

EVALUATION OF MORPHOLOGICAL CHANGES IN POLYPROPYLENE MICROPLASTICS PRODUCTS OF PHOTOOXIDATION INDUCED BY UV LIGHT

A. M. Materano F. ^{a*}, J. A. Lezama G. ^{a,b}, B. Rojas de Gascue ^c

^a Departamento de Química. Escuela de Ciencias, Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná, estado Sucre, Venezuela.

^b Laboratorio de Físicoquímica Orgánica y Química Computacional. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente “Dra Susan Tai” (IIBCA-UDO). Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná, estado Sucre, Venezuela.

^c Laboratorio de Polímeros. Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas de la Universidad de Oriente “Dra Susan Tai” (IIBCA-UDO). Universidad de Oriente, Núcleo de Sucre. Cumaná, estado Sucre, Venezuela.

* Correo electrónico: alejandromaterano1@gmail.com, Teléfono: +58 0424-883.41.85

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

The controlled photooxidation process of polypropylene J-643 microplastics (MP) was experimentally evaluated under the incidence of UV-B light up to a maximum exposition time of 75 days, by determining the carbonyl index (IC) from analysis by FTIR spectroscopy. Likewise, the morphological changes in the oxidized polypropylene microplastics were analyzed using an Olympus optical microscope model BX50. Morphologically, an increase in roughness and the appearance of blackened areas was evident in the oxidized PP MPs, not observed in the non-chemically modified MP; This is due to the increase in the exposure time of the samples to UV radiation. In turn, there was a decrease in the mechanical resistance of the material and an increase in its fragility. These changes can be explained from a macromolecular point of view, by the fragmentation of the polymer chains that generates cracks and surface irregularities. Additionally, the calculated IC values suggest a relationship between the longer exposure time to UV radiation and the increase in oxidation of the MP.

Keywords: Microplastics, photooxidation, morphology, polymers, UV radiation.

EVALUACIÓN DE LOS CAMBIOS MORFOLÓGICOS EN MICROPLÁSTICOS DE POLIPROPILENO PRODUCTOS DE LA FOTOOXIDACIÓN INDUCIDA POR LUZ UV

RESUMEN

Se evaluó experimentalmente el proceso de fotooxidación controlado de microplásticos (MP) de PP J-643 bajo la incidencia de luz UV-B hasta un tiempo máximo de exposición de 75 días, mediante la determinación del índice de carbonilo (IC) a partir de análisis por espectroscopia FTIR. De igual forma, se analizaron los cambios morfológicos en los MP de PP oxidados, utilizando un microscopio óptico Olympus modelo BX50. Morfológicamente se evidenció en los MP de PP oxidados un aumento de la rugosidad y aparición de zonas ennegrecidas, no observadas en el MP sin modificar químicamente; esto producto del aumento en el tiempo de exposición de las muestras ante la radiación UV. A su vez, se produjo una disminución en la resistencia mecánica del material y un aumento en su fragilidad. Estos cambios pueden ser explicados desde el punto de vista macromolecular, por la fragmentación de las cadenas del polímero que genera grietas e irregularidades superficiales. Adicionalmente, los valores calculados del IC, sugieren una relación entre el mayor tiempo de exposición a la radiación UV y el incremento de la oxidación de los MP.

Palabras claves: Microplásticos, fotooxidación, morfología, polímeros, radiación UV.

INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos son ampliamente utilizados en la industria y en la vida cotidiana, debido principalmente a su bajo costo de producción [1]. Su alto consumo y la manera en que la sociedad los ha convertido en productos de un solo uso, son algunas de las razones por las que más del 75% del plástico fabricado hasta ahora ya se ha convertido en desechos, de los cuales, más del 50% se encuentra representado por los termoplásticos [2], los más frecuentes son los producidos a base de polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), y poli (cloruro de vinilo) (PVC) [3]. Debido a la alta estabilidad térmica e inercia química de estos materiales, pueden tardar alrededor de 1000 años en degradarse y, en consecuencia, se constituyen durante muchos años como residuos en el ambiente. La mayoría de estos plásticos nunca llegan a desaparecer por completo y, generalmente sufren procesos de fragmentación mecánica generando los denominados microplásticos (MP) [4].

