartondo, 2009); los que pueden enlazarse a las cadenas poliméricas y así pasar a formar parte del compuesto irradiado (Castillo, 2015).

Además, la presencia de residuos de un catalizador y otras impurezas provenientes del procesado de síntesis o mezclado durante la preparación de la blenda, también a menudo actúan como receptores y causan la degradación, si se considera que dichos aditivos naturales no son puros y contienen impurezas provenientes del proceso de aislamiento a partir de la biomasa.

Antes de poder proponer el mecanismo que permite la estabilización de los polímeros comerciales por parte de los polifenoles ante la radiación UV y así mejorar su vida útil, debemos conocer las características que presentan estos polímeros y

aditivos, que los hace vulnerables a la degradación y finalmente ser desechados al medio ambiente como un material que perdió su utilidad efectiva.

VI.1.- Polietileno (PE)

El PE (figura 40) es una poliolefina que presenta en sus cadenas exclusivamente enlaces “tipo sigma”, es decir uniones muy fuertes entre los átomos que las constituyen, por lo que la durabilidad del polímero es elevada (Blanco et al., 2004). La macromolécula es lineal, por tanto, al no contener en su cadena carbonos terciarios, ni oxígeno, es menos proclive a generar radicales libres por vía oxidativa, por tanto, su oxidación es bastante difícil. No obstante, en ocasiones esa cadena puede tener algún carbono terciario, proveniente de tecnologías de procesamiento que contribuye al inicio de la fotodegradación.

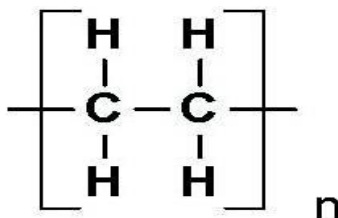


Fig. N° 40: Unidad Repetitiva del polietileno

Esta posibilidad queda sugerida ya que, mediante los resultados del análisis espectroscópico se detectaron grupos funcionales característicos de la degradación oxidativa (C=O). Esto pudo deberse a problemas de procesamiento, quedando residuos de catalizadores o ciertas impurezas (burbujas de CO₂ o humedad) que pudieron actuar como receptores.

Si no se hubiera presentado oxidación durante el procesamiento, la segunda posibilidad de degradación primaria hubiera sido la acción directa del UV.

Aunque el PE presenta en su estructura enlaces muy fuertes, cabe señalar que este se degrada cuando se somete a longitudes de onda de 300 nm, las cuales corresponden a una energía de 95 Kcal/mol respectivamente. Además, presenta en su estructura enlaces de tipo C-C (se degrada a los 344 nm a una energía de 83,1 Kcal/mol) y C-H (se degrada a los 300 nm con una energía de 95 Kcal/mol), en los que se puede notar que la energía de estos enlaces es similar a la que se encuentra en el rango de las longitudes de onda correspondientes a la radiación ultravioleta (figura N°41), Esta radiación es perjudicial para el material, porque tiene suficiente energía o más energía que los propios enlaces, por tanto, puede producir su rotura (UNIOVI, 2012).

Sin embargo, estos procesos de ruptura ocurren por exposiciones UV muy prolongadas los cuales son poco probables en el marco de la presente investigación.

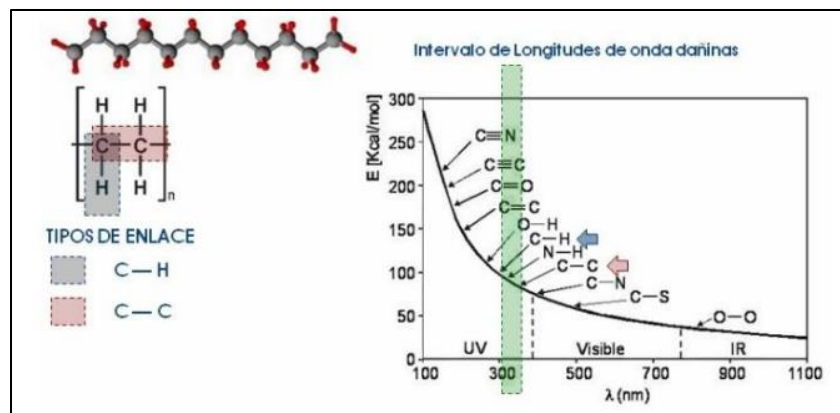


Fig. N° 41: Acción de la radiación UV sobre el polietileno acorde a los enlaces diatómicos (Fuente: UNIOVI, 2012).

En general, los resultados obtenidos son coherentes con la literatura en relación a la elevada estabilidad del PE ante la radiación, en comparación con otros polímeros sintéticos.

VI.2.- Poliestireno (PS)

La radiación UV de la luz solar produce un deterioro significativo del PS. Debemos tener en cuenta que, dentro de la estructura de este polímero, existen átomos de carbono (C₃) terciario que tienden a formar radical peróxido (-O-O-) o hidroperóxidos (-O-OH) y por tanto generar grupos cromóforos (C=O). Estos constituyen puntos reactivos por los que, tienden a oxidarse cuando se exponen a la intemperie.

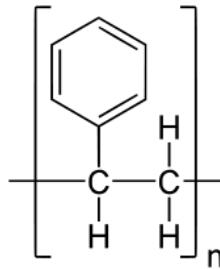


Fig. N° 42: Unidad de repetición del Poliestireno (PS).

