



**GOBIERNO DE  
MÉXICO**



**CONAHCYT**  
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



**CIQA**  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Dirección de Posgrado

Con base en el Artículo 50. Distinciones del Reglamento vigente del Programa de MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS, el Posgrado, otorga al estudiante:

**ORLANDO CASTRO REYNA**

**DISTINCIÓN de GRUADUADO CON HONORES**

Lo anterior en virtud de haber mostrado un excelente desempeño en los cursos comprendidos en el Plan de Estudios del Programa, logrando un promedio de 96/100 y adicionalmente, haber realizado un trabajo de investigación destacado con una defensa oral sobresaliente durante su Examen de Grado. Dicha distinción es avalada por las autoridades del Posgrado y el Jurado Calificador del trabajo de tesis titulado:

**"Desarrollo de Compuestos de Polietileno con Propiedad de Retardancia a la Flama y Fotoodegradabilidad"**

Que fue desarrollado bajo la asesoría del Dr. Luciano Da Silva y el Dr. Saúl Sánchez Valdes.

La presente distinción se firma en la Ciudad de Saltillo Coahuila, a los 02 días del mes de octubre de 2024.

M.C. Gladys de los Santos Villarreal  
Dirección de Posgrado



Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga  
Presidente del Jurado Calificador



GOBIERNO DE  
MÉXICO



CONAHCYT  
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES  
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CIOA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN  
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 7 de octubre de 2024

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

Coordinación de Posgrado  
Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por ORLANDO CASTRO REYNA titulado Desarrollo de Compuestos de Polietileno con Propiedad de Retardancia a la Flama y Fotoodegradabilidad el cual fue presentado el día 02 de octubre de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga  
Presidente

Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez  
Secretario

M.C. Jesús Olivo Padilla  
Vocal

ASESORES

Dr. Luciano Da Silva

Dr. Saúl Sánchez Valdes

## TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

---

AUTOR: ORLANDO CASTRO REYNA

FIRMA



TITULO: Desarrollo de Compuestos de Polietileno con Propiedad de Retardancia a la Flama y Fotoodegradabilidad

ASESORES: Dr. Luciano Da Silva

FIRMA



Dr. Saúl Sánchez Valdes

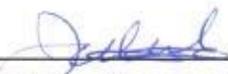
FIRMA

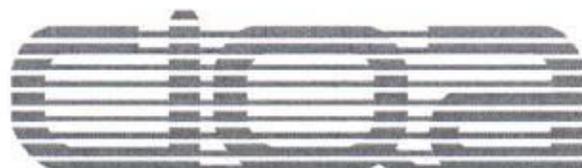
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 02 de Octubre de 2024



  
Dra. Julieta Torres González  
Directora General del CIQA



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

***TESIS***

**Desarrollo de Compuestos de Polietileno con Propiedad de Retardancia a la  
Flama y Fotoodegradabilidad**

***Presentada por:***

**ORLANDO CASTRO REYNA**

***Para obtener el grado de:***

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

***Asesorado por:***

**Dr. Luciano Da Silva  
Dr. Saúl Sánchez Valdes**

**Saltillo, Coahuila. México.**

**Octubre, 2024**

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA**  
**Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros**

*TESIS*

**Desarrollo de Compuestos de Polietileno con Propiedad de Retardancia a la  
Flama y Fotoodegradabilidad**

**Presentada por:**

**ORLANDO CASTRO REYNA**

*Para obtener el grado de:*

**Maestro en Tecnología de Polímeros**

*Asesorado por:*

**Dr. Luciano Da Silva**  
**Dr. Saúl Sánchez Valdes**

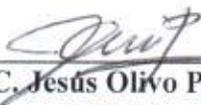
**SINODALES**



**Dr. Juan Guillermo Martínez Colunga**  
**Presidente**



**Dr. Edgar Nazareo Cabrera Álvarez**  
**Secretario**



**M.C. Jesús Olivo Padilla**  
**Vocal**

## DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 2 de octubre de 2024



ORLANDO CASTRO REYNA

Nombre y Firma

## **DEDICATORIA**

Querida familia: Leticia, José Antonio, Sergio Antonio y Juan Fernando,

A menudo, las palabras se quedan cortas para expresar la profundidad de nuestros sentimientos. Aunque no siempre logro estar completamente convencido de muchas cosas, ustedes son el reflejo más cercano de lo que considero amor y bondad. Su presencia, apoyo y cariño han dejado una huella imborrable en mi corazón. Mi ética y mis acciones están siempre influenciadas por tenerlos presentes en mi mente. Gracias por ser parte de mi vida y por compartir este vínculo especial.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero puntualizar mi agradecimiento a:

**CONAHCYT** por proporcionar la beca de manutención para poder llevar a cabo el proyecto de tesis y demás compromisos académicos como lo son congresos, cursos, así como actividades de difusión.

A la comunidad de CIQA, por brindar la infraestructura tanto física como humana.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a la familia Reyna Rodríguez, especialmente a mi abuelo Agustín (QEPD), mi abuelita Guadalupe, mi madrina Blanca y mis tíos Lorena, Francisco y Jaime. También agradezco a la familia Castro Mendoza, destacando a mi abuelo Agapito (QEPD) y a mis tíos Enrique (QEPD), Luciano, Eliecer y Felipa. Además, quiero hacer una mención especial a la familia Pérez Rodríguez por recibirme con tanta amabilidad en su hogar durante mis estudios de maestría. Fue un verdadero placer conocerlos y compartir momentos con ustedes. Don Raúl y mi tía Doña Refugio merecen una distinción especial por su atención y apoyo constante. También agradezco a sus hijos, Elizabeth, Chumi y Arnoldo, por su amabilidad y generosidad.

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Saúl Sánchez Valdés por su disposición y visión, así como al Dr. Luciano Da Silva por su valioso acompañamiento, orientación y experiencia. Agradezco sus comentarios, apoyo y paciencia en todo momento, así como las enriquecedoras charlas de discusión y su genuino interés en mi desarrollo profesional e integral.

Agradezco a los doctores Luis Francisco Ramos, Juan Guillermo Martínez Colunga, Edgar Nazario Cabrera Álvarez y Jesús Olivo Padilla por enriquecer mi trabajo con sus valiosas contribuciones, lo que favoreció la conclusión del proyecto en tiempo y forma.

Quiero expresar mi agradecimiento a todos los profesionales técnicos/administrativos y doctores de los laboratorios y áreas del CIQA, con especial reconocimiento a:

- **Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez y QFB. Carmen Alvarado** por su apoyo para realizar las pruebas de compostaje y microbiológicas.
- **Dr. Jesús Francisco Lara Sánchez:** Por su apoyo en los procedimientos dentro de la planta piloto 1, especialmente en el laboratorio de química. Su compañerismo y habilidad para canalizar con técnicos y departamentos han sido invaluable.

- **Dr. Víctor Javier Cruz Delgado:** Agradezco su capacitación en los equipos de cámara de mezclado y prensas de termocompresión, así como sus comentarios.
- **Dr. Dámaso Navarro Rodríguez** por su apoyo en temas académicos y profesionales.
- **Dr. Luis Ernesto Elizalde Herrera:** Su respaldo en la caracterización mediante NMR y su labor como tutor han sido fundamentales.
- **Dr. José Alberto Rodríguez González:** Agradezco su capacitación en el equipo de extrusión y termosellado.
- **Dra. María Lizet García Salazar:** Su disposición en las actividades del proyecto de tesis, especialmente en los experimentos de la cámara de envejecimiento acelerado, ha sido invaluable.
- **Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez, Dr. Edgar Cuara Díaz e Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva:** Por brindar acceso, capacitación y orientación en los equipos del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG), como SEM, DSC y el equipo de extrusión.
- **Equipo de posgrado:** A M.C. Gladys de los Santos Villareal, M.C. Aída Esmeralda García Valdez, Lic. Nancy Guadalupe Espinosa Pinales y Elvia Guadalupe González, gracias por su colaboración.

A mis profesores, en especial a Hugo Chávez, Ludivina, Hilda Delia, Gerardo Miranda, Victor Manuel, Lulu, José Armando, José Manuel, y a los doctores Dora Mtz, Antonio Loera, Juan Antonio Aguilar Garib, Jesús Botello, Bernardo Refugio, Sofía Vásquez, Selene Sepúlveda, Arnulfo Cubero, Sadasivan Shaji, Nelson Garza y Edgar Reyes Melo (QEPD). También agradezco a los doctores Dámaso Navarro Rodríguez y Odilia Pérez Camacho de CIQA por su valiosa contribución en mi formación. También quiero reconocer a quienes me han brindado inspiración, admiración, apoyo, amistad y aportaciones; siendo de las personas más brillantes, sinceras y/o amables que conozco. Destacando a Luis Enrique, Daniel Saldaña, Aracely Gzz, Luis Daniel Malagón, José Carlos Nucamendi, Cynthia Castillo, Pedro Antonio Espinoza por sus consejos, regaños y recomendaciones, la curadora de series/anime (Gabriela Interrial), María del Pilar Vázquez, Aimeé Hdz., Yeltsin Zarate, mi mentora e influenciadora de coca, pan y ciencia (Karla Fabiola Rdz.), Gerardo Salinas, Francisco Pérez, Gilberto Cruz, Gilberto Blanco, José Mariano, Elías Shalom Rojo Acosta, Diana Esqueda, Brenda Rosales y mi mejor amiga Karla Aguilar.

## RESUMEN

Este trabajo de investigación se centró en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales compuestos a base de LDPE/EVA comercial con el objetivo de mejorar sus propiedades, particularmente en cuanto a retardancia de flama y fotodegradabilidad. Para lograr esto, se sintetizaron y caracterizaron copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN) y estireno-viniltetrazol (StVTz). Este copolímero fue seleccionado debido a sus propiedades potenciales para mejorar la estabilidad térmica. Lo anterior, aunado al uso potencial para ser fotodegradado por el  $\text{TiO}_2$ , promoviendo así la biodegradabilidad de los compuestos.

Se prepararon 16 composiciones a base de LDPE/EVA comercial incorporando StVTz, así como los aditivos: APP,  $\text{TiO}_2$  y/o ZeoChem. Esto mediante los equipos: Brabender Intelplasticorder (de mezclado), prensas para termoformado (para generar placas) y equipo Xplore de extrusión (para la generación de películas). Se emplearon técnicas de caracterización como FTIR y NMR para evaluar la estructura química de los copolímeros. También se emplearon las técnicas de TGA y DSC para evaluar las propiedades térmicas de los materiales. Además, se emplearon las técnicas de cono colorimétrico y UL-94 para determinar las propiedades de FR de los compuestos. Para corroborar esto se emplearon las técnicas espectroscópicas de SEM y EDS. Se empleó la técnica de colorimetría para evaluar el cambio de amarillamiento de los compuestos irradiados con luz UV-340 nm en cámara de envejecimiento acelerado. Esto para los diferentes tiempos de exposición (200, 400 y 600 h). Se utilizó la técnica de FTIR para observar cambios en los grupos funcionales asociados a los procesos oxidativos. Finalmente se empleó la técnica de halo de inhibición para determinar la actividad antimicrobiana de los compuestos preparados.

Los resultados de cono colorimétrico mostraron una mejora significativa en las propiedades de FR gracias a la formación de una capa protectora. La composición N logró una disminución del 59.4% en el pHRR, un aumento del TTI a 160s contra 113s de la resina LDPE/EVA, así como un FIGRA de 6.13 contra un FIGRA de 13.30 kW/m-s para la resina. Esta composición obtuvo una clasificación UL-94 HB.

Se evaluó la capacidad de los compuestos para degradarse en un ambiente de compostaje. Aunque se observaron signos de interacción con los microorganismos, existen resultados pendientes para determinar la biodegradabilidad de los compuestos.

La actividad antimicrobiana se estudió mediante la técnica de halo de inhibición. Para los compuestos sin irradiar no se observó adhesión de las cepas de bacterias sobre los compuestos. Tanto para los compuestos irradiados con luz UV, así como para los compuestos posteriores al compostaje, los resultados se encuentran pendientes.

Se estudió el efecto de la exposición a radiación UV en las propiedades de los materiales compuestos (películas) para los tiempos de exposición (200, 400 y 600 h). Mediante FTIR se dio seguimiento al cambio en la banda de los grupos asociados a la oxidación, observándose un cambio coherente y gradual con los procesos oxidativos. Para las propiedades mecánicas se observaron cambios atribuidos a la oxidación de los compuestos.

Finalmente, los compuestos de LDPE/EVA en las composiciones evaluadas son materiales prometedores para aplicación en retardancia de flama. De igual forma, los compuestos presentan parámetros favorables para procesos de fotodegradación, con evidencia de biodegradación.

**Palabras clave:** LDPE/EVA, aditivos, compuestos, retardancia de flama, biodegradabilidad, copolímeros, propiedades térmicas, propiedades mecánicas, envejecimiento, radiación UV, fotodegradación, compostaje.

## ABSTRACT

This research focused on the development and characterization of new composite materials based on commercial LDPE/EVA to improve their properties, in terms of flame retardancy (FR) and photodegradability. To achieve this, styrene-acrylonitrile (SAN) and styrene-vinyltetrazole (StVTz) copolymers were synthesized and characterized. This copolymer was selected due to its potential properties to improve FR. The above, together with the potential use for photodegradation by TiO<sub>2</sub>, thus promoting the biodegradability of the compounds. 16 compositions based on commercial LDPE/EVA incorporating StVTz, as well as the additives: APP, TiO<sub>2</sub> and/or ZeoChem were prepared. This was done using Brabender Intel-plasticorder (for mixing), thermoforming presses (to generate plates), and Xplore extrusion equipment (for the generation of films). Characterization techniques such as FTIR and NMR were used to evaluate the chemical structure of the copolymers. TGA and DSC techniques were also used to evaluate the thermal properties of the materials. In addition, the cone calorimeter and UL-94 techniques were used to determine the FR properties of the composites. To corroborate this, SEM and EDS spectroscopic techniques were used. Colorimetry was used to evaluate the change in yellowing of the compounds irradiated with UV-340 nm light in an accelerated aging chamber. This is for the different exposure times (200, 400, and 600 h). FTIR was used to observe changes in the functional groups associated with oxidative processes. Finally, the zone of inhibition technique was used to determine the antimicrobial activity of the prepared compounds. The cone calorimeter results showed a significant improvement in FR properties thanks to the formation of a protective layer. Composition N achieved a 59.4% reduction in pHRR, an increase in TTI to 160s versus 113s for the LDPE/EVA resin, as well as a FIGRA of 6.13 versus a FIGRA of 13.30 kW/m-s for the resin. This composition achieved a UL-94 HB rating. The ability of the compounds to degrade in a composting environment was evaluated. Finally, the LDPE/EVA compounds in the evaluated compositions are promising materials for application in FR. Likewise, the compounds present favorable parameters for photodegradation processes, with evidence of biodegradability.

**Keywords:** LDPE/EVA, additives, composites, flame retardancy, biodegradability, copolymers, thermal properties, mechanical properties, aging, UV radiation, photodegradation, composting.