Los MP comprenden todas las partículas provenientes de materiales plásticos cuyas dimensiones oscilan entre 1 μm y 5 mm [5]. Actualmente, los MP se consideran como un tipo de contaminante persistente en el ambiente y dadas sus características microscópicas pueden ser fácilmente introducidos en la cadena trófica [5]. En este sentido, ha

sido reportada la presencia de altas cantidades de MP de PP en el ambiente [6], esto debido a que cerca del 75% de los plásticos desechados indebidamente son materiales de este tipo. Adicionalmente a los procesos de desgaste mecánico, la incidencia de la luz UV sobre la superficie de estos materiales por tiempos de exposición prolongados, favorece su oxidación y la modificación de las cadenas poliméricas que lo constituyen, permitiendo la incorporación de grupos carbonílicos ($\text{C}=\text{O}$) [7], los cuales pueden ser identificados a través de técnicas como la espectroscopia FTIR.

Desde el punto de vista morfológico, los cambios estructurales que se pueden apreciar en los MP como producto de la oxidación, incluyen el desgaste del material, amarillamiento, la erosión y el fisuramiento [8]. Cabe destacar, que este tipo de efectos observados en la morfología de los MP oxidados facilitan los procesos nocivos de adsorción de sustancias bioacumulativas, persistentes y tóxicas (SBPT) en la superficie del material, favorecidos por la rugosidad y la modificación estructural del polímero, que permiten el desarrollo de interacciones entre los MP y los contaminantes que se encuentran en el medio que los rodea, ocurriendo fenómenos de adsorción que además implican interacciones químicas MP-ontaminante (figura 1), que pueden agravar el problema de

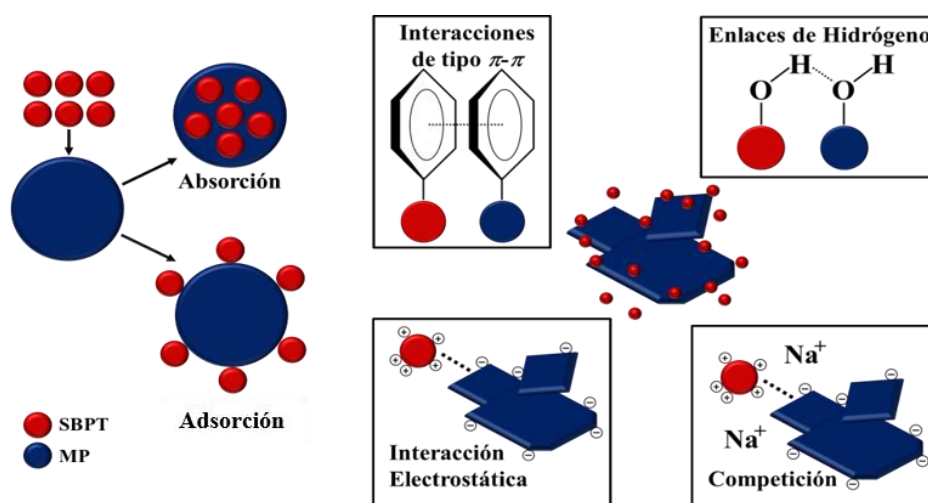


Fig. 1. Interacciones químicas entre MP y SBPT.

polución ambiental [9].

En atención a lo anteriormente mencionado, es importante evaluar el efecto del grado de oxidación en la morfología de MP de PP, dado que éstos son considerados como posibles vectores de transporte de contaminantes en el ambiente, pudiendo alterar los ecosistemas acuáticos al asociarse con SBPT. Es por ello que en esta investigación se evaluaron los cambios morfológicos en MP de PP J-643, empleando microscopía óptica (MO), y espectroscopia FTIR, para determinar el grado de oxidación, expresado por medio del cálculo del índice de carbonilo.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizaron pellets comerciales de PP J-643 (MP primario) fabricado por PROPILVEN.

Fotooxidación de PP

Los pellets de PP J-643 fueron fragmentados mecánicamente hasta alcanzar en su mayoría partículas cuyas dimensiones no excedieron los 5 mm. Posteriormente, se colocaron en cápsulas de Petri de vidrio; dentro de una cámara de lámparas de luz UV-B (320 nm a 285 nm), durante 5, 15, 21, 50 y 75 días. Los MP de PP con diferentes tiempos de exposición, se analizaron por espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier

(FTIR) (empleando el equipo mostrado en la figura 2), con la intención de evaluar el grado de oxidación a través del cálculo del índice de carbonilo.