Las reacciones de oxidación comienzan con la formación de radicales libres, que en presencia de oxígeno forman peróxidos, produciéndose finalmente la rotura de la cadena y por tanto la degradación del material (Beltrán y Mancilla, 2011). Además, se ha determinado que los dobles enlaces (cromóforos), presentes en la estructura molecular del PS favorece su oxidación; ya que estos materiales con mayor número de enlaces dobles, consumen cantidades mayores de oxígeno con respecto a otros que no tienen doble enlace (Rabek, 1996).

Cabe señalar que el PS particularmente se degrada cuando se somete a longitudes de onda cercanas a 319 nm, que corresponde a una energía de 89 Kcal/mol respectivamente (UNIOVI, 2012). En su estructura existen enlaces de tipo C-C (se degrada a los 344 nm con una energía de 83,1 Kcal/mol), C-H terciario (se degrada a los 289,4 nm con una energía de 98,8 Kcal/gmol) y C*-C* aromático (se degrada a los 283 nm con una energía de 100 kcal/gmol) hacen del PS un polímero con mayores probabilidades de fotodegradación que el PE.

Sin embargo, al monitoriar el espectro FT-IR del polímero sin aditivo y sin UV, no se aprecian indicios de oxidación. No obstante, las evidencias espectroscópicas y termicas (TGA) revelaron que el PS sufrió degradación parcial asociado a la reactividad de las cadenas poliméricas y los aditivos.

VI.3.- Ácido Poliláctico (PLA)

El PLA es un polímero de origen natural, específicamente es un polímero de la familia de los poliésteres, cuya estructura principal consta de un grupo carboxilo y de un radical metilo que está unido al metilo de la cadena del polímero.

Su estructura molecular es propensa para que se produzca degradación oxidativa, ya que presenta carbonos terciarios que tienden a formar radicales peróxidos (-O-O-) o hidroperóxidos (-O-OH), átomos de oxígeno reactivos, presencia de grupos carbonilo (C=O) fotolábiles; estos actúan como grupos cromóforos, por tanto, favorecen el desarrollo de reacciones provocadas por la acción de la luz UV (Rojano *et al.*, 2012). Además, al ser un poliéster, los enlaces éster que presenta son hidrolizados en presencia de agua (factor ambiental como lluvias o humedad

ambiental). La reacción rompe el enlace éster y descompone el plástico en sus monómeros fundamentales.

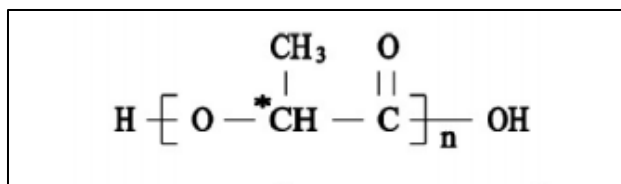


Fig. N°43: Unidad repetitiva del Ácido Poliláctico (PLA).

Cabe señalar que el PLA presenta en su estructura enlaces de tipo C-C (se degrada a los 344 nm con una energía de 83,1 Kcal/mol), de tipo C-O (se degrada a los 340 nm con una energía de 84,0 Kcal/mol), C-H terciario (se degrada a los 289,4 nm con una energía de 98,8 Kcal/gmol), C=O (se degrada a los 153 nm con una energía de 186 kcal/gmol) y O-H (se degrada a los 258,5 nm con una energía de 110,6 Kcal/gmol), por lo que es muy susceptible a la fotodegradación y la degradación oxidativa (UNIOVI, 2012), lo cual se constató en el marco de esta investigación. Sin embargo, el efecto benéfico de estos polifenoles naturales, no ha sido documentado con anterioridad y constituye una alternativa viable de uso.

VI.4.- Polifenoles

Los productos plásticos no dejan de ser un material orgánico y, como toda sustancia orgánica, tiende a envejecer y, por tanto, a desaparecer (Blanco, 2004), algunos de ellos, en condiciones ambientales normales, se deterioran rápidamente.

Siempre y cuando no se encuentren presentes aditivos que bajo diversos mecanismos contrarresten la acción degradativa de la luz UV.

Algunos investigadores comprobaron que estos procesos degradativos se retardaban en presencia de ciertos inhibidores como los fenoles, usados hoy en día como un aditivo funcional.

Estos aditivos fenólicos son los estabilizantes de tipo antioxidantes más usados para la prevención del envejecimiento generado por el UV y otras fuentes agresoras (Areizaga *et al.*, 2002), estos compuestos fenólicos, son muy susceptibles a la oxidación, por lo tanto tienen un carácter marcadamente antioxidante, ya que experimentara la oxidación antes que otras especies sean susceptibles a ser oxidadas y en consecuencia las protegerán frente a ataques oxidantes (Jordá, 2015), la reacción clave para que esto ocurra es la cesión del hidrógeno fenólico a los radicales generados por la oxidación y el UV, básicamente se le ofrece un átomo de hidrógeno abstraible, más fácilmente accesible que el que tiene que tomar de la cadena polimérica, se trata, por tanto de sustancias donadoras de protones, que generan radicales menos activos.