## I.TABLA DE CONTENIDO

	<i>Página</i>
DEDICATORIA.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
RESUMEN .....	iv
ABSTRACT.....	vi
i.TABLA DE CONTENIDO.....	vii
ii.ÍNDICE DE FIGURAS .....	xi
iii.ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
iv.ACRÓNIMOS.....	xiv
1. INTRODUCCIÓN .....	1
2. ANTECEDENTES.....	2
2.1 Aplicación e impacto ambiental de plásticos .....	2
2.2 Ciclo de vida .....	5
2.3 Recuperación y rehúso de polímeros .....	7
2.4 Proceso normal de descomposición .....	9
2.5 Mecanismos de degradación en polímeros .....	11
2.6 Mecanismos de acción foto catalítica oxidativa en compuestos de polietileno.....	13
2.7 Biodegradación .....	14
2.8 Dióxido de titanio .....	20
2.9 Acción fotocatalítica del TiO <sub>2</sub> .....	21
2.10 Retardación a la flama y degradación térmica .....	23
2.10.1 Retardantes a la flama más comunes .....	24
2.10.2 Los FR basados en fósforo.....	25
2.10.3 Los FR basados en nitrógeno.....	26

2.10.4	Los hidróxidos inorgánicos.....	26
2.10.5	Los compuestos de boro.....	27
2.10.6	Retardantes con silicio.....	27
2.10.7	Acción física.....	27
2.10.8	Acción química.....	28
2.10.9	Mecanismo intumescente.....	28
2.10.10	Zeolitas.....	29
2.10.11	Polifosfato de amonio.....	30
2.11	Síntesis de tetrazoles.....	31
2.12	Propiedades fisicoquímicas de los tetrazoles y sus aplicaciones.....	32
2.13	Degradación del tetrazol.....	34
2.14	Justificación y contribución científica.....	35
3.	HIPÓTESIS.....	36
4.	OBJETIVO GENERAL.....	36
4.1	OBJETIVOS PARTICULARES.....	36
5.	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
5.1	Materiales y reactivos.....	37
5.2	Copolímero de estireno acrilonitrilo (SAN).....	37
5.3	Síntesis del copolímero de tetrazol (StVTz).....	38
5.4	Preparación de los compuestos.....	38
5.5	Obtención de los pellets.....	39
5.6	Preparación de placas.....	39
5.7	Preparación de películas.....	39
5.8	Caracterización química.....	40
5.8.1	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	40

5.8.2 Cromatografía por permeación en gel (GPC) .....	40
5.8.3 Resonancia magnética nuclear (NMR) .....	40
5.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	40
5.8.5 Características fotoquímicas .....	41
5.9 Caracterización térmica .....	41
5.9.1 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	41
5.9.2 Propiedades térmicas por DSC .....	41
5.9.3 Pruebas de inflamabilidad UL-94 .....	42
5.9.4 Cono calorimétrico (CCT) .....	42
5.10 Caracterización mecánica: ensayos de tensión .....	42
5.11 Pruebas microbianas .....	42
5.12 Características de biodegradabilidad .....	43
5.12.1 Análisis del suelo .....	44
6. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	44
6.1 Síntesis de los copolímeros .....	44
6.2 Estireno vinil tetrazol (StVTz).....	54
6.3 Preparación de los compuestos .....	62
6.4 FTIR de los compuestos.....	63
6.5 Caracterización térmica de los compuestos .....	66
6.5.1 Análisis termogravimétrico de los compuestos (TGA).....	66
6.5.2 Análisis de calorimetría diferencia de barrido de los compuestos (DSC) .....	68
6.6 Retardancia de flama de los compuestos .....	70
6.6.1 UI-94 horizontal .....	70
6.6.2 Cono calorimétrico.....	73
6.6.2.1 Microanálisis de las cenizas producto del cono calorimétrico.....	81

6.7 Caracterización mecánica de los compuestos .....	85
6.8 Fotodegradación.....	88
6.8.1 Colorimetría de las muestras: CIELAB / amarillamiento.....	93
6.8.2 FTIR de los compuestos en cámara de envejecimiento acelerado por UV....	103
6.8.3 Efecto del envejecimiento UV en la estabilidad térmica de compuestos LDPE/EVA.....	109
6.8.4 Propiedades mecánicas de los compuestos envejecidos .....	112
6.9 Compostaje .....	115
6.9.1 Determinación del grado de desintegración bajo compostaje.....	116
6.10 Propiedades microbiológicas de los compuestos.....	121
6.11 Mecanismo propuesto de fotodegradabilidad .....	125
CONCLUSIONES .....	127
TRABAJO FUTURO.....	128
BIBLIOGRAFÍA .....	128
ANEXOS .....	139
10.1 Comparación del efecto de la adición de ZeoChem y TiO <sub>2</sub> .....	139
10.2 APP en fertilizantes.....	139
10.3 APP en retardancia a la flama .....	140
10.4 ZeoChem en retardancia de flama .....	140
10.5 Composiciones de SAN comercial .....	140
10.6 Evidencia de degradación .....	141
10.7 Liberación de nutrientes para plantas .....	141
10.8 Requerimientos para revestimiento de cables.....	141
10.9 Diferencias en las composiciones de StVTz por las metodologías de TGA y NMR	

10.10	NMR para comprobar degradación.....	144
10.11	Cambios de cristalinidad del ldpe/EVA .....	144
10.12	Explicación de cristalinidad de algunos compuestos.....	146
10.13	Comentarios sobre cambios de propiedades mecánicas/protección .....	149
10.14	Estructura color amarillo .....	150
10.15	Comparación de propiedades mecánicas entre evaluación de placa y películas	150
10.16	Comportamiento del módulo de Young de las placas sin irradiar.....	152
11.	Bibliografía de anexos .....	155

## II.ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Proyección de uso de plásticos del 2019 al 2060. ....	<b>4</b>
<b>Figura 2.</b>	Destino final de los plásticos en valores porcentuales por categoría y tipo de plástico. ....	<b>5</b>
<b>Figura 3.</b>	Estructuras químicas del Bisfenol A y del Ftalato. ....	<b>6</b>
<b>Figura 4.</b>	Códigos de empaque por la sociedad de plásticos de la industria. ....	<b>8</b>
<b>Figura 5.</b>	Jerarquía de desechos. ....	<b>8</b>
<b>Figura 6.</b>	Procesos de administración de desechos plásticos. ....	<b>10</b>
<b>Figura 7.</b>	Estructuras del polietileno. ....	<b>11</b>
<b>Figura 8.</b>	Estructuras del PLA, PHA y el PBS. ....	<b>15</b>
<b>Figura 9.</b>	Mecanismos de enzimas que degradan micro y nano plásticos. ....	<b>18</b>
<b>Figura 10.</b>	Degradación microbiana del polietileno. ....	<b>18</b>
<b>Figura 11.</b>	Vías metabólicas sugeridas para la degradación del polietileno en condiciones aeróbicas. ....	<b>19</b>
<b>Figura 12.</b>	Esquema de foto descomposición de compuestos orgánicos. ....	<b>20</b>
<b>Figura 13.</b>	Tautomerismo del tetrazol. ....	<b>32</b>
<b>Figura 14.</b>	Ruta sintética del copolímero estireno-vinil-tetrazol. ....	<b>33</b>

<b>Figura 15.</b> Esquema de reacción de preparación del SAN. ....	<b>44</b>
<b>Figura 16.</b> Etapas de reacción para la obtención del SAN. ....	<b>47</b>
<b>Figura 17.</b> FTIR del SAN. ....	<b>48</b>
<b>Figura 18.</b> Espectro $^1\text{H}$ NMR del SAN. ....	<b>49</b>
<b>Figura 19a.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ NMR del SAN. ....	<b>49</b>
<b>Figura 19b.</b> Resonancia de sólidos de $^{13}\text{C}$ del SAN. ....	<b>50</b>
<b>Figura 21.</b> TGA del SAN. ....	<b>52</b>
<b>Figura 22.</b> DSC del SAN. ....	<b>53</b>
<b>Figura 23.</b> Mecanismo de reacción para la obtención del copolímero StVTz. ....	<b>54</b>
<b>Figura 24.</b> FTIR del StVTz. ....	<b>55</b>
<b>Figura 25.</b> FTIR del StVTz zona $1700\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . ....	<b>56</b>
<b>Figura 26.</b> $^1\text{H}$ NMR del StVTz. ....	<b>57</b>
<b>Figura 27.</b> Espectro $^{13}\text{C}$ NMR del StVTz. ....	<b>58</b>
<b>Figura 28.</b> Resonancia de sólidos de $^{13}\text{C}$ del StVTz. ....	<b>58</b>
<b>Figura 29.</b> TGA del StVTz. ....	<b>60</b>
<b>Figura 30.</b> DSC del StVTz. ....	<b>61</b>
<b>Figura 31.</b> Proceso para la obtención de los pelles de los compuestos. ....	<b>62</b>
<b>62</b>	
<b>Figura 34.</b> FTIR del LDPE/EVA comercial, StVTz, APP, $\text{TiO}_2$ y ZeoChem. ....	<b>64</b>
<b>Figura 35.</b> FTIR de los compuestos LDPE/EVA sin tratamiento. ....	<b>65</b>
<b>Figura 36.</b> Termogramas de TGA y DTG de los compuestos sin tratamiento. ....	<b>66</b>
<b>Figura 37.</b> Termogramas de DSC de los compuestos sin tratamiento. ....	<b>69</b>
<b>Figura 38.</b> Cono calorimétrico de los compuestos sin tratamiento. ....	<b>75</b>
<b>Figura 39.</b> Fotografías de las muestras antes y después del ensayo de cono calorimétrico. ....	<b>76</b>
<b>Figura 40.</b> Cono calorimétrico de los compuestos sin tratamiento seleccionados. ....	<b>78</b>
<b>Figura 41.</b> Características fotoquímicas en cámara de envejecimiento UV. ....	<b>89</b>
<b>Figura 42.</b> Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (I, E, K) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición. ....	<b>101</b>
<b>Figura 43.</b> Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (J, H, O) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición. ....	<b>102</b>

<b>Figura 44.</b> Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (P, Q, N) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición. ....	<b>102</b>
<b>Figura 45.</b> FTIR de los compuestos con tratamiento en cámara de envejecimiento con radiación UV-340 nm. ....	<b>108</b>
<b>Figura 46.</b> Proceso de oxidación de materia orgánica vía formación de grupos funcionales. ....	<b>109</b>
<b>Figura 47.</b> Termogramas de TGA y DTG de los compuestos con tratamiento en cámara de envejecimiento con radiación UV-340 nm. ....	<b>112</b>
<b>Figura 48.</b> Preparación de la prueba de características de biodegradabilidad. ....	<b>116</b>
<b>Figura 49.</b> Ejemplo de halo de inhibición. ....	<b>122</b>
<b>Figura 50.</b> Mecanismo propuesto de foto degradabilidad. ....	<b>126</b>
<b>Figura A.</b> FTIR de los compuestos. ....	<b>147</b>
<b>Figura B.</b> DSC de los compuestos. ....	<b>148</b>
<b>Figura C.</b> TGA de los compuestos. ....	<b>149</b>
<b>Figura D.</b> Comparación de las propiedades mecánicas: (a) placas y (b) películas. ....	<b>152</b>
<b>Figura E.</b> Comparación del módulo de Young para las placas sin tratar. ....	<b>155</b>

### III.ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Revisión de los métodos de degradación no biológicos para el polietileno. ....	<b>16</b>
<b>Tabla 2.</b> Formulaciones para los compuestos preparados. ....	<b>38</b>
<b>Tabla 3.</b> Composición de la composta a utilizar. ....	<b>43</b>
<b>Tabla 4.</b> Metodología de monitoreo. ....	<b>43</b>
<b>Tabla 5.</b> Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros SAN. ....	<b>51</b>
<b>Tabla 6.</b> Composición obtenida para el copolímero StVTz. ....	<b>59</b>
<b>Tabla 7.</b> Composición obtenida para el copolímero StVTz. ....	<b>60</b>
<b>Tabla 8.</b> Residuos de los compuestos. ....	<b>68</b>
<b>Tabla 9.</b> Parámetros de cristalización y fusión de los compuestos [64]. ....	<b>71</b>
<b>Tabla 10.</b> Resultados de UL-94 horizontal. ....	<b>72</b>
<b>Tabla 11.</b> Resultados de cono calorimétrico. ....	<b>79</b>
<b>Tabla 12.</b> Micrografías SEM de la capa de las cenizas (muestras seleccionadas). ....	<b>82</b>
<b>A 200, 700 y 1500 aumentos. ....</b>	<b>82</b>

Tabla 13. Composición porcentual en masa de las cenizas analizadas por EDS. ....	84
Tabla 14. Composición de las cenizas analizadas por EDS.....	85
Tabla 15. Resultados del ensayo de tensión.....	87
Tabla 16. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 200 h. ....	96
Tabla 17. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 400 h. ....	97
Tabla 18. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 600 h. ....	99
Tabla 19. Cuantificación de las bandas para evaluar la degradación. ....	105
Tabla 20. Propiedades mecánicas de las películas sin envejecer y envejecidas. ....	113
Tabla 21. Fotografías de día 0, y día 90 de los sistemas analizados por las pruebas ISO 20200. ....	118
Tabla 22. Masa inicial, final y factor de desintegración de los sistemas analizados por la prueba ISO 20200.....	119
Tabla 23. Resultados de las propiedades microbiológicas. ....	122
Tabla 24. Crecimiento de bacterias por halo de inhibición contra SA a los 15 días. ....	123
Tabla 25. Crecimiento de bacterias por halo de inhibición contra E-coli a los 15 días. ....	124
Tabla A. Porcentajes de cristalinidad por DSC. ....	148
Tabla B. Resultados del ensayo de tensión a las placas sin envejecer.....	152
Tabla C. Propiedades mecánicas de las películas sin envejecer.....	152

#### IV.ACRÓNIMOS

- **PE:** Polietileno
- **LDPE:** Polietileno de baja densidad
- **HDPE:** Polietileno de alta densidad
- **LLDPE:** Polietileno lineal de baja densidad
- **PP:** Polipropileno
- **PVC:** Policloruro de vinilo
- **PET:** Polietileno tereftalato

- **PS:** Poliestireno
- **PTFE:** Politetrafluoroetileno
- **PLA:** Ácido poliláctico
- **PHA:** Polihidroxialcanoato
- **PBS:** Polibutileno succinato
- **SAN:** Copolímero de estireno y acrilonitrilo
- **PDMS:** Polidimetilsiloxano
- **POSS:** Polisilsesquioxano
- **EVA:** Etilvinil acetato
- **StVTz:** Copolímero de estireno y viniltetrazol
- **APP:** Polifosfato de amonio
- **TiO<sub>2</sub>:** Dióxido de titanio
- **ZeoChem:** Zeolita comercial
- **FTIR:** Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
- **SEM:** Microscopía electrónica de barrido
- **EDS:** Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X
- **TGA:** Análisis termogravimétrico
- **DSC:** Calorimetría diferencial de barrido
- **GPC:** Cromatografía por permeación en gel
- **NMR:** Resonancia magnética nuclear
- **GEI:** Gases de efecto invernadero
- **RSU:** Residuos sólidos urbanos

- **ACV:** Análisis del ciclo de vida
- **UV:** Ultravioleta
- **OH:** Radical hidroxilo
- **O<sub>2</sub><sup>•-</sup>:** Anión superóxido
- **T<sub>g</sub>:** Temperatura de transición vítrea
- **T<sub>d</sub>:** Temperatura de degradación
- **T<sub>m</sub>:** Temperatura de fusión
- **X<sub>c</sub>:** Grado de cristalinidad
- **Đ:** Dispersidad molecular
- **D:** Factor de desintegración
- **M<sub>n</sub>:** Peso molecular promedio en número
- **M<sub>w</sub>:** Peso molecular promedio en peso
- **FR:** Retardante de flama
- **IFR:** Retardante de flama intumescente
- **ADH1:** Alcohol deshidrogenasa 1
- **ADH2:** Aldehído deshidrogenasa 2
- **BVMO:** Monooxigenasas de Baeyer-Villiger
- **MOFs:** Marcos metal-orgánicos
- **UL-94:** Norma de seguridad para inflamabilidad de plásticos
- **ASTM:** Sociedad Americana para Pruebas y Materiales
- **OECD:** Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
- **BPA:** Bisfenol A

- **MLM:** Melamina
- **LDH:** Hidróxidos dobles laminares
- **BA:** Ácido bórico
- **CHCl<sub>3</sub>** - Cloroformo
- **HCl:** Ácido clorhídrico
- **DMF:** Dimetilformamida
- **SSD:** Dodecil sulfato de sodio

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la preocupación por el medio ambiente ha llevado a la búsqueda de alternativas más sostenibles en diversos sectores de la industria. Uno de los mayores desafíos que enfrenta la sociedad actual es la reducción de la cantidad de residuos plásticos que se generan en el planeta. En este contexto, el desarrollo de nuevos materiales con propiedades reforzantes y biodegradables se ha convertido en un tema de gran interés en la industria. El polietileno es uno de los plásticos más utilizados en la industria debido a su bajo costo, su alta resistencia y su versatilidad. Sin embargo, su durabilidad también es una desventaja, ya que tarda cientos de años en degradarse en el medio ambiente. Por ello, se han desarrollado diversas estrategias para mejorar sus propiedades y reducir su impacto ambiental [1], [2], [3], [4].