Análisis por espectroscopia FTIR

Los espectros infrarrojos fueron registrados en un espectrómetro marca Perkin Elmer, modelo Frontier, con un brazo de reflectancia total atenuada (ATR) acoplado. Se midió la transmitancia en un rango preestablecido entre 4000 cm^{-1} a 700 cm^{-1} , recolectando 32 barridos, bajo una resolución de 2 cm^{-1} .

Determinación del índice de carbonilo en los microplásticos fotooxidados

A partir de los espectros FTIR, se calculó el índice de carbonilo (IC) de cada una de las muestras de MP de PP fotooxidados mediante la ecuación 1:

$$IC = \frac{A_{C=O}}{A_{C-C}} \quad (1)$$

donde, $A_{C=O}$ es el área debajo de la señal del estiramiento del carbonilo, en la región comprendida entre 1850 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , y A_{C-C} es el área debajo de la señal del estiramiento del enlace C-C, en la región comprendida entre 820 cm^{-1} y 790 cm^{-1} . Calculándose el promedio de las áreas descritas, por medio del programa *SpectraGryph 1.2*.

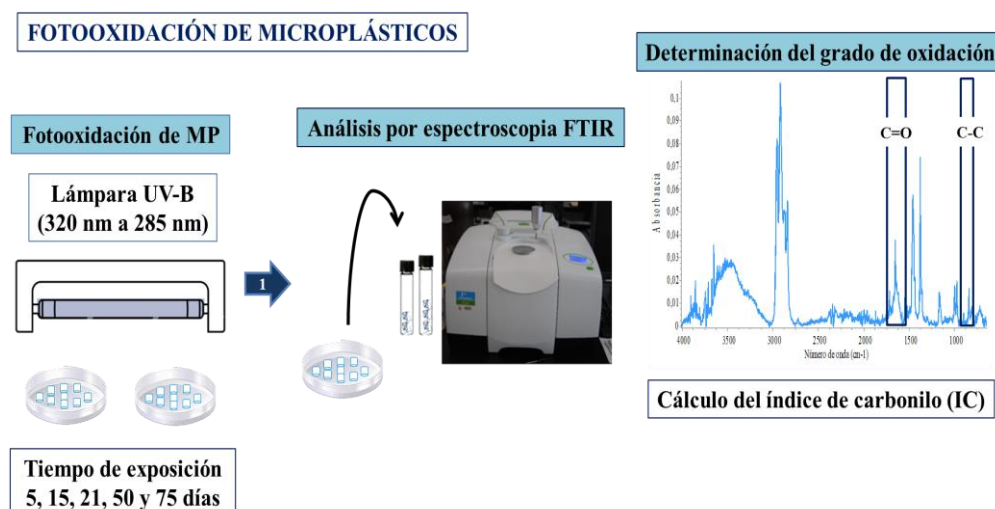


Fig. 2. Esquema del proceso de fotooxidación de los MP de PP J-643.

Caracterización de los microplásticos fotooxidados mediante microscopia óptica

Se realizó un análisis morfológico superficial a los MP de polipropileno fotooxidado (PP_{ox}) y sin modificar (PP), empleándose para ello un microscopio óptico *Olympus* modelo BX50, con lentes de 4x y 10x, con un sistema de cámara digital acoplado, sin una preparación previa de las muestras. El tamaño de los MP y los cambios producto de la fotooxidación, se evaluaron por medio de paquetes computacionales compatibles con Windows, utilizando el software *Motic Advanced 3.2* para su visualización y *Digimizer®* para la determinación de las dimensiones de los mismos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Generalmente, el PP es un tipo de poliolefina que sufre procesos fotooxidativos que involucran reacciones de

Norrish tipo I y II, favoreciéndose la formación de productos secundarios de tipo aldehído, cetona, ácido carboxílico, éster y γ -lactonas (figura 3), siendo estos procesos los responsables de los cambios drásticos en las propiedades físicas y mecánicas del material [10]. El mecanismo de reacción que permite explicar el proceso oxidativo del PP implica inicialmente la generación de especies radicales que pueden sufrir β -escisiones en el polímero, o en presencia de O₂ permitir la generación de radicales alcoxi. Estos últimos conducen a la formación de productos que contienen grupos carbonílicos, como principal característica de la fotooxidación [10].