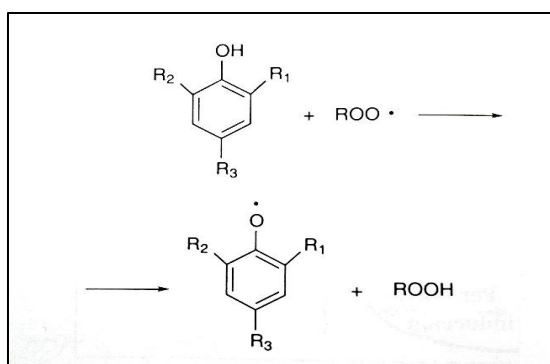


Fig. N° 44: Mecanismo del polifenol dador de protón (Fuente: Polímeros, 2002).

Existen muchos componentes que definen ciertas compatibilidades entre moléculas como la reactividad que le brindan algunos grupos funcionales, en el caso de los polifenoles especialmente los taninos (poliflavonoides) presentan en su mayoría

solo grupos fenol (le brindan mayor densidad electrónica y dobles enlaces) y bajo peso molecular, por lo que tiende a ser más reactiva (Kähkönen *et al.*, 1999; Robbins, 2003), seguido de esto la lignina también presenta grupos fenol (le brindan mayor densidad electrónica y dobles enlaces), pero presenta menor reactividad; ya que está acompañada de otros grupos funcionales. Por otra parte, las modificaciones químicas que se les realizó a los aditivos de tanino y lignina fueron con anhídrido maleico básicamente con la finalidad de generarles una mayor compatibilidad con los plásticos (Singh y Chanda, 2001; Fortelny *et al.*, 2002; Wang y Cui, 2005).

Sin embargo, más allá de los estudios que describen un efecto positivo de la disminución de grupos OH en los polifenoles no se conoce el efecto de la modificación en la capacidad de absorción de luz UV.

VII.- ANOTACIONES GENERALES

Por otra parte, podemos inferir que los polímeros sintéticos como el PE, presentan una reactividad muy baja, el PS por su parte presenta mayor reactividad que el polietileno por presentar grupos bencénicos (le brindan mayor densidad electrónica y dobles enlaces), y carbonos terciarios, por último está el ácido poliláctico es el más reactivo ya que presenta todo tipo de composición para que este se descomponga de forma más rápida, presenta carbonos terciarios, oxígeno, grupos carbonilo y grupos esterres que se degradan con mucha facilidad ante agente ambientales, debemos recordar que es un polímero de origen natural.

Este orden de reactividad fue comprobado en el marco de la presente investigación. Sin embargo, no se pudo establecer una reacción directa entre la modificación de los polifenoles ni el tipo de polifenol en la reactividad frente a la luz UV. Se deben realizar otros estudios que conduzcan a determinar dichos efectos en forma sistemática.

Esta información nos da una estimación también de la posible efectividad que los aditivos pudieran haberles prestado a los polímeros comerciales. Debido a que no existen polímeros, que son inertes a la exposición prolongada a la luz solar terrestre, deben ser estabilizados para su aplicación comercial.

En los últimos años se han implementado cuatro tipos de mecanismos fotoestabilizadores, y que a menudo son usados en combinación:

- a) Los filtros de radiación UV (El negro de carbón, ZnO, TiO₂, MgO, CaO, MgO, CaCO₃, BaSO₄, Fe₂O₃).
- b) Los absorbedores de UV (salicilatos de fenilo).
- c) Los inactivadores de estado excitados (efecto estabilizador de quelatos metálicos).
- d) Los captadores de radicales libres y/o descomponedores de hidroperóxido (antioxidantes).

Estos aditivos presentan uno de los mecanismos más importante para proteger a estos materiales poliméricos frente a la radiación ultravioleta y es la utilización de captadores de radicales libres, son compuestos que bloquean los grupos activos presentes en los radicales libres e impiden que continúe el proceso de envejecimiento. Los aditivos se mueven hacia los puntos donde se encuentran

dichos radicales y lo que hacen es anclarse sobre la estructura bloqueando el crecimiento o los efectos negativos o reactividad de los radicales libres, evitando su propagación y, por tanto, la degradación del material.

La incorporación de estos estabilizantes tiene la función de desactivar rápidamente las especies radicarias formadas. Su capacidad de estabilización radica en la gran conjugación de dobles enlaces que presenta la molécula, y en la formación de puentes de hidrógeno intermolecular (UNIOVI, 2014).

La figura N°45 ilustra la forma en la que actúan los aditivos estabilizantes frente a la radiación UV.

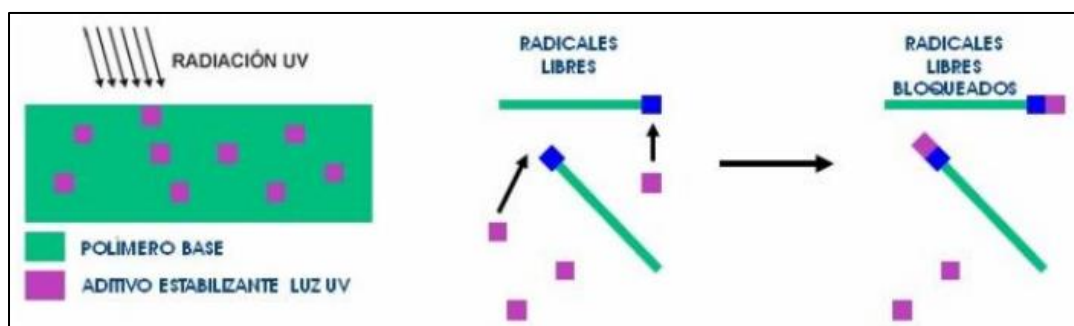


Fig. N°45: Mecanismo de actuación de los captadores de radicales libres (Fuente: Blanco, 2004).