Los compuestos de polietileno que contienen copolímeros del tetrazol y dióxido de titanio presentan una alternativa prometedora debido a su capacidad para combinar las propiedades del polietileno con las características reforzantes y biodegradables de estos copolímeros. El tetrazol, un compuesto orgánico utilizado como aditivo en diversos productos químicos, y el dióxido de titanio, un compuesto inorgánico utilizado como pigmento blanco y agente fotocatalítico, se combinan con el polietileno para obtener materiales con propiedades mecánicas modificadas, con la posibilidad de ser fotodegradados. El uso de materiales biodegradables evita la acumulación de residuos plásticos en el suelo y fomenta la regeneración natural. Este proyecto tiene como objetivo explorar las posibilidades de los compuestos de polietileno dopados con copolímeros del tetrazol y dióxido de titanio para desarrollar materiales más resistentes y respetuosos con el medio ambiente. Se realizarán evaluaciones de las propiedades mecánicas de estos compuestos. También se investigará su biodegradabilidad, lo que contribuiría a reducir el impacto ambiental de esta actividad [1], [2], [3], [4].

Los plásticos, presentan requerimientos importantes como la capacidad de una retardancia a la flama que se encuentre en un rango apropiado. En este contexto, surge la propuesta innovadora de utilizar compuestos de polietileno de baja densidad con etilvinilacetato (LDPE/EVA) dopados con copolímeros de tetrazol (StVTz), polifosfato de amonio (APP) y dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). Estos compuestos no solo prometen propiedades mecánicas y de retardancia a la flama adecuadas para su aplicación, sino que también, bajo determinadas condiciones de tiempo de exposición a la luz y a la humedad, puede degradarse.

## 2. ANTECEDENTES

### 2.1 APLICACIÓN E IMPACTO AMBIENTAL DE PLÁSTICOS

En el pasado, el plástico se consideró un material versátil y económico debido a sus propiedades únicas, como su densidad, impermeabilidad, capacidad de aislamiento y la incorporación de aditivos durante su fabricación, como pigmentos, plastificantes, retardantes de flama y antioxidantes, que mejoran sus propiedades y aplicaciones. La acumulación de plásticos en el medio ambiente ha recibido atención global debido a su amplio consumo, bajas tasas de reciclaje y mal manejo, lo que presenta riesgos potenciales para la salud humana y el medio ambiente. Los micro y nano plásticos son partículas de plástico con un tamaño inferior a 5 mm, y esta definición ha sido adoptada por la sociedad científica actualmente. Los micro y nano plásticos se encuentran ampliamente distribuidos en todo el ecosistema, incluyendo agua dulce, agua salada, fondos marinos profundos, núcleos de hielo, suelo, aire, organismos vivos e incluso en humanos, estos se encuentran en distintas escalas: mega plásticos (>500 mm), macro plásticos (50-500 mm), meso plásticos (5-50 mm), microplásticos (0.001-5 mm) y nano plásticos (<0.001 mm) [1].

Los plásticos son versátiles debido a su capacidad de ser moldeados en diversas formas y tamaños, lo que los hace útiles en muchas aplicaciones. Son resistentes a la corrosión y a la mayoría de los productos químicos, lo que los convierte en una opción preferida en situaciones en las que otros materiales no funcionarían. Los plásticos tienen numerosas aplicaciones, desde envases y embalajes hasta dispositivos médicos, productos electrónicos, automóviles, aviones, construcción, muebles y otros bienes de consumo. Además, los plásticos han contribuido al desarrollo de sistemas de almacenamiento de datos de alta densidad y han permitido la reducción del tamaño y peso de muchos dispositivos, lo que ahorra energía. Sin embargo, el uso generalizado de plásticos ha generado problemas ambientales, especialmente la contaminación. Los plásticos pueden tardar cientos de años en descomponerse, lo que lleva a su acumulación en el medio ambiente durante décadas o incluso siglos. La contaminación plástica tiene un impacto negativo en la vida silvestre y los ecosistemas acuáticos, ya que los animales pueden confundir los plásticos con alimentos y su ingestión puede causar asfixia o bloqueos intestinales. Además, los plásticos pueden liberar sustancias químicas tóxicas cuando se descomponen o se queman.

Para abordar estos problemas, se han implementado diversas estrategias. Algunas de ellas incluyen reducir el uso de plásticos de un solo uso, fomentar el reciclaje y la economía circular,

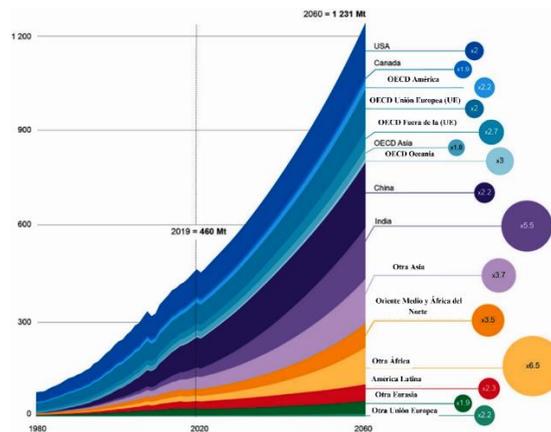
adoptar materiales alternativos biodegradables y compostables, hacer notar al público sobre la importancia de reducir el consumo de plásticos y gestionar adecuadamente los residuos. Estas medidas buscan minimizar el impacto negativo de los plásticos en el medio ambiente y promover prácticas más sostenibles [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15].

La pirólisis de tipo hidrotérmico es una opción más eficiente para la descomposición en términos de energía neta producida, mientras que la catalítica lo es en términos de reducción del impacto ambiental debido a su capacidad para producir combustibles líquidos con bajo contenido de azufre. La regeneración implica restaurar el material original mediante procesos físicos o químicos, mientras que la recuperación consiste en obtener el material original a partir de residuos o desechos plásticos. Estos procesos también contribuyen a reducir la cantidad de energía necesaria para la fabricación de nuevos materiales. La pirólisis, hidrólisis y fermentación son algunas de las técnicas utilizadas para recuperar y reciclar plásticos [3], [4]. Las políticas públicas relacionadas con el uso de bolsas de plástico pueden tener un gran impacto en la reducción de la contaminación por plásticos. La implementación de estas políticas puede reducir significativamente el uso de bolsas de plástico y, por lo tanto, disminuir la contaminación por plásticos [5].

Los nano plásticos son partículas de plástico con un tamaño inferior a 100 nanómetros. Pueden ser generados por la descomposición de plásticos más grandes o fabricados intencionalmente para su uso en campos como la medicina y la electrónica. Aunque se sabe poco sobre los efectos de los nano plásticos en el medio ambiente, se cree que pueden tener un impacto significativo en la vida silvestre y los ecosistemas acuáticos. Se estima que entre 4.8 y 12.7 millones de toneladas métricas de residuos plásticos llegan al océano desde tierra cada año. Esta entrada de residuos plásticos desde tierra puede tener consecuencias importantes para la vida silvestre y los ecosistemas acuáticos. Los residuos plásticos pueden ser transportados por ríos y arroyos hacia el océano, donde se acumulan en grandes cantidades. Además, el viento y las corrientes marinas también pueden arrastrar los residuos plásticos hacia el océano. Una vez en el océano, estos residuos pueden ser ingeridos por los animales marinos y causar daños en los ecosistemas acuáticos. El intercambio hiporreico, que es el movimiento del agua entre el río y el sedimento del lecho fluvial, es un proceso importante para predecir el destino de los microplásticos en los ríos. Este proceso puede transportar microplásticos hacia el sedimento del río, donde se acumulan y persisten durante largos períodos de tiempo. Sin embargo, se requiere de más investigación para comprender completamente los efectos de los nano plásticos y tomar medidas

adecuadas para mitigar su impacto en el medio ambiente [11], [12], [13]. Se necesitan más investigaciones para comprender mejor estos efectos y desarrollar soluciones para reducir su impacto ambiental negativo [15].

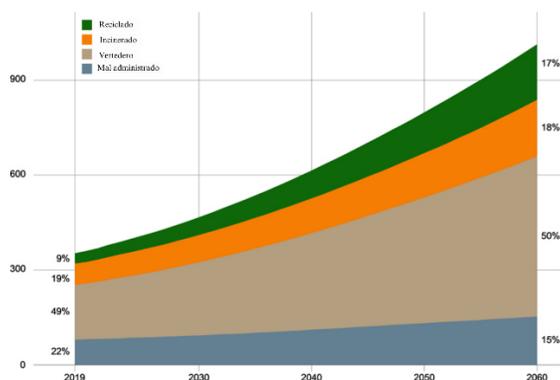
En las Figuras 1, y 2 se muestran una serie de gráficos que plasman el panorama actual y proyectado respecto a los plásticos y su impacto en el medio ambiente, elucidando la importancia de seguir realizando investigación en estos rubros. En la Figura 1 se muestran las proyecciones actuales de los polímeros, donde los números en el círculo en el lado derecho del gráfico indican el crecimiento del uso de plásticos desde 2019 (línea discontinua) hasta 2060 para cada región (por ejemplo, x2 significa una duplicación del uso de plásticos). En dicho gráfico se puede interpretar que el uso de plásticos crecerá más rápidamente en las economías emergentes y en desarrollo de África y Asia. El uso de plásticos se presenta en millones de toneladas (Mt). Tomado y adaptado de: [16].



**Figura 1.** Proyección de uso de plásticos del 2019 al 2060.

Se observa en la izquierda el múltiplo de toneladas anuales generadas en 2060 con respecto a 2019 para distintos países. Tomado y adaptado de: OECD ENV-Linkages model [16].

En la Figura 2 se muestra el uso final de los plásticos en diferentes escenarios alrededor del mundo. Los números a la izquierda y a la derecha muestran la participación de cada destino en 2019 y 2060. Dichos escenarios son: reciclado, incinerado, vertedero y mal administrado; se muestran en porcentajes, Tomado y adaptado de: [16].



**Figura 2.** Destino final de los plásticos en valores porcentuales por categoría y tipo de plástico.

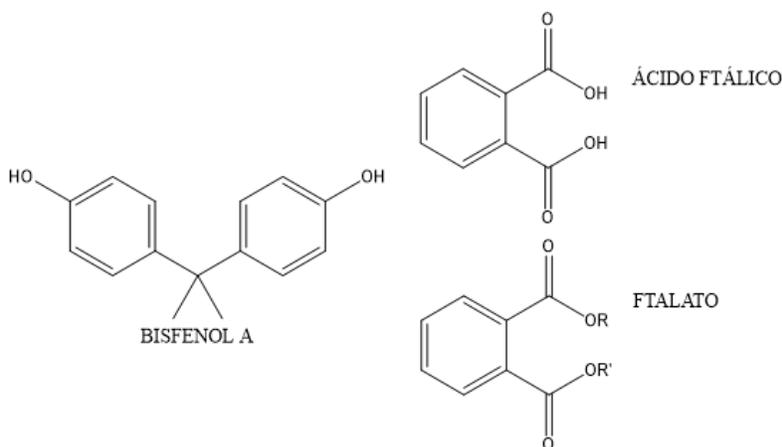
Tomado y adaptado de: OECD ENV-Linkages model [16].

## 2.2 CICLO DE VIDA

La producción excesiva de desechos plásticos es resultado de una cultura social e industrial irresponsable, impulsada por el consumo excesivo. Aunque algunos plásticos como el PET y el HDPE son reciclables, el reciclaje no siempre es viable debido al deterioro de las propiedades del plástico. Afortunadamente, existen alternativas para gestionar los plásticos al final de su vida útil, como los vertederos, la incineración y los métodos de reciclaje mecánicos y químicos. La elección de la técnica depende del tipo de plástico y sus características inherentes. Los métodos químicos, especialmente la química verde, están enfocados en la economía circular. La producción de plásticos tiene un impacto ambiental significativo debido al consumo de energía, las emisiones de gases de efecto invernadero y otros contaminantes atmosféricos, así como la generación de residuos peligrosos. La pirólisis se presenta como una forma de abordar el problema de la eliminación de plásticos, ya que los convierte en combustibles líquidos. Un estudio basado en el análisis del ciclo de vida encontró que la pirólisis para producir combustibles líquidos tenía un menor impacto ambiental que la eliminación en vertederos. El uso de combustibles fósiles en la producción de plásticos contribuye a las emisiones de gases de efecto invernadero, mientras que la extracción de materias primas puede tener un impacto negativo en la biodiversidad, la calidad del agua y del suelo. Para abordar estos problemas, se requiere un enfoque más sostenible en la producción y gestión de plásticos, que involucre la reducción del consumo, la adopción de

prácticas de reciclaje más eficientes y el desarrollo de alternativas más respetuosas con el medio ambiente [2], [17].

Los plásticos pueden liberar sustancias químicas peligrosas durante su uso, como el bisfenol A (BPA) y los ftalatos [18]. Los plásticos contienen aditivos químicos como el bisfenol A (BPA) y los ftalatos, que modifican sus propiedades físicas y químicas. El BPA hace que los plásticos sean más resistentes, mientras que los ftalatos los hacen más flexibles. Sin embargo, tanto el BPA como los ftalatos han sido asociados con problemas de salud, y pueden migrar desde los plásticos hacia los alimentos o líquidos que contienen. Debido a preocupaciones sobre la salud humana, se han establecido regulaciones para limitar su uso en productos, especialmente para grupos vulnerables como los niños [19]. En la Figura 3 se muestra que el BPA tiene una estructura con grupos fenol unidos por un puente de carbono, mientras que los ftalatos son ésteres derivados del ácido ftálico con una cadena de carbono y grupos ésteres. Estas estructuras les otorgan propiedades plastificantes, como la flexibilidad y maleabilidad.