Particularmente, el PP es una poliolefina con átomos de carbonos terciarios muy vulnerables a la degradación oxidativa bajo la influencia de la luz solar o a temperaturas moderadamente elevadas, con el resultado de que el material se decolora y se vuelve quebradizo [8], efecto que contribuye en la erosión del plástico y la generación de MP.

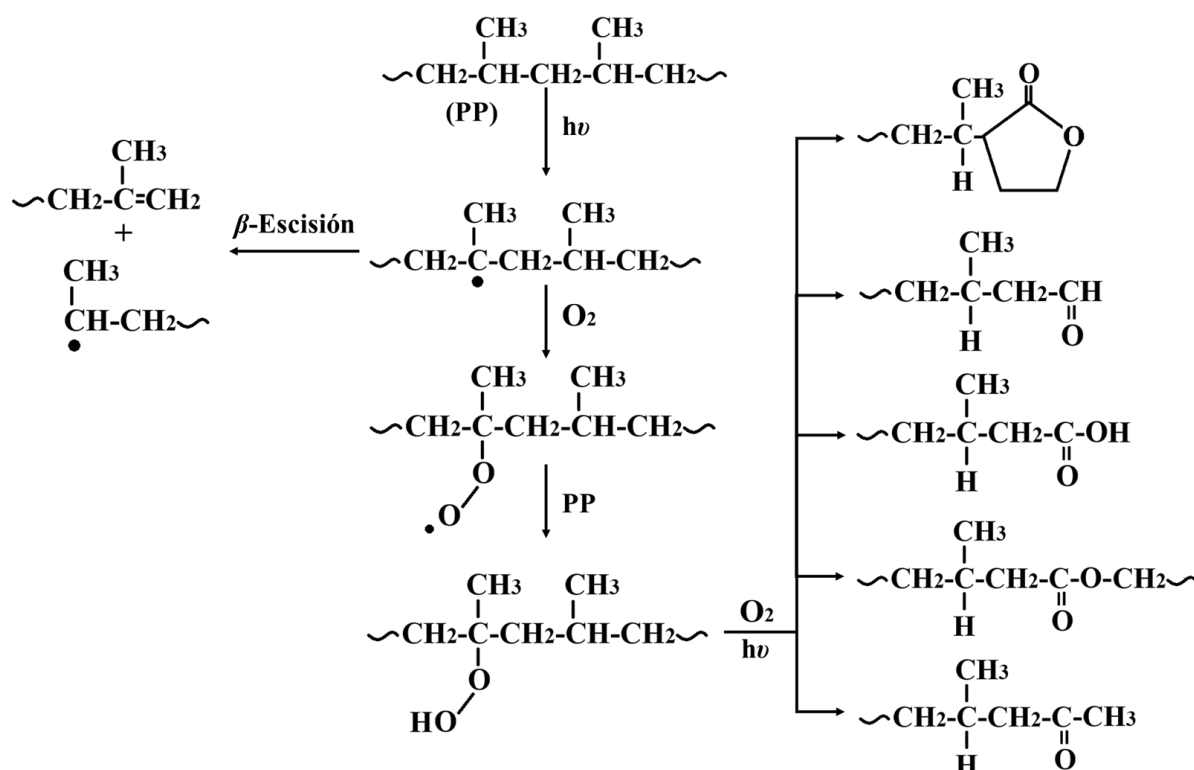


Fig. 3. Mecanismo propuesto para la reacción de fotooxidación de polipropileno [8].

En atención a lo anterior, el progreso del proceso de fotooxidación del PP fue seguido mediante la determinación del índice de carbonilo (*IC*), a través de análisis por espectroscopia FTIR.

En la figura 4, se puede observar un incremento en la intensidad de la señal del infrarrojo, comprendida entre 1580 cm^{-1} y 1850 cm^{-1} , correspondiente al grupo carbonilo, asociado a las muestras de MP de PP_{ox}, e intensificándose la señal a medida que aumentó el tiempo de exposición de las muestras ante la radiación UV.