VII.1.- Influencia de la modificación química en las propiedades de las blends poliméricas.

Es bien conocido que la modificación de grupos OH tiene consigo cambios significativos en las propiedades fisicoquímicas de polifenol. Sin embargo, se ha descrito que en función del tipo de modificación la resistencia en general puede ser variable (García, 2016).

Derivatizaciones con restos polares induce descomposición temprana y favorece una mayor reactividad (García *et al.*, 2016). Adicionalmente, modificaciones con restos terminales tales como grupos acetatos o hidroxipropilaciones le confieren a los polifenoles mayor estabilidad térmica. Considerando que los polifenoles utilizados se modificaron con anhídrido maleico se esperaría una mayor estabilidad ante la radiación UV. Sin embargo, vale la pena destacar que además de esto los restos de ácidos carboxílicos del injerto pueden ser sitios reactivos para la polimerización en presencia de radiación UV. En cualquier caso, los resultados apuntan a una mayor estabilidad del aditivo condicionado por el tipo de matriz polimérica; y también sugiere coreactividad del aditivo al ser sometido al UV.

En general este tipo de modificación fue funcional considerando que el objetivo final de estos aditivos es preservar a las blendas de la radiación UV sea cual fuere el mecanismo de protección involucrado.

A continuación, se presenta de una forma integrada la efectividad de cada aditivo en función del tipo de polímero como evidencia obtenida en función de cada análisis realizado (tablas 5, 6 y 7).

Tabla N°5: Resumen de efectividad de los aditivos para PE.

Condiciones		ADITIVOS			
Tiempos UV	Análisis	T	TM	L	LM
12	FT-IR ¹	-	+	-	+
24	FT-IR ¹	-	+	-	+
48	FT-IR ¹	-	+	-	+
12	TGA ²	+	+	+	+
24	TGA ²	-	+	-	-
48	TGA ²	-	+	+	+

(-): No protege; (+): Protege; (+/-): No se observan cambios

1.- Grupos funcionales (FT-IR, infrarrojo por transformada de Fourier)

2.- Resistencia Térmica (Td) (TGA, Análisis termogravimétrico)

T: Tanino

TM: Tanino Modificado

L: Lignina

LM: Lignina Modificada

Al apreciar los resultados obtenidos por parte de los diferentes tratamientos para PE, se aprecia que los aditivos modificados químicamente presentan una mayor protección ante la radiación UV en todos los tiempos, no así tanino y lignina que solo pudieron mantener una estabilidad térmica hasta las 12 horas de exposición UV.

Tabla N°6: Resumen de efectividad de los aditivos para PS.

Condiciones	ADITIVOS				
	Análisis	T	TM	L	LM
12	FT-IR ¹	+	-	+	-
24	FT-IR ¹	+	-	-	+
48	FT-IR ¹	-	+	-	+
12	TGA ²	Semejante PS original	Semejante PS original	Semejante PS original	Semejante PS original
24	TGA ²	-	Semejante PS original	Semejante PS original	Semejante PS original
48	TGA ²	+	+	+	+

(-): No protege; (+): Protege; (+/-): No se observan cambios

1.- Grupos funcionales (FT-IR, infrarrojo por transformada de Fourier)

2.- Resistencia Térmica (Td) (TGA, Análisis termogravimétrico)

T: Tanino

TM: Tanino Modificado

L: Lignina

LM: Lignina Modificada

Para el caso de las blendas de PS con los distintos tratamientos se observa una gama más amplia de efectividades, se aprecia que para las pruebas térmicas (TGA) a tiempos de 12 y 24 horas las blendas resultaron ser muy semejantes al polímero original siendo esto muy positivo, pero a las 48 horas la totalidad de los tratamientos polifenólicos generaron una estabilidad mayor.

Tabla N°7: Resumen de efectividad de los aditivos para PLA.

Condiciones	ADITIVOS				
	Análisis	T	TM	L	LM
12	FT-IR ¹	-	-	-	-
24	FT-IR ¹	-	-	+	-
48	FT-IR ¹	-	-	-	-
12	TGA ²	+	-	+	+
24	TGA ²	-	+	-	+
48	TGA ²	-	-	-	-

(-): No protege; (+): Protege; (+/-): No se observan cambios

1.- Grupos funcionales (FT-IR, infrarrojo por transformada de Fourier)

2.- Resistencia Térmica (Td) (TGA, Análisis termogravimétrico)

T: Tanino

TM: Tanino Modificado

L: Lignina

LM: Lignina Modificada

Los resultados de los diferentes tratamientos para las blendas de PLA aditivadas con polifenoles, denotaron que no fueron efectivos dichos tratamientos para la prevención o protección a la degradación por parte de la radiación UV.