**Figura 3.** Estructuras químicas del Bisfenol A y del Ftalato.

Existen alternativas a los plásticos convencionales, como los bioplásticos y los polímeros biodegradables. Los bioplásticos son plásticos obtenidos a partir de fuentes renovables, mientras que los polímeros biodegradables son polímeros que pueden descomponerse mediante procesos biológicos. Sin embargo, no todos los bioplásticos son biodegradables y no todos los polímeros biodegradables provienen de fuentes renovables. Los beneficios ambientales específicos y las consideraciones asociadas con cada uno dependen de su composición, métodos de producción y manejo al final de su ciclo de vida. Los bioplásticos, derivados de recursos renovables como el maíz y la caña de azúcar, tienen un menor impacto ambiental en comparación con los plásticos

derivados del petróleo. Los polímeros biodegradables se descomponen más rápidamente que los plásticos tradicionales, pero aún pueden tener un impacto negativo en el medio ambiente si no se eliminan adecuadamente [20], [21], esto en parte porque la fotodegradación puede alterar las propiedades físicas y químicas de los polímeros, lo que puede comprometer su proceso de degradación, así como, su eficiencia y durabilidad en las diferentes aplicaciones.

El ciclo de vida de los productos de plástico se refiere a todas las etapas que atraviesan, desde su producción hasta su eliminación o reciclaje [5]. Estas etapas incluyen la extracción de materias primas, la fabricación, el uso y la gestión de residuos. El análisis del ciclo de vida (ACV) es una metodología utilizada para evaluar los impactos ambientales en cada una de estas etapas. El ACV es una herramienta útil para evaluar el impacto ambiental de los plásticos a lo largo de todo su ciclo de vida y se basa en recopilar y analizar datos sobre los procesos involucrados en la producción, uso y disposición de los plásticos. El ACV considera factores como las emisiones de gases de efecto invernadero, el consumo de energía, el agotamiento de recursos naturales y los efectos en la salud humana. El ACV se utiliza para comparar estas opciones y determinar cuál tiene un menor impacto ambiental en términos de emisiones, consumo de energía y otros factores relevantes [2], [22]. Cuando se trata de la pirólisis de plásticos al final de su vida útil, se realiza un ACV para evaluar las diferentes opciones de tratamiento. La pirólisis implica descomponer térmicamente los plásticos en productos gaseosos, líquidos y sólidos, que se pueden utilizar como combustibles, productos químicos o materiales [2], [22].

### **2.3 RECUPERACIÓN Y REHÚSO DE POLÍMEROS**

Los plásticos más utilizados, como el policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), tereftalato de polietileno (PET), el polietileno (PE), polipropileno (PP) y el politetrafluoroetileno (PTFE), tienen diversas aplicaciones en la industria del transporte, reemplazando componentes metálicos o de madera y mejorando la eficiencia del combustible y la reducción de dependencia de combustibles fósiles no renovables. La Figura 4 muestra las estructuras de los plásticos más comunes, entre ellas las del polietileno de alta densidad y la de baja densidad. Estos plásticos se asocian a códigos de empaque por la sociedad de plásticos de la industria [3].



**Figura 4.** Códigos de empaque por la sociedad de plásticos de la industria.

Tomado de: [3].

La regeneración de plásticos implica convertirlos en nuevos monómeros, oligómeros o productos petroquímicos. Esto ofrece beneficios como la conservación de combustibles fósiles no renovables, la reducción del consumo de energía, la disminución de residuos sólidos municipales y la reducción de emisiones de gases como el CO<sub>2</sub>, NO y SO<sub>2</sub> además de las contaminaciones ambientales. La recuperación de plásticos implica recolectar, clasificar y agrupar los materiales para su reutilización o reprocesamiento. Los métodos físicos de recuperación no alteran las estructuras químicas ni las propiedades de los plásticos, mientras que los métodos químicos descomponen los plásticos o producen monómeros regenerados. Sin embargo, los métodos químicos son costosos, lo que hace que el vertedero sea una opción más fácil de tomar en muchos casos. También se pueden realizar quemas de plásticos, aunque se consideran opciones menos favorables. Existe una jerarquía de desechos en la gestión de plásticos, y se deben considerar diversas opciones, como el reciclaje y la regeneración, para minimizar el impacto económico y ambiental. Esta jerarquía de desechos se muestra en la Figura 5, donde las acciones deseables se muestran en la parte superior y las indeseables en la parte inferior [3]. Los desechos plásticos deben de seguir un proceso de administración a fin de que se logre un manejo adecuado de los desechos, tal y como se muestran en la Figura 6 [3].



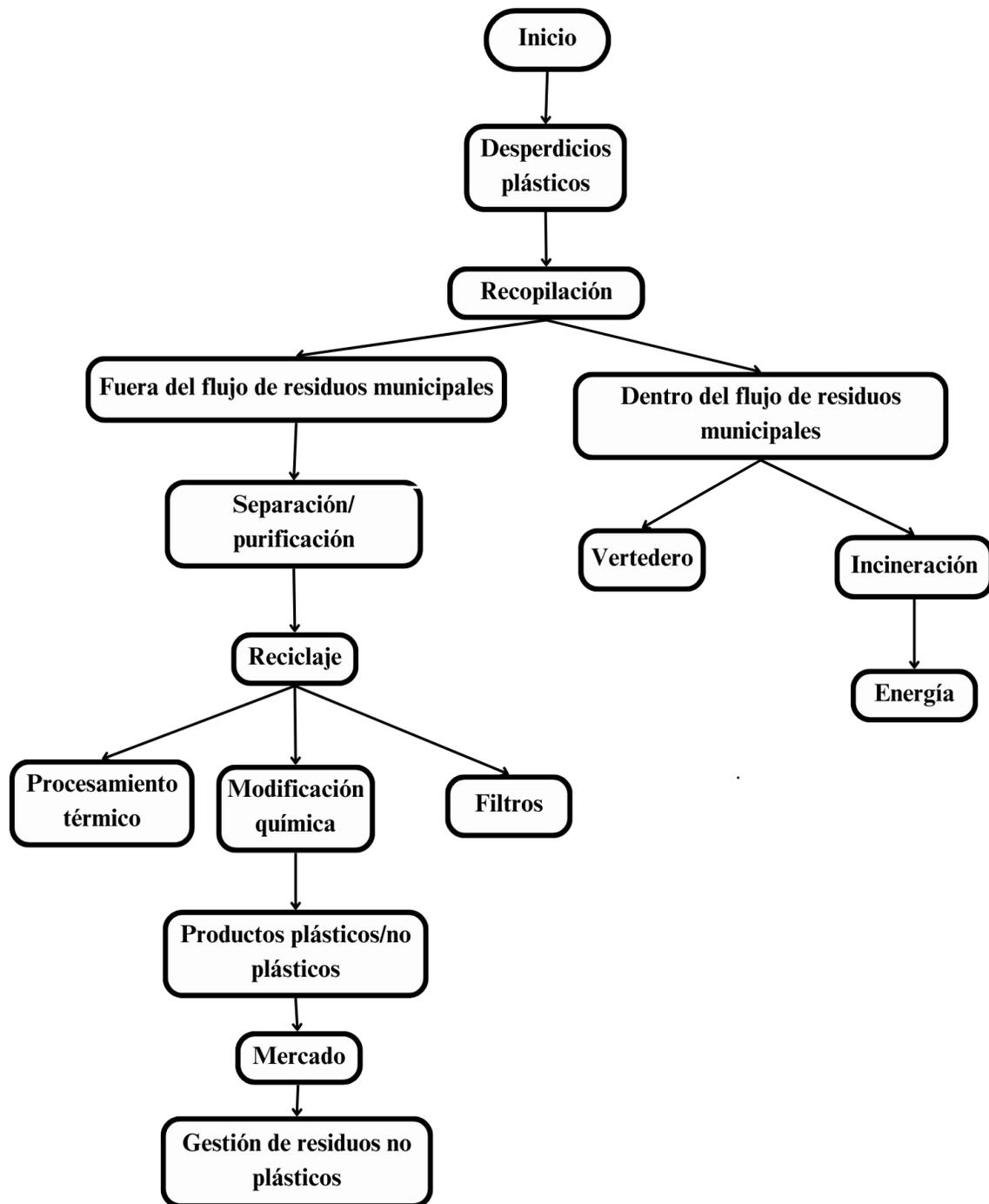
**Figura 5.** Jerarquía de desechos.

Tomado de: [3].

En Europa se estima que el 42% de los residuos plásticos se recogen para su reciclaje o recuperación energética, mientras que el 58% se elimina en vertederos o se incinera sin recuperación energética. En cuanto a los porcentajes de recuperación y rehúso, es difícil estimarlos debido a la falta de datos disponibles en algunos casos, aunque las políticas públicas pueden ser efectivas para fomentar la recuperación de residuos plásticos en diferentes sectores y regiones geográficas [3], [5], [23], [24].

## **2.4 PROCESO NORMAL DE DESCOMPOSICIÓN**

En 2020, la producción mundial de plástico alcanzó casi 400 millones de toneladas. Debido a la falta de eficiencia en el reciclaje, millones de toneladas de polietileno, un plástico elástico, químicamente estable y no biodegradable, se acumulan en entornos terrestres y marinos cada año. Los métodos convencionales de eliminación, como el vertido y la incineración, son costosos, insostenibles y aumentan la carga sobre el medio ambiente. El costo de producción de plástico es mucho más bajo que el costo de reciclaje. Según un informe de Statista [4], se estima que la producción mundial de polietileno alcanzó alrededor de 104.4 millones de toneladas en 2020 y se espera que alcance los 121.4 millones de toneladas en 2026.

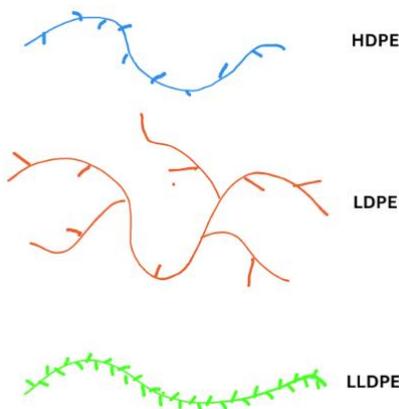


**Figura 6.** Procesos de administración de desechos plásticos.

Tomado de: [3].

El polietileno se utiliza ampliamente en diferentes industrias, como el embalaje, la construcción y el transporte. La síntesis del polietileno se realizó por primera vez en 1898 por el químico alemán Hans von Pechmann, quien descubrió accidentalmente este material durante un

experimento. El polietileno se clasifica en diferentes tipos según su densidad y número de ramificaciones moleculares, como el polietileno de alta densidad lineal (HDPE), el polietileno de baja densidad de ramificación larga (LDPE) y el polietileno de baja densidad lineal de ramificación corta (LLDPE). La Figura 7 muestra las estructuras del polietileno, pues esta información es útil para seleccionar el tipo adecuado de polietileno para una aplicación específica y comprender su comportamiento en diferentes condiciones [3]. La producción y uso generalizados de polietileno plantean desafíos significativos en términos de gestión de residuos y sostenibilidad ambiental, lo que destaca la necesidad de abordar de manera efectiva el problema de la acumulación de este plástico y desarrollar soluciones más sostenibles para su producción, uso y eliminación [4], [5], [12], [25].



**Figura 7.** Estructuras del polietileno.

## 2.5 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN EN POLÍMEROS

La radiación ultravioleta (UV) puede degradar significativamente los materiales al causar la fotooxidación generando como consecuencia que las propiedades mecánicas se deterioren, lo que puede llevar al fracaso del material, este fenómeno [26]:

1. Rompe las cadenas poliméricas
2. Genera radicales libres
3. Disminuye el peso molecular

La degradación de macromoléculas incluye todos los procesos que reducen las propiedades del polímero, tales como [26]:

- Procesos físicos como la recristalización o la desnaturalización de proteínas

- Procesos químicos que causan la reducción de la masa molar a través de la ruptura de enlaces o el aumento debido al entrecruzamiento

Las impurezas, tanto internas como externas, juegan un papel significativo en la estabilidad de los polímeros bajo la exposición a la luz UV. Las internas incluyen grupos cromóforos, como hidroperóxidos, y grupos carbonilo, que se incorporan durante la polimerización, mientras que las externas abarcan elementos ambientales como solventes y contaminantes urbanos. Estos factores pueden afectar la integridad de los polímeros, por lo que su comprensión es esencial para desarrollar materiales más resistentes a la fotodegradación. La fotodegradación es la descomposición de materiales bajo la influencia de la luz, incluyendo la luz solar con sus componentes infrarrojos, visibles y ultravioleta. Este fenómeno puede manifestarse de diversas maneras, como la fotodisociación, donde la luz fragmenta las moléculas; cambios irreversibles en la estructura molecular, similares a la desnaturalización de proteínas; y la oxidación, una reacción típica en este proceso. En el caso de los polímeros, la fotodegradación provoca alteraciones tanto físicas como químicas debido a la exposición a la luz UV o visible. Para que ocurra, la luz debe ser absorbida por grupos cromóforos presentes en el polímero. La fotodegradación puede suceder en ausencia o presencia de oxígeno, lo que resulta en la ruptura o unión de cadenas moleculares. A diferencia de la fotooxidación, que requiere oxígeno, la fotodegradación puede ser impulsada únicamente por la energía lumínica [26]. La degradación de los polímeros puede ocurrir de diversas maneras. La degradación térmica se produce debido al calor, desencadenando reacciones químicas que alteran la composición y funcionalidad del material. La degradación fotooxidativa ocurre cuando los polímeros se exponen a la luz ultravioleta en presencia de oxígeno, lo que rompe los enlaces químicos y afecta sus propiedades mecánicas. La degradación química resulta de la reacción con sustancias como ácidos, bases y gases, modificando la masa molar. Los microorganismos también pueden descomponer polímeros, lo que se conoce como biodegradación. Además, la degradación radiolítica ocurre debido a la radiación de alta energía, como la gamma, que altera la estructura molecular. Por último, las fuerzas mecánicas, especialmente las de cizalla, pueden afectar la integridad estructural de los polímeros [26].