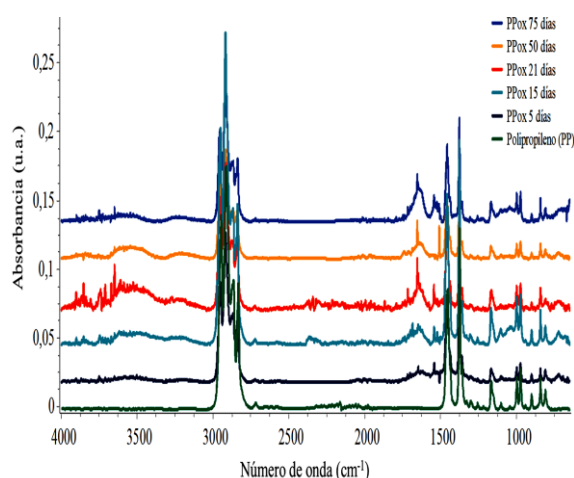


Fig. 4. Espectros FTIR de los MP de PP_{ox} comparados con un estándar de PP.

Comúnmente, los procesos fotooxidativos del PP se han estudiado en la zona de 1710 cm^{-1} ; sin embargo, la oxidación de este material puede ser seguida en la región del IR comprendida entre los 1900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , debido a que se ha evidenciado un amplio dominio del grupo carbonilo con una señal ancha que refleja la formación de diferentes subproductos [8].

En la figura 5 se muestra una ampliación en la región entre los 1900 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} , de los espectros FTIR de los MP de PP sometidos a la fotooxidación. Allí se observa en detalle el incremento en la intensidad de las señales correspondientes a los grupos carbonílicos con el aumento del tiempo de exposición a la radiación UV. Se pueden identificar las señales a 1653 cm^{-1} asignadas al estiramiento del enlace C=O de tipo aldehído, a 1700 cm^{-1} del

estiramiento del C=O de tipo cetona, a 1716 cm^{-1} para el

Tabla 1. Índice de carbonilo de los microplásticos de polipropileno fotooxidados.

Tiempo de exposición (días)	* $A_{(C=O)}$	* $A_{(C-C)}$	<i>IC</i>
5	0,005226	0,006614	0,7901
15	0,003812	0,004677	0,8151
21	0,007538	0,005910	1,2755
50	0,004979	0,003863	1,2889
75	0,009205	0,005938	1,5515

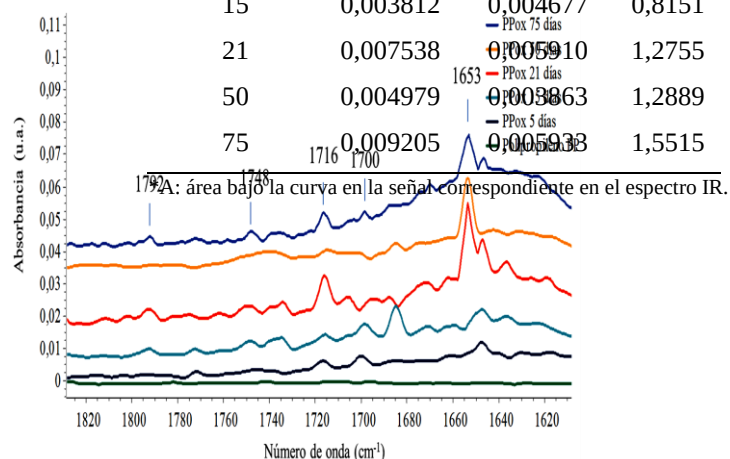


Fig. 5. Espectro FTIR en la región entre 1900 cm^{-1} y 1550 cm^{-1} de los MP-PP_{ox}.

estiramiento del enlace C=O del ácido carboxílico, a 1748 cm^{-1} y 1792 cm^{-1} relacionadas con los estiramientos de los grupos carbonilos del éster y de las γ -lactonas, respectivamente; evidenciando que los MP de PP presentan los productos característicos del proceso oxidativo y que se obtuvieron muestras de MP de PP fotooxidado (MP-PP_{ox}). En este sentido, el *IC* fue determinado mediante de la relación entre las áreas bajo las curvas en la región del carbonilo, entre los 1850 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} ($A_{(C=O)1850-1580}$) y la señal a 809 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del enlace C-C ($A_{(C-C)820-790}$), seleccionada esta última por no presentar cambios significativos con la fotooxidación. Los valores de las áreas para cada MP-PP_{ox} se obtuvieron a través del programa *SpectraGryph 1.2*, mediante la integración del área debajo de la señal seleccionada y obteniéndose el promedio correspondiente.