Haciendo un análisis en términos generales podemos decir que el desempeño de las blendas poliméricas ante la radiación UV estuvo fuertemente relacionado con el tipo de polímero y de polifenol, el tiempo de exposición UV y la concentración del polifenol. El FT-IR (modo ATR) es una técnica no destructiva apropiada para el seguimiento de la degradación de plásticos producto de la radiación UV. Sin embargo, cuando la extensión de la fotodegradación es pequeña, o la concentración

de los compuestos fotolábiles en el material es baja, la técnica no es adecuada para realizar el seguimiento cualitativo. El análisis de los datos termogravimétricos permiten detectar pequeñas variaciones en la resistencia térmica de los materiales asociados a cambios discretos en la composición química de los polímeros expuestos a la radiación UV; inclusive en aquellos que aparentemente muestran una alta estabilidad al realizar una simple inspección de los datos. El FT-IR puede resultar una técnica poco adecuada para la detección de degradaciones locales distantes a la superficie del material, mientras que el análisis térmico es sumamente sensible a variaciones de la composición de las blendas producto de la fotodegradación. El efecto protector de los polifenoles fue más efectivo en polímeros de mediana y elevada polaridad. En este sentido, la modificación química fue determinante; así como la naturaleza del polifenol en términos de polaridad y reactividad potencial. Las evidencias fisicoquímicas apuntan a que el efecto fotoprotector de los polifenoles está condicionado por mecanismos combinados de desactivación radicalaria y por reforzamiento de la red polimérica, a través de la copolimerización de los polifenoles con la matriz polimérica en presencia de luz UV. Sin embargo, nuevos experimentos deben ser realizados para dilucidar en detalle dicho mecanismo.

VIII.- CONCLUSIÓN

VIII.1.- Polietileno

- En las condiciones de experimentación el PE es un polímero estable frente a la radiación UV.
- El análisis por FT-IR permitió sugerir que los aditivos que generaron una estabilización notable fueron el Tanino Modificado y la Lignina Modificada. Lo cual demuestra que para polímeros poco polares la compatibilización química es crucial.
- El análisis por TGA reveló que a las 12 horas de exposición UV, todos los aditivos fueron efectivos para el PE. Entre las 12 y las 48 hrs la mayoría de los polifenoles confirieron estabilidad térmica.
- En general, el TGA reveló las diferencias más notables en las blendas a base de PE. Por lo que se consideran una de las técnicas más factibles para analizar dicho polímero durante su desempeño ante la radiación UV.

VIII.2.- Poliestireno

- Los análisis por FT-IR, revelaron que los aditivos de tanino y lignina fueron efectivos hasta las 24 de exposición UV. Sin embargo, el Tanino Modificado y la lignina Modificada no fueron efectivos en todos los casos.
- El análisis de TGA, reveló que a las 48 horas de exposición UV, el 100% de los aditivos utilizados proveen estabilidad térmica a las blendas termoplásticas.

- Los resultados obtenidos mediante la Temperatura de descomposición (Td) revelaron que en el polímero original la exposición UV generó un auto refuerzo de la propiedad térmica, esto no significa una mayor estabilidad estructural ante el UV. Por su parte, los aditivos permitieron la estabilidad de la blenda, a medida que se aumentó la dosis de radiación UV.

VIII.3.- Ácido Poliláctico

- Mediante el FT-IR se observaron cambios drásticos en la composición de grupos funcionales, mayoritariamente relacionados con los grupos hidroxilos (OH) y carbonilos (C=O) del PLA.
- El análisis TGA reveló que tanto tanino, lignina y sus modificaciones generaron refuerzo a las 12 y 24 horas de exposición UV. Sin embargo, tiempos de exposición prolongados afectan sustancialmente la estabilidad térmica del polímero.

IX.- REFERENCIAS

- Afaq, F, Adhami, V M., Ahmad, N., Mukhtar, H. (2002), "*Botanical antioxidants for chemoprevention of photocarcinogenesis*". Front Biosci 7: 784-792.
- Aguilar, J., Jaén, J., Vargas, A., Jiménez, P., Vega, I., Herrera, J., Borbón, H., Soto, R. (2012). "*Extracción y evaluación de taninos condensados a partir de la corteza de 11 especies maderables de Costa Rica*". Tecnología en Marcha. Vol. 25, N° 4. Pág. 15-22.
- Andersen, O. M., Markham, K. (2006). "*Flavonoids chemistry, biochemistry and applications*". CRC–press. Taylor & Francis, pp. 2–10.
- Areizaga, J., Cortazar, M., Elorza, J. M., Iruin, J. (2002). "*Degradación y estabilización de polímeros*". Polímeros. Madrid, Pag. 423-427.
- Baeza, J.H. (1989). "*Química y utilización de la corteza y sus extractivos*". (Apunte entregado en: Seminario Sobre Uso de Adhesivos a Base de Taninos). Concepción.
- Beltrán, M., Mancilla, A. (2011). "*Tema 2. Tipos de plásticos, aditivación y mezclado*". Tecnología de los Polímeros. Recuperado el día 15 de agosto desde <http://iq.ua.es/TPO/Tema2.pdf>.
- Bernerd, F., Vioux, C., Lejeune, F., Asselineau, D. (2003). "*The sun protection factor (SPF) inadequately defines broad spectrum photoprotection: demonstration using skin reconstructed*". European Journal of Dermatology 13 (3): 242-249.
- Bower, D., Maddams, WF. (1989). "*The vibrational spectroscopy of polymers*", Cambridge University Press, Cambridge.