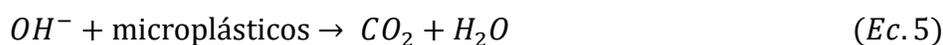
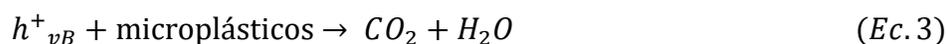
## 2.6 MECANISMOS DE ACCIÓN FOTO CATALÍTICA OXIDATIVA EN COMPUESTOS DE POLIETILENO

La eliminación de desechos de PE es un problema ambiental y de salud pública, por lo que científicos investigan la degradación fotocatalítica, un método que utiliza la luz solar para descomponer el PE. El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en forma de nanopartículas, acelera este proceso (como catalizador). Se busca mejorar la técnica usando titanio en forma de nanotubos para aumentar su superficie activa y modificándolo para que funcione con luz visible (más abundante que la ultravioleta). La descomposición se mide pesando el plástico antes y después de la exposición a la luz y utilizando la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para analizar su estructura química. Este proceso debilita el plástico y cambia su estructura química, volviéndose amarillento y perdiendo resistencia. Se investigan formas de mejorar aún más la eficiencia del  $\text{TiO}_2$  combinándolo con otros materiales. Para cuantificar el grado de fotooxidación en películas de polietileno, se suele utilizar el índice de carbonilo. Este se refiere a la relación entre la absorbancia del grupo carbonilo alrededor de  $1710\text{ cm}^{-1}$  y una banda de referencia de espesor interno a  $1380\text{ cm}^{-1}$ . La degradación fotocatalítica de LDPE solo se estimula con luz UV debido a la presencia de enlaces C-C y C-H en el polietileno. La longitud de onda de la luz UV está en el rango de 200-390 nm, la cual genera radicales macromoleculares tras reaccionar con el LDPE debido a los centros de huecos y electrones. El agua y el oxígeno reaccionan con estos electrones o huecos para crear especies reactivas de oxígeno, lo que conduce a reacciones de ruptura de cadena y oxidación. Estas especies oxigenadas, como OH y  $\text{O}^{2\cdot-}$ , son los iniciadores de la degradación del LDPE al atacar la cadena polimérica. Básicamente, la degradación del LDPE cobra impulso por la presencia de grupos de alcoholes y de carbonilo. La sensibilización del  $\text{TiO}_2$  se inicia cuando los fotones excitan las moléculas del compuesto sobre el  $\text{TiO}_2$ , formando radicales catiónicos mediante la inyección de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . Estas especies reactivas, como  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  y OH, permiten que los electrones inyectados reaccionen con los iones  $\text{O}^{2-}$  adsorbidos en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , lo que finalmente contribuye a la degradación de los contaminantes objetivos [27]. A continuación, se muestra la revisión de algunos trabajos seleccionados:

La película con dióxido de  $\text{TiO}_2$  presenta una actividad foto catalítica eficiente para la degradación de PE bajo luz UV. Se observó un cambio en la morfología y tamaño del PE con el tiempo de irradiación, logrando su completa degradación después de 36 horas. La película

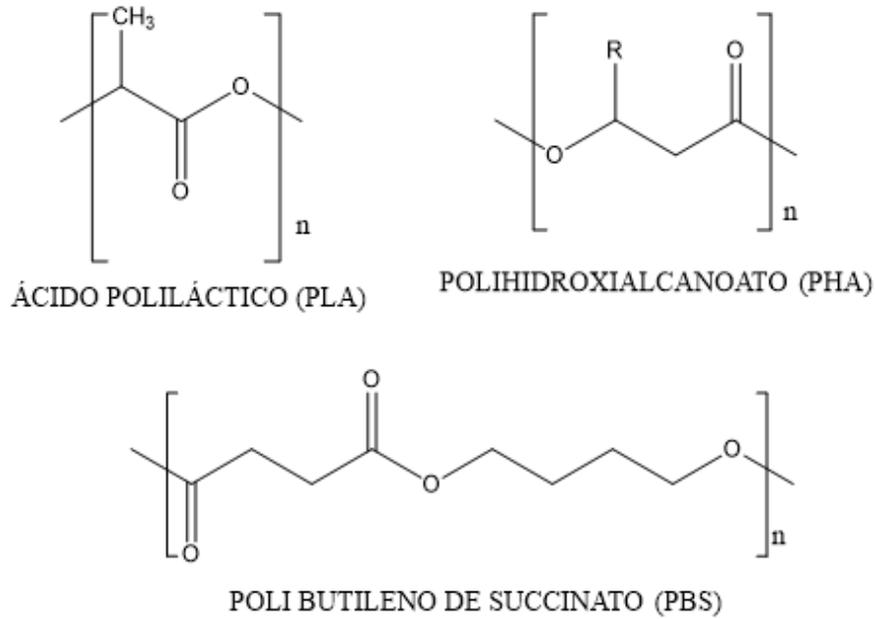
mantiene su actividad y estabilidad después de la reacción, siendo la luz UV de 254 nm con respecto a aquella cercana a 390 nm la más efectiva para la degradación de microplásticos. Estos resultados confirman el potencial de la película como un material prometedor para la eliminación de microplásticos del medio ambiente. De este trabajo destacan las siguientes ecuaciones [28]:

$$\text{Eficiencia de degradación (\%)} = \frac{\text{volumen inicial} - \text{volumen final}}{\text{volumen inicial}} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$



## 2.7 BIODEGRADACIÓN

La biodegradación de plásticos ofrece una perspectiva prometedora para abordar el impacto ambiental de los residuos plásticos. Este proceso natural implica la descomposición de materiales orgánicos por microorganismos, y los plásticos biodegradables son aquellos que pueden ser descompuestos por microorganismos en condiciones ambientales. Estos plásticos representan una alternativa más sostenible a los plásticos convencionales, que pueden tardar mucho tiempo en descomponerse. Algunos ejemplos de plásticos biodegradables incluyen el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxialcanoato (PHA) y el poli butileno de succinato (PBS). Los polímeros biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA), el polihidroxialcanoato (PHA) y el poli butileno de succinato (PBS), tienen estructuras químicas que los hacen más susceptibles a la acción de microorganismos y agentes biológicos en comparación con los plásticos convencionales. Estos polímeros pueden descomponerse en componentes más simples, como agua, dióxido de carbono y biomasa, en condiciones adecuadas de humedad, temperatura y oxígeno. Los plásticos biodegradables son una alternativa más sostenible, ya que su descomposición reduce el impacto ambiental y la acumulación de residuos plásticos. Sin embargo, la biodegradabilidad no es la única consideración para evaluar la sostenibilidad de un plástico, y otros factores como las materias primas renovables y la gestión adecuada de los residuos también son importantes. La Figura 8 muestra estas estructuras.



**Figura 8.** Estructuras del PLA, PHA y el PBS.

Tomado de: [4].

La biodegradación de un polímero es un proceso en el que los organismos vivos descomponen el polímero y lo utilizan como fuente de alimento, como se puede observar en la Figura 10, que muestra el diagrama de biodegradación del polietileno por invertebrados y microorganismos [4]. Este proceso ofrece ventajas como un bajo costo y una alta operatividad en comparación con los métodos de degradación tradicionales. Además, no produce gases tóxicos ni compuestos dañinos para el medio ambiente, lo que lo convierte en una opción ecológica y respetuosa con el medio ambiente para la degradación del polietileno [4], [6].

En la Tabla 1 se muestra una recopilación de los métodos más comunes de degradación biológica [4].

**Tabla 1. Revisión de los métodos de degradación no biológicos para el polietileno.**

<b>Mecanismos</b>	<b>Tipo de polímero</b>	<b>Condiciones de degradación</b>	<b>Características</b>
Foto degradación	PE	3 meses de exposición a UV en aire, agua desionizada y agua de mar.	Observación de oxidación granular, escamas y grietas en superficies.
	PE	6.5 meses de exposición UV en agua de mar.	Perdida de elasticidad, e incremento en rigidez.
	LDPE/HDPE	50 horas bajo exposición de luz visible.	Fotocatalizador: N-TiO <sub>2</sub> mesoporoso, perdida 4.65 % perdida en peso.
	HDPE	50 horas bajo exposición de luz visible.	Fotocatalizador: C, N-TiO <sub>2</sub> 70 % perdida en peso.
	LDPE	175 horas bajo exposición de luz visible.	Fotocatalizador: ZnO
	HDPE	400 horas bajo exposición de luz UV.	Fotocatalizador: TiO <sub>2</sub> .
	LDPE	200 horas bajo exposición de luz UV.	Poliacrilamida-g-ZnO, 25% pérdida en peso.
Termo degradación	PE	450 ° C por 40 min	75.1 % producción en gas y 23.8 % en líquido.
	LDPE	500 ° C por 20 min	41.8 % producción en gas y 56.5 % en líquido.
	LDPE	600 ° C	C6-C20, 90-95 % producción de aceite líquido.
	LLDPE	Calentamiento por microondas	Cadenas de carbono en lote de C7-C11, en continuo C14-C20.
	HDPE	300-330 ° C	C7-C20, rendimiento de 82.36 %.
	LDPE	600 ° C	El producto logra 60 % de producción y 40 % en líquido.
	HDPE	530 ° C 6 s	62.7 % de producción con alto contenido de parafinas y olefinas en el producto es alto.
Degradación química	PE	2 años en el aire protegido de los rayos UV y la precipitación.	Perdida de homogeneidad en superficie.
	HDPE	Catálisis Pt/SiO	Los fragmentos de descomposición son de C9-C18.
	PE	Catálisis SrTiO <sub>3</sub>	El polietileno se convierte en lubricantes y ceras.
	PE	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catálisis a 280 ° C.	La conversión del polietileno a especies de bajo peso molecular es del 80 %.
Tratamiento mecánico	LDPE	24 horas en un mezclador rotatorio de laboratorio con un sedimento agregado	Para un sedimento más grueso, más micro plásticos.

La cristalinidad del polietileno y la presencia de aditivos son factores importantes que afectan la tasa de degradación de este material. La parte amorfa y menos densa del polietileno es más accesible y reactiva para las enzimas encargadas de la degradación. En general, se observa que la eficiencia de degradación aumenta a medida que aumenta la concentración de enzima utilizada. Sin embargo, durante el proceso de biodegradación, también es necesario tener en cuenta la influencia de los aditivos presentes en el polietileno. Estos aditivos pueden afectar tanto la velocidad como la eficiencia de la degradación, y deben considerarse en el análisis de la biodegradabilidad del material [1], [4].

La Figura 9 muestra el mecanismo esquemático de degradación enzimática para micro y nano plásticos, donde las enzimas se añaden primero a la cadena polimérica y posteriormente las enzimas degradan las cadenas separándolas en monómeros de micro o nano plásticos. El rompimiento de las cadenas poliméricas puede variar dependiendo de la capacidad de las enzimas para identificarlas como objetivo. Dependiendo del polímero, las enzimas pueden presentar efectos diferentes. Para comenzar la biodegradación del material objetivo, las enzimas extracelulares deben romper la cadena polimérica. Estos procesos son influenciados por varios parámetros como: el punto de fusión, la viscosidad y la cristalinidad [1]. La Figura 10 muestra la degradación microbiana del polietileno. Jeon et. al. [4] reportaron que el polietileno de bajo peso molecular se ha degradado por un sistema enzimático que contiene alcanos, hidroxilasa y reductasa, dicho proceso contempla: el microorganismo se acerca al polietileno, colonización de microorganismos, despolimerización, asimilación y concluye con la mineralización. En general, podemos decir que los microorganismos degradan el polietileno en función de factores ambientales como temperatura, pH y propiedades moleculares del polímero. La complejidad del entorno afecta la actividad de las enzimas involucradas en el proceso de biodegradación. La oxidación del polietileno se logra mediante la adición de grupos carboxilo a través de pasos de oxidación. También se ha observado que los microorganismos pueden degradar polímeros de hidrocarburos en entornos anaeróbicos mediante la adición de fumarato. Estos mecanismos son importantes para la degradación anaeróbica de hidrocarburos. La tasa de degradación depende de la actividad enzimática y de las condiciones ambientales. La Figura 11 presenta las vías metabólicas sugeridas para la degradación del polietileno en condiciones aeróbicas. Para dicha figura se consideran las siguientes abreviaciones: alcohol deshidrogenasa (ADH1), aldehído deshidrogenasa (ADH2) y monooxigenasas de Baeyer-Villiger (BVMO) [4].

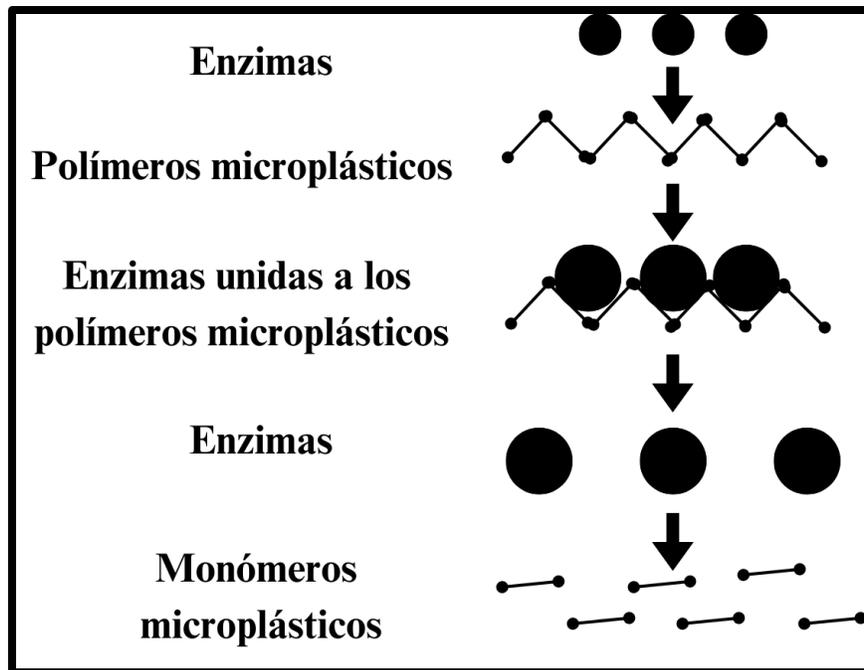


Figura 9. Mecanismos de enzimas que degradan micro y nano plásticos.

Tomado de: [1].

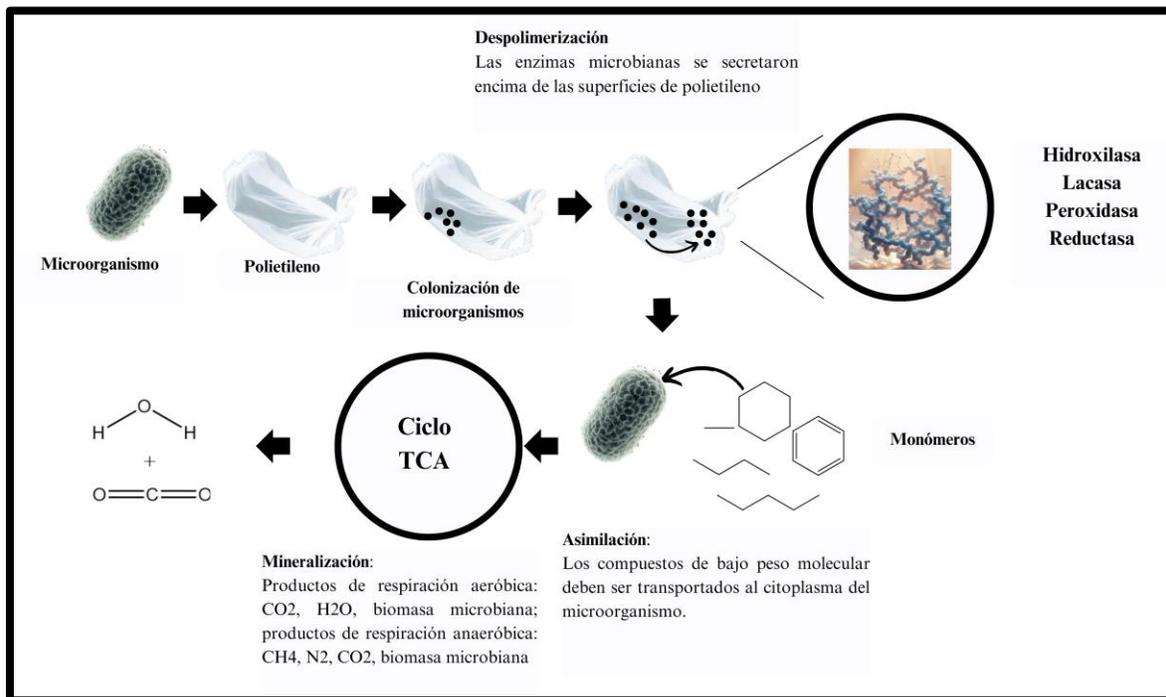
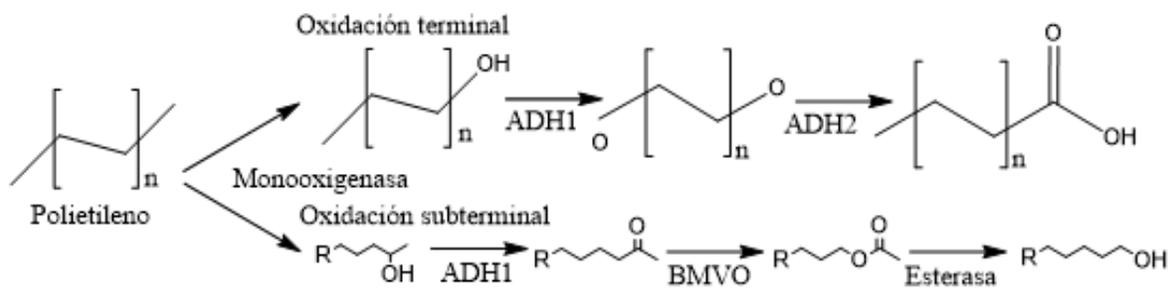


Figura 10. Degradación microbiana del polietileno.