En la tabla 1, se muestran los valores obtenidos de los *IC* para las muestras de MP de PP oxidados hasta los 75 días, con un $IC_{\text{máximo}} = 1,5515$.

Se puede observar la existencia de una relación (no lineal) entre el incremento del IC con el aumento del tiempo de exposición a la radiación UV, lo cual a su vez se relaciona con una mayor modificación estructural y de forma aleatoria de la cadena polimérica.

Se ha reportado que los procesos fotooxidativos de los MP de PP suelen conducir a la formación de grietas en la superficie del material expuesta a la radiación UV, lo cual tiene un importante efecto en la generación de nanoplásticos (NP) y fragmentos inclusive de menor tamaño [8].

En la figura 6, se comparan las micrografías de un MP de PP sin modificar con un MP de PP_{ox} durante 75 días. La principal diferencia es la pérdida de la homogeneidad y la apariencia lisa en diferentes regiones del PP_{ox}, asociada a la fragmentación del polímero que genera grietas y una superficie irregular con un aumento de regiones rugosas y con una gran cantidad de zonas ennegrecidas (figura 6.c), no observables en el material original (figura 6.a). De igual forma, se observan bordes irregulares e indefinidos en el PP_{ox} (figura 6.d) en contraste con los claramente distinguibles en el PP sin modificar (figura 6.b).

Cabe destacar, que este proceso puede ser explicado desde el punto de vista macromolecular [12]; a través de la escisión aleatoria de la cadena polimérica, se conlleva a una disminución de la masa molecular del polímero, induciéndose la fragilización del material plástico, la pérdida de la resistencia mecánica y finalmente, favoreciendo su fragmentación [13].

Estos cambios observados en la morfología de los MP de PP_{ox} facilitan los procesos de adsorción de contaminantes en la superficie del material, dado que la rugosidad y la modificación estructural del polímero, generados por la fotooxidación favorecen los procesos de interacción entre los MP y los contaminantes que se encuentren en el medio que los rodee [14].