- Blanco, M. (2004). *“Geomembranas: constitución, características, seguimiento y normativa”*. Curso sobre Proyecto, ejecución y explotación de balsas de materiales sueltos para riego. Universidad Miguel Hernández. Elche (Alicante)
- Blanco, M., Aguiar, E., Cea, J. D., Castillo, F., Soriano, J. (2004). *“El polietileno en la impermeabilización de balsas”*. Ingeniería Civil, 159, 57-64.
- Bustamante, B. P. (2012). *“La degradación de los plásticos”*. Revista universidad EAFIT, 30(94), 67-86.
- Cadena, C., Tilca, F., Acosta, D., Vicente, M. (2000). *“Caracterización de efectos degradativos en films de polietileno de baja densidad para invernaderos, expuestos a altas dosis de radiación ultravioleta”*. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente AVERMA Vol. 5, 2001. Impreso en la Argentina. ISSN 0329-5184.
- Cano, E.; Cano, T.; Quezada, O.; Quiñonez, B. & Saravia, J. (2002). *“Extracción y caracterización de taninos en corteza de tres especies forestales cultivadas en Guatemala, Pino ocote (Pinus oocarpa Schiede), Encino negro (Quercus brachystachys Benth) y Aliso común (Alnus jorulensis HBK). Una alternativa de desarrollo agroindustrial para el uso de taninos naturales”*. Guatemala: Carolina Academia Coactemalensis inter Caeteras Orbis Conspicua, pp. 5-6.
- Carvajal Hedios B2B. (2004). *“Cómo funcionan los aditivos anti-UV”*, recuperado el 25 de agosto de <http://www.plastico.com/temas/Como-funcionan-los-aditivos-anti-UV+3034433>.

- Castillo, Y. (2015). *“Degradación del ácido poliláctico (PLA) a diferentes dosis de radiación gamma”*. Tesis para obtener el título profesional de: licenciado en ingeniería industrial. Unidad de Estudios Superiores Lerma. Gobierno del estado de Mexico, Universidad Mexiquense del bicentenario.
- Clydesdale, G. J., Dandie, G. W., Muller, H. K. (2001), *“Ultraviolet light induced injury: immunological and inflammatory effects”*. Immunol Cell Biol 79: 547-568.
- Cole-Parmer, (2006). *“Propiedades UV de los plásticos: transmisión y resistencia”*, recuperado el 2 de septiembre de <http://www.coleparmer.com/TechLibraryArticle/836>.
- Copia, J., Gaete, H., Zúñiga, G., Hidalgo, M., & Cabrera, E. (2012). Efecto de la radiación ultravioleta B en la producción de polifenoles en la microalga marina *Chlorella sp.* *Latin american journal of aquatic research*, 40(1), 113-123.
- Chen, G. Q., Patel, M. K. (2011). *“Plastics derived from biological sources: present and future: a technical and environmental review”*. *Chemical reviews*, 112(4), 2082-2099.
- De Gruijl, R. (2002). *“Photocarcinogenesis: UVA vs. UVB radiation”*. *Skin Pharmacol Appl SkinPhysiol* 15: 316-320.
- Del Angel López, D., Flores Vela, A., Zubiaga Cano, J.S., García Murillo, A., López Marure, A., Carrillo Romo, F. (2008). *“Estudio y síntesis en la producción de PLA (ácido Poliláctico).”* III encuentro, participación de la mujer en la ciencia, pg.3.

- Educar Chile (2013), “*Polímeros sintéticos y naturales*”, recuperado el 8 de septiembre de <http://www.educarchile.cl/ech/pro/app/detalle?ID=136400>
- Fengel, D., Wegener, G. (1989), Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. Walter de Gruyter Ed. Nueva York, p: 90-115.
- Fortelny, I., Krulis, Z., Michalkova, D. (2002). "Use os additive compatibilization for recycling of municipal plastics waste." *Polimery*, 47 (7-8), 534-537.
- García, D. E. (2016) Polycarboxylated flavonoid oligomers as functional additives for polylactic acid-, polystyrene-, and polyethylene-based composites. In: Proceeding of The 13th Pacific Rim bio-based composite symposium, November 13–15th, Concepción, Chile, pp 112.
- García, D. E., Fuentealba, C. A., Salazar, J. P., Pérez, M. A., Escobar, D., & Pizzi, A. (2016). “*Mild hydroxypropylation of polyflavonoids obtained under pilot-plant scale*”. *Industrial Crops and Products*, 87, 350-362.
- García, D. E., Gavino, J., Escobar, D., Paczkowski, S., Riquelme, S., Salazar, J., Osorio-Madrado, A. (2017). “*Synthesis and physicochemical properties of maleilated polyphenolic building-blocks for new kind of applications*”.
- Ghaffar, A., Scott, A., y Scott, G. (1975). “*Los cambios químicos y físicos que ocurren durante la degradación UV del poliestireno de alto impacto*”. *European Polymer Journal*, 11 (3), 271 - 275.
- Gonzales R. (2008). “*Fotodegradación de productos plásticos elaborados con polietileno lineal de baja densidad*”. tesis profesional, posgrado interinstitucional en ciencia y tecnología. Pg. 91.