Tomado de: [4].



**Figura 11.** Vías metabólicas sugeridas para la degradación del polietileno en condiciones aeróbicas.

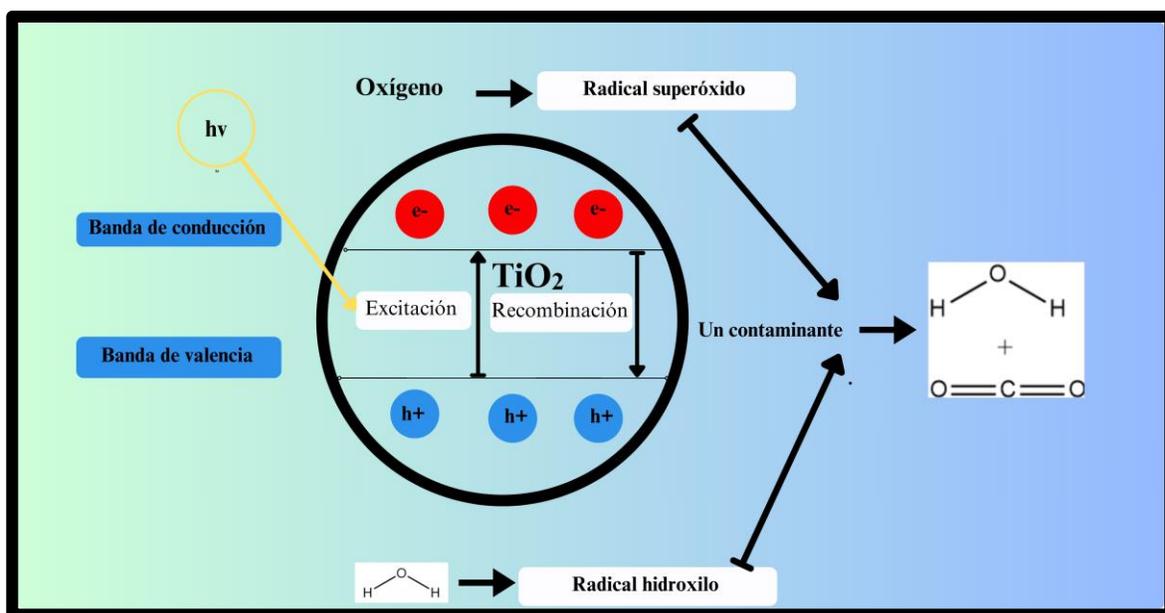
Tomado de: [4].

Alcohol deshidrogenasa (ADH1), aldehído deshidrogenasa (ADH2) y monooxigenasas de Baeyer-Villiger (BVMO).

Los residuos agrícolas son una fuente prometedora de materia prima para la producción de polímeros biodegradables sostenibles. La paja de trigo, la cáscara de arroz y la pulpa de remolacha son ejemplos de residuos agrícolas que contienen celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales pueden ser utilizados como materia prima para la producción de polímeros biodegradables mediante enfoques como la hidrólisis y la fermentación [29]. Se han creado varios polímeros biodegradables utilizando enfoques como la polimerización por apertura de anillo y la policondensación, lo que permite la síntesis de polímeros con propiedades y aplicaciones diversas. Sin embargo, la biodegradación de los polímeros puede verse afectada por factores como el tamaño y la forma de las partículas, la presencia de microorganismos y las condiciones ambientales [18]. Los polímeros pueden ser utilizados para la liberación controlada de nutrientes en el suelo, lo que puede mejorar la eficiencia de la fertilización y reducir la contaminación ambiental [30]. Se han estudiado el comportamiento de la biodegradación de compuestos de origen natural, como el caucho natural reforzados con rellenos naturales utilizando pruebas de enterramiento en el suelo, así como los efectos estructurales en la biodegradación de poliésteres alifáticos y encontraron que para ambos polímeros la tasa de biodegradación depende de factores como la longitud de la cadena y la presencia de grupos funcionales [8], [31], [32], [33]. Se destaca la importancia de considerar factores como la composición química, las condiciones ambientales y los métodos de reciclaje para garantizar una gestión adecuada de estos materiales [34], [35].

## 2.8 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un producto comercial obtenido mediante dos rutas industriales principales a partir de su mineral, que es la ilmenita (titanato ferroso). Tiene una amplia gama de aplicaciones que incluyen aplicaciones como catalizador, aditivo de componentes fotosensibles (celdas solares, protectores solares), hasta incluso como aditivo de pigmento blanco para pinturas, plásticos, papel y caucho. Como fotocatalizador, el  $\text{TiO}_2$  es ampliamente utilizado debido a su capacidad de fotoconversión capaz de descomponer eficientemente compuestos orgánicos en presencia de luz. La absorción de luz por parte del  $\text{TiO}_2$  genera pares de electrones y huecos de electrones que participan en reacciones de oxidación. Estudios han demostrado que los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  mejoran la eficiencia de la oxidación electroquímica de compuestos orgánicos. La fotocatálisis heterogénea se basa en la absorción de energía por un semiconductor como  $\text{TiO}_2$  para generar especies reactivas de oxígeno (ROS). Estas especies reaccionan con compuestos orgánicos o microorganismos presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , descomponiéndolos en sustancias como  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, la vida corta de los electrones y huecos limita su participación en las reacciones. Además, la recombinación de electrones y huecos libera energía en forma de calor o luz, reduciendo la eficiencia del proceso. En la Figura 12 se muestra el esquema de foto descomposición de compuestos orgánicos por la acción del  $\text{TiO}_2$  [36].



**Figura 12.** Esquema de foto descomposición de compuestos orgánicos.

Modificado de: [36].

Además, el  $\text{TiO}_2$  se utiliza en la purificación de agua y aire, así como en la producción de energía solar [37]. Para mejorar su actividad foto catalítica, se han utilizado estrategias como la modificación química de su superficie, el dopaje con metales y la combinación con otros materiales [38]. El  $\text{TiO}_2$  se aplica como catalizador para la eliminación de colorantes, pesticidas, productos farmacéuticos y otros contaminantes orgánicos en la purificación de agua. La eficiencia del proceso puede verse afectada por factores como la concentración de contaminantes, la intensidad de la luz y la presencia de otros compuestos [39].

Los compuestos que contienen un anillo de tetrazol fueron sintetizados por primera vez en 1885 por J. A. Bladin en la Universidad de Uppsala (Suecia). Al tratar la dicianofenilhidrazina con ácido nitroso, Bladin obtuvo una sustancia que creía que era 1-fenil-5-cianotetrazol<1885CB1544>. Más tarde, cuando la estructura de la dicianofenilhidrazina se estableció por completo, resultó que no se trataba de un 1-fenil-5-cianotetrazol sino de su isómero, el 2-fenil-5-tetrazol. Curiosamente, Bladin había publicado los primeros datos sobre heterociclos de cinco miembros que contenían muchos átomos de nitrógeno (1,2,4-triazoles y tetrazoles) 5 años antes de que se descubrieran el ácido hidrazoico ( $\text{HN}_3$ ), sus sales y azidas orgánicas (T. Kurtzius). Estos últimos compuestos se usaron ampliamente más tarde en la síntesis de tetrazoles. Los tetrazoles se consideraban entonces únicamente como compuestos exóticos. Ni siquiera el propio Bladin pensó que estos compuestos encontrarían alguna aplicación práctica. El interés por los tetrazoles creció, especialmente a mediados de la década de 1950, cuando se desarrollaron los principales enfoques para la síntesis de estos compuestos y se demostró la posibilidad de aplicación del gran stock de energía química acumulada en el anillo tetrazol. El descubrimiento de la alta actividad biológica en algunos compuestos de esta serie tuvo un fuerte impacto en el desarrollo de procedimientos de preparación de derivados de tetrazoles versátiles [31], [32], [40], [41], [42], [43].

## **2.9 ACCIÓN FOTOCATALÍTICA DEL $\text{TiO}_2$**

En la fotocatálisis heterogénea, las reacciones fotoinducidas o transformaciones moleculares ocurren en la superficie de un catalizador. Dependiendo de dónde se origine la excitación inicial, podemos clasificar la fotocatálisis en dos tipos principales [44]:

1. **Fotoreacción catalizada:** Cuando la excitación inicial ocurre en una molécula adsorbida, que luego interactúa con el sustrato del catalizador en su estado fundamental, se denomina fotoreacción catalizada.
2. **Fotoreacción sensibilizada:** Si la excitación inicial tiene lugar en el sustrato del catalizador y el catalizador fotoexcitado transfiere un electrón o energía a una molécula en su estado fundamental, hablamos de fotoreacción sensibilizada.

Los procesos de desexcitación subsiguientes, ya sea mediante transferencia de electrones o transferencia de energía, conducen a reacciones químicas, en el proceso de fotocatalisis heterogénea con los mecanismos [44]:

1. **Proceso de transferencia de electrones:** En este proceso, un electrón salta desde un orbital ocupado del reactante donante al orbital vacío del reactante aceptor. La excitación inicial puede ocurrir en la molécula donante (D) o en la molécula aceptora (A). La transferencia de electrones resulta en la formación de un par de iones: el catión donante ( $D^+$ ) y el anión aceptor ( $A^-$ ).
2. **Proceso de transferencia de energía:** La transferencia de energía se produce mediante intercambio de electrones o acoplamiento resonante dipolo-dipolo. A diferencia de la transferencia de electrones, la transferencia de energía implica dos pasos independientes de transferencia de un electrón, uno en cada dirección. Aunque estos procesos están bien comprendidos en sistemas homogéneos y coloidales, su análisis riguroso en informes de fotocatalisis heterogénea aún es limitado.

La fotocatalisis del  $TiO_2$ , un proceso que utiliza la luz para impulsar reacciones químicas depende de la estructura cristalina del material (anatasa o rutilo) y de las propiedades de su superficie. Algunas de las consideraciones de mayor relevancia son [45]:

1. **Banda prohibida y potencial redox:** La anatasa, con una banda prohibida más amplia, tiene un mayor poder oxidativo que el rutilo, facilitando la transferencia de electrones a las moléculas adsorbidas.
2. **Propiedades superficiales:** La adsorción de moléculas y la transferencia de carga dependen de la estructura de coordinación, la estructura electrónica y los defectos de la superficie, que pueden variar entre polimorfos y orientaciones.

3. **Banda de conducción:** La posición del mínimo de la banda de conducción (CBM) en rutilo y anatasa es controvertida, con estudios recientes sugiriendo que el CBM en la anatasa es más bajo que en el rutilo.
4. **Vida útil del portador de carga:** La anatasa tiene una banda prohibida indirecta y una vida útil más larga del par electrón-hueco que el rutilo, lo que aumenta la probabilidad de que los portadores de carga participen en reacciones superficiales.
5. **Transporte de carga:** La movilidad del excitón, crucial para que los excitones lleguen a la superficie dentro de su tiempo de vida, puede ser mayor en la anatasa que en el rutilo debido a una masa efectiva del polarón más baja.

Los semiconductores, a diferencia de los metales, presentan una región de energía vacía llamada brecha de banda. La excitación a través de esta brecha de banda genera pares electrón-hueco. Estos pares pueden transferirse a especies adsorbidas en la superficie del semiconductor, dando lugar a procesos como la fotocatalisis heterogénea. Los autores de la investigación analizaron la influencia de la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  (rutilo o anatasa) en su actividad fotocatalítica y en la presencia o ausencia de un efecto sinérgico entre ambos. Se puede decir que la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  juega un papel crucial en su actividad fotocatalítica, por ejemplo: el rutilo presenta mayor actividad fotocatalítica que la anatasa para ciertas reacciones o viceversa. Sin embargo, generalmente no se observa sinergia entre las fases. La elección de la fase cristalina adecuada depende del tipo de reacción fotocatalítica que se desea realizar. El rutilo presenta una mayor actividad fotocatalítica general, mientras que la anatasa es más efectiva en reacciones que involucran la generación de radicales hidroxilos [46].

## 2.10 RETARDACIÓN A LA FLAMA Y DEGRADACIÓN TÉRMICA

El PE se utiliza ampliamente en diversos campos, como cables, embalajes y tuberías, debido a su buena flexibilidad a bajas temperaturas, estabilidad química, baja toxicidad, facilidad de procesamiento y excelentes propiedades de aislamiento eléctrico. Sin embargo, su bajo punto de fusión y su inflamabilidad limitan su aplicación en muchos casos. Por lo tanto, es necesario mejorar tanto la resistencia al fuego como el deficiente comportamiento de goteo del PE. Uno de los métodos más simples para mejorar la resistencia al fuego del PE es agregar retardantes de flama (FR) [47]. Los FR son necesarios, ya que mejoran la inflamabilidad de los materiales poliméricos

al retrasar el fuego y su propagación. Los FR comerciales comunes utilizados en sistemas de PE se basan en fósforo, borato, hidróxidos inorgánicos, silicio y nitrógeno, y se introducen en las matrices poliméricas durante el procesamiento. Cada enfoque de FR utiliza un mecanismo diferente, y su aplicación se atribuye a la matriz polimérica y al uso previsto. Por ejemplo, en el caso de los hidróxidos inorgánicos, reducen la velocidad de combustión al liberar agua para disminuir la temperatura, ya que la descomposición ocurre a temperaturas más altas. Aunque las reacciones en fase gaseosa son importantes para controlar las llamas en sistemas de PE, no se recomienda el uso de FR basados en halógenos debido a preocupaciones ambientales. Además, los retardantes de flama intumescentes (IFR) son de gran importancia y eficiencia para restringir el fuego al formar una capa carbonizada hinchada, y son aplicables a materiales poliméricos [48]. El proceso de retardar o incluso detener la propagación de una flama depende de la naturaleza del retardante de flama. Puede operar química o físicamente en estado sólido, líquido o gaseoso. El FR inhibirá el proceso de combustión en diferentes etapas, es decir, durante el calentamiento, la descomposición, la ignición o la propagación de la flama [49].