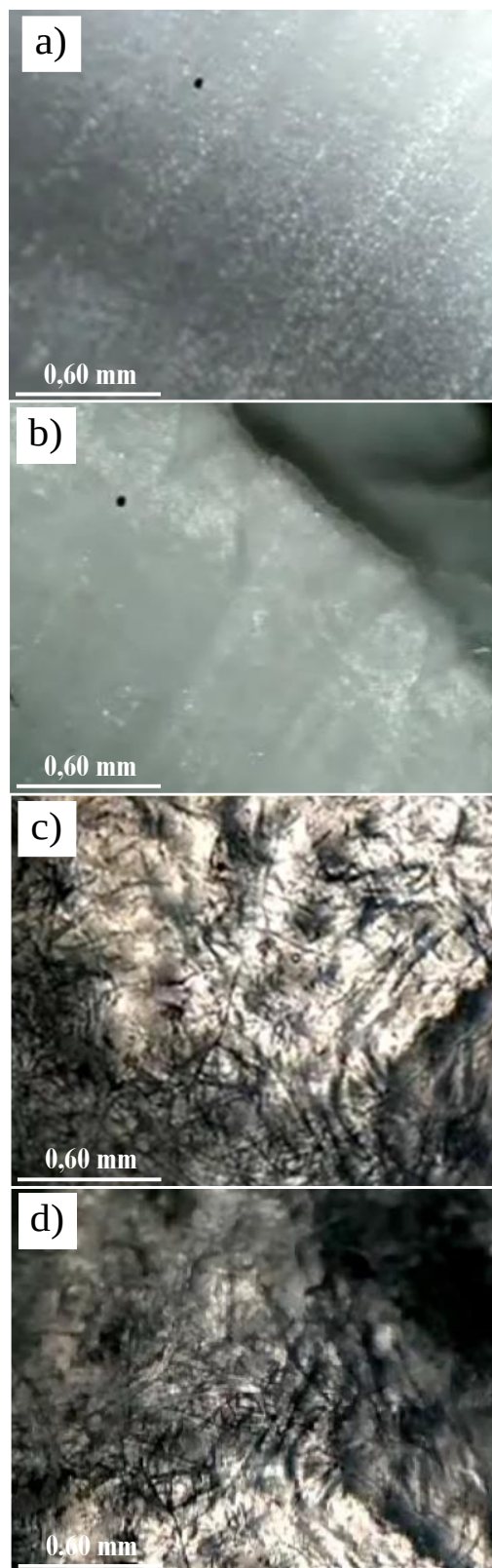


Fig. 6. Micrografías obtenidas por Microscopía óptica de MP de: a, b) PP y c,d) PP_{ox} por 75 días.

CONCLUSIONES

La determinación del IC permitió evaluar la fotooxidación de PP, e inferir que el mayor tiempo de exposición a la radiación UV está relacionado con un incremento de la oxidación de las muestras. Además, este tipo de efectos observados en la morfología del material pudieran propiciar los procesos de arrastre de contaminantes presentes en el medio en el que se encuentren los MP, mediante el desarrollo de interacciones químicas.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Fisicoquímica Orgánica y Química Computacional de la UDO y al Laboratorio de Polímeros del IIBCA-UDO, que permitieron el desarrollo de cada uno de los análisis presentados.

CONFLICTO DE INTERESES

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

REFERENCIAS

- [1] López, J.; Pomaquero, J.; y López, J. (2020) “Análisis de la contaminación ambiental por plásticos en la ciudad de Riobamba” *Polo del Conoc.*, 53: 725-742.
- [2] Elhacham, E.; Ben-Uri, L.; Grozovski, J.; Bar-On, Y.M.; y Milo, R. (2020) “Global human-made mass exceeds all living biomass” *Nature*, 588: 442-444.
- [3] Crawford, C.; y Quinn, B. (2017) “Microplastic Pollutants” Países Bajos, *Elsevier Sci.* Págs. 66-77.
- [4] Tekman, M.; Andreas, B.; Peter, C.; Gutow, L.; y Bergmann, M. (2022). “Impacts of plastic pollution in the oceans on marine species, biodiversity and ecosystems”. *WWF Int.*, 221: 1-17.
- [5] Ríos, M.; Márquez, F.; Gatti, M.; Galván, D.; Bravo, G.; Bigatti, G.; y Brogger, M. (2020) “Residuos plásticos en Argentina. Microplásticos: Macroproblemas” *Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (ANCEFN)*, 16: 8-22.
- [6] Gamboa, A.; Pinto, C.; Gutiérrez, G.; y Ramírez, J. (2022) “Basura plástica y microplásticos:

Contaminantes emergentes presentes en sedimentos de una playa urbana del oriente venezolano” *Sci Eng.* 9: 1-12.

- [7] Tsuji, H.; Echizen, Y.; y Nishimura, Y. (2006) “Photodegradation of biodegradable poly-esters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone)” *Polym Degrad Stab.* 91: 1128-1137.
- [8] Rouillon, C; Bussiere, P.O.; Desnoux, E.; Collin, S.; Vial, C.; Therias, S.; y Gardette, J.L. (2016) “Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation” *Polym Degrad Stab.* 128: 200-218.
- [9] Li, J.; Zhang, K.; y Zhang, H. (2018) “Adsorption of antibiotics on microplastics” *Environ Pollut*, 237: 460-467.
- [10] Macêdo, G.; Belmino, J.; y Rabello, M. (2006) “Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial” *Quim Nova.* 29: 674-680.
- [11] Mendes, L.; Rufino, S.; De Paula, F.; y Torres, A. (2003) “Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City” *Polym Degrad Stab.* 79: 371-383.
- [12] Fayolle, B; Colin, X; Audouin, L; y Verdu, J. (2007) “Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene” *Polym Degrad Stab.* 92: 231-238.
- [13] Fayolle, B; Richaud, E; Colin, X; y Verdu, J. (2008) “Review: degradation-induced embrittlement in semicrystalline polymers having their amorphous phase in rubbery state” *J Mater Sci.* 43: 6999-7012.
- [14] Izquierdo, I. (2019) “Microplásticos y su interacción con los antibióticos” Trabajo para optar por el título de licenciado en farmacia. Facultad de Farmacia, Universidad Complutense, España.