- Infante, M., Ysambertt, F., Hernández, M., Martínez, B., Delgado, N., Bravo, B., Cáceres, A., Chávez, G., Bullón J. (2007). “*Microwave assisted oxidative degradation of lignin with hydrogen peroxide and its tensoactive properties*”. Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Versión impresa ISSN 0254-0770, v.30 n. Especial Maracaibo. Pg. 4.
- Jordá A. (2015). “*Los compuestos fenólicos como antioxidantes naturales para superar situaciones de estrés abiótico*”. Noticias Empresa, Terralia, Grupo Agrotecnología, N° 102 recuperado el día 25 de agosto de http://www.agrotecnologia.net/imagenes/productos/_1254413112015Terralia%20102%20Junio%202015%20entrevista%20AEFA.pdf
- Kahkonen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J.-P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., et al. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 3954–3962.
- Kim, S. (2009). “*Environment-friendly adhesives for surface bonding of wood-based flooring using natural tannin to reduce formaldehyde and TVOC emission*”. Seoul: Department of Architecture, College of Engineering, Soongsil University (eds.), 745.
- King, R. E., Lelli, N., Solera, P. (2007). “*Additives*”, San Antonio, Texas.
- Mann J. (1994). “*Natural products*”. Their chemistry and biological significance. Longman Scientific & Technical, pp 361–388.
- McDonough, L. A., Chikan, V., Hwan Kim, Z., Leone, S. R., Hinsberg, W. D. (2005). Fourier transform infrared spectroscopy studies of water-polymer interactions in chemically amplified photoresists. “*Journal of Vacuum Science*

& *Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*", 23(2), 344-348.

- Mina, J., Valadez-González, A., Herrera-Franco P., Zuluaga, F. y Delvasto, S. (2013). "*Preparación y caracterización físico-química y mecánica de mezclas ternarias de polilactida (PLLA), policaprolactona (PCL) y almidón termoplástico (TPS)*", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*: 33(1), 82-91.
- Nicollin, A., Zhou, X., Pizzi, A., Grigsby, W., Rode, K., Delmontte, L. (2013). *Ind. Crops Prod.* 49, 851.
- Parada, D., Estupiñán, H., Peña, D. (2009). "*Obtención, electrodeposición y caracterización de un recubrimiento polimérico bioabsorbible a partir de ácido L-láctico para aplicaciones biomédicas*". *Ingeniare* 17: 365–374 *Rev. chil. ing.* v.17 n.3 Arica.
- Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G. (2009). "*Introduction to spectroscopy fourth Edition.*" Washington: Bellingham, Harcourt College Publishers.
- Peña, R. (2007). "*Caracterización y estudio de la reactividad de extractos tánicos condensados e hidrolizables. análisis de las propiedades físico-químicas y mecánicas de resinas fenólicas de tipo novolaca modificadas con dichos extractos*". Escuela universitaria politécnica unibertsitate eskola politeknikoa. Para optar al grado de doctora en ciencias químicas.
- Perdiz, D., Gróf, P., Mezzina, M., Nikaido, O., Moustacchi, E., Sage, E. (2000), "*Distribution and repair of bipyrimidine photoproducts in solar UV-*

irradiated mammalian cells". Possible role of dewar photoproducts in solar mutagenesis. JBC. 275 (35): 26732-26742.

- Petnamsin, C., Termvejsayanon, N. y Sriroth, K. (2000). "*Effect of particle size on physical properties and biodegradability of cassava starch/ polymer blend*". Journal of Natural Sciences 34:254-261.
- Pierce B. A. (2006), "*Mutaciones génicas y reparación del DNA*". Pp. 473-508. En: Pierce B A, Genética. Un enfoque conceptual, Segunda Edición, Editorial Médica Panamericana, pág. 816.
- Predoi-Cross, A., Lees, R. M., & Johns, J. W. C. (1998). Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Vibrational Coupling in the OH-Bending Band of 13 CH 3 OH. "*Journal of molecular spectroscopy*", 191(2), 348-361.
- Quiminet (2007). "*El análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA)*". Recuperado el 11 de diciembre de https://www.quiminet.com/articulos/el-analisis-termogravimetrico-tg-y-termico-diferencial-dta-20473.htm?mkt_source=22&mkt_medium=18064645561&mkt_term=66&mkt_content=&mkt_campaign=1
- Rabek, J. (1996). "*Photodegradation of polymers (Physical Characteristics and Applications)*". Springer, Pag. 26. Recuperado el 17 de agosto de <http://tesis.ipn.mx/xmlui/bitstream/handle/123456789/1034/GOYOGARCIA.PDF?sequence=1>
- Rasselet, D, Ruellan, A, Guinault, A, Garnier, GM, Sollogoub, C, Fayolle, B (2014). "*Oxidative degradation of polylactide (PLA) and its effects on*

physical and mechanical properties". Eur Polym J 50:109–116.
doi: [10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011)