### ***2.10.1 Retardantes a la flama más comunes***

La resistencia al fuego de las poliolefinas, por otro lado, se puede mejorar mediante FR. Existen varios tipos de retardantes de flama que se utilizan para mejorar la resistencia al fuego de las poliolefinas. Recientemente, existe una tendencia a evitar el uso de retardantes de flama halogenados debido a preocupaciones ambientales y de seguridad. Por lo tanto, como principales retardantes de flama no halogenados, se utilizan principalmente hidróxidos metálicos, o sistemas de retardantes de flama intumescentes (IFR). Los sistemas IFR logran una eficiencia muy buena en la resistencia al fuego de las poliolefinas. Sin embargo, se requiere una carga mayor de aditivo IFR que la de algunos retardantes de flama que contienen halógenos. Esto afecta las propiedades mecánicas de los materiales retardantes de flama. Por lo tanto, es necesario mejorar aún más la eficiencia de los IFR en las poliolefinas. Para lograrlo, se pueden utilizar agentes sinérgicos como boro siloxanos (productos de la reacción de poli siloxanos con ácido bórico), arcillas y nanoarcillas, o algunos compuestos que contienen metales, para potenciar la acción retardante de flama de los IFR [50].

Los FR más comunes para el PE son los retardantes de flama a base de halógenos, los rellenos minerales o los retardantes de flama intumescentes. Los FR a base de halógenos tienen un excelente rendimiento en la prevención de incendios, pero actualmente no son aceptables desde el

punto de vista ambiental. Los rellenos minerales, como el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio, son aditivos FR respetuosos con el medio ambiente para el PE. Sin embargo, se requieren cargas elevadas para cumplir con los mismos requisitos de FR en el PE en comparación con los retardantes a base de halógenos, lo que puede afectar drásticamente las propiedades mecánicas de los compuestos de PE. Por lo tanto, desarrollar un PE libre de halógenos con alta eficiencia en la prevención de incendios es muy importante [47].

### ***2.10.2 Los FR basados en fósforo***

Son el tipo más importante de FR sin halógenos utilizados para mejorar la resistencia al fuego del polietileno (PE). Los FR comunes a base de fósforo incluyen el fósforo rojo (RP), los óxidos de fosfina, las fosfinas, los fosfonatos, los fosfatos, el fosfato de amonio y los fosfitos. En comparación con los FR basados en halógenos, los compuestos de fósforo son más ventajosos para la estructura del PE, ya que funcionan en dos fases separadas: gas y condensado. Las reacciones físicas y químicas afectan principalmente la inhibición de las flamas y la reducción del calor debido al control del flujo de fusión, la protección superficial mediante ácidos, la promoción de la capa carbonizada y la protección de la capa carbonizada contra la oxidación. Los FR de fósforo se volatilizan en la fase gaseosa y capturan fuertemente los radicales de hidrógeno e hidroxilo. El fosfato de amonio polifosfato (APP) se ha utilizado ampliamente en IFR como fuente ácida y agente espumante. Los compuestos que contienen fósforo, como el HPO, pueden apagar eficazmente las flamas y reducir la reactividad del material en comparación con los radicales  $H\cdot$  y  $OH\cdot$ . Algunos de estos compuestos se descomponen en ácido fosfórico y ácido polifosfórico en la fase condensada. La formación de una capa viscosa fundida por ácidos protege la superficie de los polímeros y restringe la penetración de oxígeno. La melamina (MLM) es otro material único que contiene un 67 % en peso de nitrógeno y una excelente resistencia térmica, lo que lo hace apto para combinarse con compuestos de fósforo utilizados en aplicaciones de FR. Entre los compuestos que contienen melamina, el fosfato de melamina es específico debido a la presencia de fósforo [48]. Los FR se oxidan durante la combustión, formando óxido de fósforo que, al interactuar con el agua, se convierte en ácido fosfórico. Este ácido estimula la absorción de agua desde la capa inferior del material que se ha descompuesto térmicamente, lo que genera una capa de carbón y aumenta la retención de carbonato, al tiempo que reduce la emisión de gases combustibles. Los compuestos de fósforo funcionan en estado sólido, pero también pueden operar

en estado gaseoso cuando contienen compuestos halogenados. Este grupo representa el 20% de la producción mundial de FR [49].

### ***2.10.3 Los FR basados en nitrógeno***

Se utilizan en sistemas de PE para mejorar su resistencia al fuego. Estos FR son respetuosos con el medio ambiente debido a su baja toxicidad, eficiencia y capacidad de reciclaje, además de generar menos humo durante la combustión. Algunos ejemplos conocidos de FR basados en nitrógeno son el amoníaco y la melamina (MLM) y sus derivados. La melamina y sus derivados son componentes clave en sistemas intumescentes. La sinergia entre el fósforo y el nitrógeno es efectiva: los materiales de fosfato de melamina (MP) y polifosfato de amonio (APP) son ampliamente utilizados como FR que contienen ambos elementos. Además, las sales de melamina/amonio con ácidos orgánicos o inorgánicos, como el ácido bórico (BA), el ácido cianúrico, el ácido fosfórico o el ácido piro/poli fosfórico, proporcionan estabilidad térmica y baja volatilidad. La melamina se descompone de manera endotérmica, formando condensados termoestables, así como gas de amoníaco. Estos residuos contribuyen a la formación de una capa aislante en la fase condensada. Además, la liberación de amoníaco diluye la atmósfera de combustión con gases inertes, lo que contribuye a la resistencia al fuego en la fase gaseosa. Las sales de melamina también disminuyen la velocidad de propagación de la flama, aunque pueden liberar gases potencialmente tóxicos [48].

### ***2.10.4 Los hidróxidos inorgánicos***

El hidróxido de aluminio (ATH) y el hidróxido de magnesio (MH), se utilizan ampliamente para mejorar la resistencia al fuego de los productos de PE. Estos compuestos ofrecen beneficios como baja toxicidad, eficiencia de costos, resistencia a la corrosión y reducción de la emisión de humo durante la combustión. La liberación de agua a temperaturas superiores a 200 °C es una característica distintiva de los compuestos inorgánicos. El ATH y el MH se utilizan principalmente en aplicaciones de aislamiento de cables y alambres. El ATH tiene ventajas como su bajo costo, no toxicidad y excelente comportamiento frente al fuego. Para mejorar aún más la resistencia al fuego, se pueden combinar hidróxidos metálicos con otros FR, como compuestos de fósforo, compuestos de boro y nanoarcillas. Además, los hidróxidos dobles estratificados (LDH) son materiales

sintéticos que ofrecen una resistencia al fuego respetuosa con el medio ambiente y una descomposición endotérmica a altas temperaturas [48].

### ***2.10.5 Los compuestos de boro***

Compuestos como el borato de sodio (bórax), el ácido bórico (BA) y el óxido de boro, se utilizan ampliamente como FR derivados del boro. Estos compuestos se emplean en materiales termoplásticos y en aplicaciones de materiales celulósicos. Ofrecen ventajas como bajo costo, alta estabilidad térmica, no toxicidad y facilidad de manejo. Además, ayudan a suprimir el humo y prevenir el arco eléctrico en la fase condensada. Aunque se utilizan a menudo en sistemas que contienen halógenos, también se han empleado en polímeros sin halógenos y FR. La introducción de estos compuestos en sistemas de polietileno PE puede aumentar la formación de carbono residual y mejorar la estabilidad térmica. En presencia de halógenos, contribuyen a la resistencia al fuego en la fase gaseosa al producir compuestos halogenados que capturan radicales calientes [48].

### ***2.10.6 Retardantes con silicio***

Los FR que contienen silicio son ampliamente utilizados en sistemas de PE debido a su versatilidad, baja toxicidad y características respetuosas con el medio ambiente. Estos compuestos, como las siliconas y el dióxido de silicio (sílice), forman una capa aislante durante la descomposición térmica, reduciendo la liberación de calor y emitiendo una cantidad insignificante de gases tóxicos y humo. Además, los polidimetilsiloxanos (PDMS) y los oligómeros de silsesquioxano (POSS) también han demostrado ser eficaces en la mejora de la resistencia al fuego en polímeros orgánicos [48].

### ***2.10.7 Acción física***

La acción física en el proceso de retardar o incluso detener la propagación de una flama puede ocurrir de tres maneras [49]:

1. **Enfriamiento:** Los aditivos generan procesos endotérmicos que enfrían la capa inferior del material a una temperatura inferior a la de la combustión térmica. Un ejemplo de un FR que actúa de esta manera es el hidróxido de aluminio.

2. **Formación de una capa protectora:** El retardante forma una capa semivítrea que expulsa el oxígeno necesario para continuar el proceso de combustión, lo que retarda la transferencia de calor. Ejemplos de estos retardantes son los compuestos inorgánicos de fósforo y el boro.
3. **Dilución:** El retardante consta de una mezcla de materiales inertes (reellenos) y aditivos que generan gases inertes durante la descomposición térmica. Esto reduce el combustible tanto en estado sólido como gaseoso para no superar los límites mínimos de una mezcla de gases inflamables. Los compuestos de boro y fósforo se comportan de esta manera.

#### ***2.10.8 Acción química***

La acción química de los FR se produce de dos maneras principales [49]:

1. **Reacción en la fase gaseosa:** Los FR detienen el mecanismo de radicales libres, lo que bloquea el proceso exotérmico y enfría el sistema. También reducen la proporción de gases inflamables e incluso previenen su formación por completo. Los compuestos halogenados son ejemplos de retardantes de flama que se comportan de esta manera.
2. **Reacción en la fase sólida:** Se forma una capa de carbono en la superficie del polímero. El FR elimina el agua, lo que genera dobles enlaces en el polímero. Estos dobles enlaces forman una capa de carbono entrecruzada. Un ejemplo de tales materiales son los compuestos fosforados.

#### ***2.10.9 Mecanismo intumescente***

El mecanismo intumescente es un proceso fisicoquímico que ocurre en algunos materiales FR cuando se exponen a altas temperaturas. Este mecanismo se caracteriza por la formación de una capa carbonizada voluminosa y porosa que protege el material subyacente del calor y la flama. La capa carbonizada actúa como una barrera física que reduce la transferencia de calor y sofoca la flama, retardando así la propagación del fuego [47].

La mayoría de los sistemas intumescentes son sistemas orgánicos y están compuestos por un agente carbonizante, una fuente de ácido y un agente espumante. Los IFR son aditivos ecológicos utilizados en polímeros para prevenir o ralentizar la propagación del fuego. Se consideran efectivos porque producen menos humo y son menos tóxicos en comparación con otros retardantes de flama. Los IFR constan de tres componentes clave [51]:

1. **Fuente ácida:** Genera ácidos inorgánicos fuertes al descomponerse, ayudando a la formación de una capa de carbón mediante la deshidratación del agente carbonizante. Las fuentes ácidas comunes incluyen ácidos fosfóricos, sulfúrico, bórico y haluros.
2. **Fuente carbonizante:** Proporciona material para la capa de carbón, crucial para el aislamiento. Ejemplos son pentaeritritol, sorbitol, manitol, dextrinas, almidón, resinas fenol-formaldehído y ciertos polímeros como PA-6, PU y PC.
3. **Agente espumante:** Produce gases que hacen que la capa de carbón se expanda en una estructura similar a una espuma, mejorando sus propiedades de aislamiento. Los compuestos que contienen nitrógeno como la urea, la melamina y la dicianidamida son agentes espumantes típicos.

#### ***2.10.10 Zeolitas***

En la literatura encontramos que los puntos clave del efecto de la zeolita en el mecanismo intumescente del LDPE son [47]:

##### **1. Promoción de la deshidratación:**

- La zeolita facilita la liberación inicial de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) durante la deshidratación, un paso crucial en el mecanismo **intumescente**.
- El amoníaco actúa como agente espumante, generando una capa carbonizada porosa que protege el material subyacente del calor y la flama.

##### **2. Reducción de la fragmentación de la cadena lateral:**

- La zeolita limita la fragmentación de la cadena lateral del LDPE durante la degradación térmica, lo que preserva la integridad del polímero y reduce la formación de gases combustibles.
- Menor fragmentación conduce a una menor liberación de calor y una mejor estabilidad térmica.

### **3. Formación de una capa carbonizada más eficiente:**

- La zeolita promueve la formación de una capa carbonizada más compacta y continua en la superficie del LDPE.
- Esta capa actúa como una barrera física contra el calor y la flama, retardando la propagación del fuego.

### **4. Mejora de las propiedades de la capa carbonizada:**

- La zeolita aumenta el grado de grafitización de la capa carbonizada, haciéndola más resistente y efectiva como barrera protectora.
- Un mayor contenido de fósforo y oxígeno en la capa carbonizada podría mejorar el grado de reticulación y la estabilidad térmica.

#### ***2.10.11 Polifosfato de amonio***

El APP es un compuesto inorgánico formado por cadenas de moléculas de fosfato. Se utiliza como fertilizante y como FR para plásticos [52]. Es ampliamente conocido que la presencia del átomo de boro, proveniente del borato de zinc o los boroxosiloxanos, en combinación con el APP, puede mejorar la acción del APP en la resistencia al fuego de las poliolefinas [53].

El fosfato de amonio es de baja toxicidad estudiado ampliamente en la literatura. Principalmente, actúa como un FR, formando una capa de carbón en la fase condensada que produce menos gases tóxicos y humo. La fórmula estructural del fosfato de amonio es  $(\text{NH}_4)_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $20 < n < 2000$ ), y su contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  es superior al 70%. En comparación con otros FR que contienen fosfato, el fosfato de amonio tiene una mayor estabilidad térmica y una menor evolución de humo tóxico. Además, su costo es inferior al de los retardantes de fuego orgánicos. Puede utilizarse solo o en combinación con otros FR. A altas temperaturas, el fosfato de amonio se descompone en ácido fosfórico. A 300 °C, comienza a deshidratarse y forma una fase condensada de polifosfato o polimetafosfato con una estructura resistente. Al mismo tiempo, se emiten gases no quemados como amoníaco y vapor de agua, lo que diluye el aire y suprime el fuego. A medida que aumenta el contenido de APP, las muestras de fuego desarrollan capas intumescentes, lo que mejora la clasificación de FR y reduce la producción de humo. Además, la

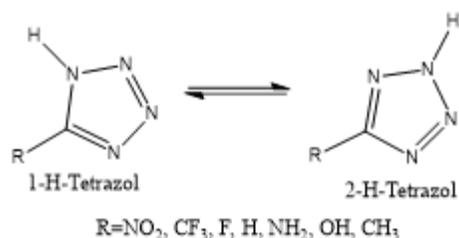
fusión y la caída gradualmente disminuyen. Cuando la adición de APP supera el 30%, la clasificación de FR de las muestras es FV-0. Por otro lado, al aumentar el contenido de APP, las propiedades mecánicas de las muestras disminuyen. Por ejemplo, el módulo de Young aumenta, mientras que la reducción de área, la resistencia a la tracción, la elongación y la resistencia al impacto sin muescas disminuyen. La tasa de flujo de fusión (M.F.R.) también disminuye y la propiedad de flujo empeora [54].