- Robbins, R. J. (2003). "*Phenolic acids in foods: an overview of analytical methodology*". Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 2866–2887.
- Rojano, B., Zapata, K., Cortes, F. (2012). "Capacidad atrapadora de radicales libres de *Passiflora mollissima* (Kunth) L. H. Bailey (curuba)". Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Medellín, Colombia. Rev cubana Plant Med vol.17 no.4 Ciudad de la Habana oct.-dic.
- Rojas de Gáscue, B., Figueroa, A., Reyes, Y., Guerra, D., Prin, J. L., Lezama, J., Tenia, R. y Karam, A. (2003). "*Caracterización de polietilenos obtenidos a partir de diferentes sistemas catalíticos de coordinación*". Revista latinoamericana de Metalurgia y Materiales, versión impresa ISSN 0255-6952, v.23 n.1, Caracas, Pg. 4.
- Rosales, M.; Galindo, A. & González, R.F. (2002). "*Taninos condensados en la corteza de Pinus chihuahuana y Pinus durangensis*". Información Tecnológica 13(1): 39-42.
- Rosales-Castro, M., R. F. González-Laredo, N. E. Rocha-Guzmán, J. A. Gallegos-Infante, J. Peralta-Cruz y J. J. Karchesy. (2009). "*Evaluación química y capacidad antioxidante de extractos polifenólicos de cortezas de Pinus cooperi, P. engelmannii, P. leiophylla y P. teocote*". Madera y Bosques 15(3): 87-105.
- Rozema, J.; Björn, L.O.; Bornman, J.F.; Gaberscik, A.; Häder, D.P.; Trost, T.; Germ, M...Meukamr B.B. (2002). "*The role of UV-B radiation in aquatic and*

- terrestrial ecosystems-an experimental and functional analysis of the evolution of UV-absorbing compounds*". J Photochem Photobiol 66 (1): 2-12.
- San Andrés, M., Chércoles, R., De la Roja, J.M., Gómez, M. (2010). "Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados". Factores responsables de la degradación química de los polímeros, Pg.:285-288.
 - Singh, S., Chanda, M. (2001). "Chain-epoxidized polystyrene as compatibilizer for blends of polystyrene and polymers having reactive groups." Journal of Polymer Materials, 18 (4), 385-391.
 - Soto, R.; Freer, J.; Reyes, N. & Baeza, J. (2001). "Extraction of polyflavonoids from *Pinus radiata* D. Don bark. Evaluation of effects of solvent composition and of the height on tree bark". Bol. Soc. Chil. Quím. 46: 41-49.
 - Soto, R. (2001). "Aislamiento, purificación, caracterización y modificación química de los taninos aislados de la corteza de *Pinus radiata* D. Don para su aplicación en la industria de las resinas y adhesivos para madera (Tesis doctoral)". Escuela de Graduados, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.
 - Stuart, B. (2004). "Infrared spectroscopy fundamentos y aplicaciones", John Wiley and Sons, Nueva York.
 - Tecnología de los plásticos (2011). "Propiedades Mecánicas". Blog dedicado a los materiales plásticos, características, usos, fabricación, procesos de transformación y reciclado. Recuperado el 27 de octubre de <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.cl/2011/06/propiedades-mecanicas.html>

- Thielen, M., (2012). “*Bioplastics: basics, Applications*”, Markets, 1st Ed. Polymedia Publisher GmbH, Monchengladbach.
- Ugartondo, V. (2009). “Caracterización de derivados polifenólicos obtenidos de fuentes naturales. *Citotoxicidad y capacidad antioxidante frente a estrés oxidativo en modelos celulares*”. Universidad de Barcelona. Facultad de Farmacia.
- UNIOVI, (2012). “*Tema 5.- aditivos. propiedades físicas y químicas*”. Asignatura: Materiales poliméricos y compuestos. Recuperado el 3 de diciembre de <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/AP.T5.1-MPyC.Tema5.Adtivos.PropiedadesFisicasQuimicas.pdf>
- UPC, (2008).” *Espectrofotómetro de infrarrojo FTIR con ATR*”. Servicios Científico-técnico de la UPC, Recuperado el 5 de octubre de <https://www.upc.edu/sct/es/equip/56/espectrofotometro-infrarojo-ftir-atr.html>
- Uribe, D., Giraldo, D., Gutiérrez, S., Merino, F., (2010). *Biodegradación de polietileno de baja densidad por acción de un consorcio microbiano aislado de un relleno sanitario, Lima, Perú*. Revista Peruana de Biología versión On-line ISSN 1727-9933, v.17 n.1 Lima, Pg. 3.
- Valero, M., Ortegón, Y., Uscategui Y., (2013). “*Biopolímeros: avances y perspectivas*”. Dyna, 181: 171-180.
- Valdés, J., López, L., LoMónaco, S., Ortlieb, L. (2000). “*Condiciones paleoambientales de sedimentación y preservación de materia orgánica en bahía Mejillones del Sur (23° S), Chile*”. Revista de biología marina y oceanografía, 35(2), 169-180.

- Vert, M., Santos, I. D., Ponsart, S., Alauzet, N., Morgat, J-L., Coudance, J., Garreau, H. (2002). "*Degradable polymers in a living environment: Where do you end up? Polymer International*", 51, 840–844.
- Vidaurre, S. (1986). "*Algunos alcances sobre posible aprovechamiento industrial de raíces y tocones en Chile*", *Renares* (8): 22-24. Technical Association of the Pulp and Paper Industry. 1994. *Tappi Test Methods*. Technology Park/Atlanta, USA.
- Wang, X.D., Cui, X. (2005). "*Effect of Ionomers on Mechanical Properties, Morphology, and Rheology of Polyoxymethylene and its Blends with Methyl Methacrylate-Styrene-Butadiene Copolymer*." *European Polymer Journal*, 41 (4), 871- 880.
- Zhang, L, Aro, E.M. (2002). "*Synthesis, membrane insertion and assembly of the chloroplast-encoded D1 protein into photosystem II*". *FEBS Lett* 551.