**El mecanismo del APP usualmente es el siguiente [51]:**

- A alta temperatura, el APP libera ácido fosfórico y ácido polifosfórico. Estos ácidos catalizan la deshidratación intramolecular o intermolecular de la matriz polimérica, generando la capa carbonosa condensada.
- Las estructuras reticuladas o carbonizadas resultantes limitan significativamente la volatilización del combustible y la difusión del oxígeno.
- Este proceso también libera agua y gases no inflamables como  $\text{NH}_3$  (amoníaco) y  $\text{H}_2\text{O}$  (vapor de agua), además de la deshidrogenación, carbonización y ruptura de enlaces químicos.
- El fósforo inhibe la flama a través de un mecanismo de atrapamiento de radicales en la fase gaseosa.
- Los gases no inflamables diluyen la concentración de combustible en la flama, reduciéndola o apagándola.

## **2.11 SÍNTESIS DE TETRAZOLES**

El tetrazol es un heterociclo aromático constituido de cuatro átomos de nitrógeno y un átomo de carbono. Se encuentra en mezcla de tautómeros, que pueden presentar el hidrógeno en el nitrógeno N1 y N2, como se muestra en la Figura 13. La cantidad de cada tautómero depende del estado físico de la muestra [31].



**Figura 13.** Tautomerismo del tetrazol.

Tomado de: [31].

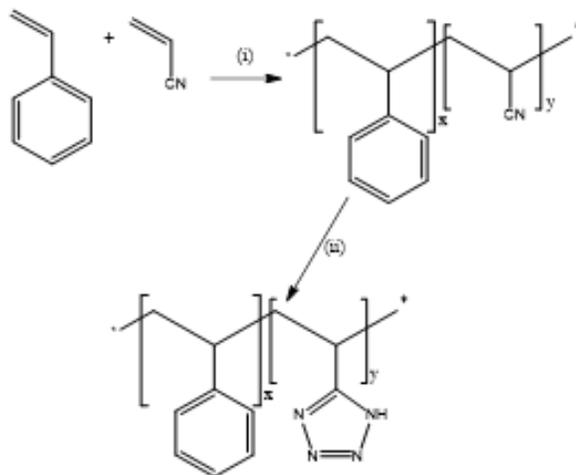
Los tetrazoles son compuestos químicos que contienen un anillo de tetrazol (N<sub>4</sub>) y presentan una amplia gama de propiedades y aplicaciones. La síntesis eficiente de tetrazoles es un campo de investigación en constante evolución debido a su importancia en diversos campos científicos y tecnológicos. La síntesis de tetrazoles ha experimentado avances significativos en los últimos años. Da Silva et al. (2021) informaron sobre la síntesis y caracterización de copolímeros de estireno-vinil-tetrazol para su aplicación como electrolito sólido y describen la ruta sintética del estireno-vinil-tetrazol como se muestra en la Figura 14. Donde i= peroxibutanoato de butilo (BPO), 80 °C, 4 h; ii= azida de sodio (NaN<sub>3</sub>), cloruro de amonio (NH<sub>4</sub>Cl), dimetilformamida (DMF), 120 °C, 24 h [31], [33]. Esta metodología proporciona una vía prometedora para la fabricación de materiales poliméricos con propiedades electroquímicas mejoradas. Tarchoun et al. (2022) han investigado el diseño químico y la caracterización de derivados celulósicos que contienen grupos funcionales de alto contenido de nitrógeno, incluido el tetrazol. Los estudios computacionales realizados por Ghule et al. (2011) han explorado los tetrazoles derivados como posibles materiales de alta energía. Estas investigaciones teóricas proporcionan información sobre las estructuras y propiedades de los tetrazoles [31], [32], [40], [41], [42], [43].

## 2.12 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS TETRAZOLES Y SUS APLICACIONES

Los tetrazoles presentan una combinación única de propiedades fisicoquímicas, como estabilidad térmica, capacidad de coordinación, actividad antimicrobiana y reactividad química. Estas propiedades han despertado un gran interés en la síntesis y caracterización de tetrazoles, así como en su aplicación en campos como la catálisis, la electroquímica, la energía y la farmacología.

Se exploran las propiedades fisicoquímicas de los tetrazoles y su impacto en diversas áreas de investigación [31], [32], [40], [41], [42], [43]:

1. **Copolímeros de tetrazol como electrolitos sólidos.** Se ha demostrado que copolímeros de estireno-vinil-tetrazol poseen una alta conductividad iónica y estabilidad térmica, lo que los hace prometedores para su aplicación en dispositivos electroquímicos [31].



**Figura 14.** Ruta sintética del copolímero estireno-vinil-tetrazol.

Tomado de: [31].

2. **En la liberación de fertilizantes,** Considerando que los fertilizantes son sustancias ricas en nutrientes y que se pueden utilizar para mejorar las características del suelo con el fin de mejorar el desarrollo de los cultivos agrícolas, la aplicación de los tetrazoles como agentes liberadores de nitrógeno es una aplicación en potencial. Los compuestos de tetrazol pueden unirse a los iones de fosfato para, por un proceso de degradación controlada, liberarlos lentamente en el suelo, lo que puede aumentar la eficiencia del uso del elemento nitrógeno [31].
3. **Biopolímeros energéticos.** El diseño químico de derivados de tetrazol con alto contenido de nitrógeno ha abierto nuevas posibilidades en la síntesis de biopolímeros energéticos, debido a una combinación única de propiedades, como alta densidad de energía [32].

4. **Actividad biológica (medicina y salud).** Los tetrazoles exhiben actividad antimicrobiana, antitumoral y antiinflamatoria, lo que los convierte en candidatos prometedores para el desarrollo de nuevos agentes terapéuticos. En la farmacología, los tetrazoles se han utilizado como precursores para la síntesis de compuestos bioactivos, como antibióticos, antitumorales y anticonvulsivos [41].
5. **En la síntesis orgánica,** los tetrazoles se utilizan como bloques de construcción para sintetizar compuestos más complejos, oxadiazoles, complejos metálicos, estructuras tipo “metal organic frameworks” (MOFs) [42].
6. **Modificación de propiedades mediante alquilación.** Un aspecto importante para considerar en los tetrazoles es el efecto de la alquilación de los anillos de tetrazol en las propiedades de los polímeros que los contienen. La alquilación puede modificar significativamente las propiedades fisicoquímicas de los polímeros de tetrazol, como su solubilidad, estabilidad y conductividad, lo que abre nuevas oportunidades para la ingeniería de materiales con propiedades específicas [43].

La comprensión de las propiedades fisicoquímicas y las aplicaciones de los tetrazoles es esencial para aprovechar plenamente su potencial en estos campos de la agricultura sin comprometer las propiedades de la matriz polimérica.

### 2.13 DEGRADACIÓN DEL TETRAZOL

Comprender el comportamiento de degradación del tetrazol y sus derivados es crucial para explorar sus posibles aplicaciones. Resulta importante entonces conocer [31], [32], [40], [41], [42], [43]:

1. La información sobre la estabilidad y el comportamiento de degradación de los polímeros basados en tetrazol. ¿Cuál es el efecto de la luz sobre las vías de descomposición y la estabilidad de los derivados del tetrazol en diferentes condiciones?
2. ¿Cuáles son los efectos de las modificaciones estructurales sobre las propiedades de los compuestos de tetrazoles?
3. ¿Es posible inducir la fotodegradación del tetrazol por influencia de la presencia de  $\text{TiO}_2$ ?

La fotodegradación del tetrazol influenciada por la presencia de  $\text{TiO}_2$  puede predecirse asumiendo la siguiente secuencia de reacciones:

- El dióxido de titanio, cuando está expuesto a la luz ultravioleta, actúa como un captador de fotones. Esto significa que puede insertar electrones e inducir reacciones químicas en presencia de luz. En el caso del tetrazol, el dióxido de titanio puede proporcionar la energía necesaria para romper los enlaces en las moléculas de tetrazol.
- Cuando el tetrazol y el  $\text{TiO}_2$  se encuentran embebidos en una matriz de LDPE (polietileno de baja densidad), puede ocurrir la formación de enlaces químicos entre N- $\text{TiO}_2$ . De esta forma, es posible que el  $\text{TiO}_2$  pueda inyectar electrones en el heterociclo. Esto hará que el tetrazol se convierta en una especie que permita la acción de los microorganismos, provocando su degradación.

## **2.14 JUSTIFICACIÓN Y CONTRIBUCIÓN CIENTÍFICA**

Para abordar la problemática de la contaminación ambiental, se propone el uso de compuestos de polietileno que han sido dopados con copolímeros de tetrazol y dióxido de titanio, con el fin de lograr una mezcla con propiedad mecánica adecuada para su aplicación, pero que puede ser fotodegradada. El objetivo del protocolo de tesis: *DESARROLLO DE COMPUESTOS DE POLIETILENO CON PROPIEDAD DE RETARDANCIA A LA FLAMA Y FOTOODEGRADABILIDAD*, es investigar y desarrollar nuevos materiales funcionales que combinen las propiedades reforzantes del polietileno con la capacidad de ser degradados, a través de la inclusión de copolímeros de tetrazol y dióxido de titanio. Es fundamental analizar las características de tensión-deformación de las películas compuestas para asegurar que su desempeño no se vea comprometido, pero pueda ser utilizado en procesos de biodegradación. Además, se resalta la importancia de estudiar estrategias de liberación controlada para optimizar el crecimiento en condiciones de limitación de nutrientes. Por lo tanto, esta investigación corrobora con la eminente necesidad de disminuir el impacto del uso de los plásticos, por lo que se espera que tenga un impacto significativo para la sociedad. Para lograrlo, se planea presentar los resultados en al menos un congreso nacional, con el propósito de discutir los hallazgos con expertos en el campo y recibir retroalimentación valiosa. Esto permitirá una mayor difusión de los resultados y contribuirá al intercambio de ideas y al desarrollo de colaboraciones científicas.

Además, se espera que la investigación resulte en la redacción de al menos un artículo científico. La publicación de un artículo científico en una revista indexada proporciona una plataforma para compartir los resultados de la investigación de manera más detallada y amplia, y permite que otros investigadores accedan y construyan sobre ese conocimiento.

### **3. HIPÓTESIS**

Es posible que la mezcla con características retardantes de flama formada por LDPE/EVA con StVTz, APP y TiO<sub>2</sub>, bajo ciertos parámetros (tiempo de exposición a la luz y temperatura), pueda producir, por efecto fotocatalítico y termocatalítico, la degradación de la mezcla, convirtiéndola en una composición fotodegradable.

### **4. OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar un compuesto retardante de flama a base de LDPE/EVA que pueda degradarse controladamente, bajo condiciones específicas de exposición a la luz, temperatura y humedad.

#### **4.1 OBJETIVOS PARTICULARES**

1. Sintetizar y caracterizar copolímeros de viniltetrazol (StVTz).
2. Desarrollar compuestos a base de formulaciones comerciales de LDPE/EVA, TiO<sub>2</sub>, APP y StVTz.
3. Evaluar el efecto de la composición en el comportamiento térmico y mecánico de los compuestos preparados.
4. Determinar el efecto de la exposición de la radiación UV en las propiedades microbiológicas y degradabilidad de los compuestos preparados.
5. Identificar la mejor composición para la formulación de los compuestos preparados que cumpla con los requisitos de aplicación de retardancia a la flama y degradabilidad.

## 5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 5.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Los reactivos fueron empleados tal cual se adquirieron de Sigma-Aldrich: persulfato de potasio (KPS) como catalizador, monómero de estireno, monómero de acrilonitrilo, metanol, cloruro de metileno, detergente con *dodecilsulfato* sódico (SSD), dimetilformamida (DMF), azida de sodio ( $\text{NaN}_3$ ) karal S.A. de C.V. CAS 26628-2-8, cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Por su parte, los materiales y equipos empleados para la parte de síntesis incluyen: vasos de precipitado, planchas de calentamiento, agitador magnético, agitador mecánico, estufa con sistema de vacío, campana de extracción, sistema de reflujo, etc. Para la preparación de los compuestos se emplearon: una mezcla comercial de LDPE/EVA, dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) fase anatasa comercial y sin tratamiento 99% -325 mesh (44 micras), polifosfato de amonio (APP) sin tratamiento JLS-APP104MF, lote N. 2019011602, ZEOflair 100/110 una zeolita comercial (ZeoChem) así como el copolímero de estireno vinil tetrazol sintetizado.

### 5.2 COPOLÍMERO DE ESTIRENO ACRILONITRILO (SAN)

Se preparó una solución de 100 ml de agua con 2.23 g de dodecil sulfato de sodio (SSD) como surfactante aniónico. En un matraz de tres entradas de 1 L de capacidad, se colocaron 550 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , incluyendo dicha solución. Se agregaron 250 ml de metanol y 1.4 g de persulfato de potasio (KPS) como catalizador. El sistema funcionó con agitación magnética de intensidad media a vigorosa. A temperatura ambiente se añadieron 70 ml de monómero de estireno y 50 ml de monómero de acrilonitrilo. Se mantuvo y se monitoreó la temperatura a 85 °C durante 3 horas. La coloración pasó de transparente y ligeramente turbia a un color blanco después de transcurrir una hora. Se mantuvo a 85 °C, y se observó la separación del polímero de la fase líquida. Después de una hora, se comenzó a observar la formación de polímero en las paredes del matraz. Se extrajo el polímero, se filtró y se secó al vacío a 60 °C durante 3 semanas, obteniendo un rendimiento de reacción del 92%.

### 5.3 SÍNTESIS DEL COPOLÍMERO DE TETRAZOL (StVTz)

En un reactor de 2 L con chaqueta de calentamiento se colocaron 1.8 L de DMF para solubilizar 200 g de SAN. La cantidad de SAN empleada se tomó como equivalente, proporcional a la cantidad de grupo nitrilo presente en el copolímero. Se añadieron 1.5 equivalentes de azida de sodio, así como de cloruro de amonio. Después de aproximadamente 1 hora de haber añadido tanto el azida de sodio como el cloruro de amonio, la reacción se tornó de un marrón más intenso. El sistema se mantuvo a 130 °C con agitación mecánica por 72 horas. Se monitoreó la cinética mediante FTIR para observar la desaparición del grupo acrilonitrilo. Transcurrido el tiempo, se dejó enfriar un poco y se vertió el producto en agua helada y ligeramente acidificada con HCl (pH de 5) con agitación mecánica. El copolímero obtenido se filtró empleando un sistema Büchner, haciendo pasar por el producto abundante agua. Posteriormente, se retiró y se secó al vacío durante 3 semanas a 60 °C. Se tomó una muestra representativa y se purificó disolviéndola en acetona y precipitándola con metanol (2 veces); posteriormente, se secó para su posterior caracterización.

### 5.4 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS

Los compuestos se prepararán por batch en un mezclador interno ATR-Plasti-Corder Brabender S/N con cámara de mezclado de 200 g empleando un rotor tipo roller para maximizar dispersión y distribución. La velocidad de rotación fue de 60 rpm y la temperatura de mezclado utilizada fue de 150 °C. Se incorporaron los polímeros (LDPE/EVA), 5 minutos posteriores a esto el StVTz y, seguido de otros 5 minutos, se añadieron los inorgánicos (APP, ZeoChem y TiO<sub>2</sub> de acuerdo con la composición) para mezclarse por otros 5 minutos. Por último, se enfrió el sistema y se obtuvo una mezcla sólida. Las diferentes composiciones preparadas se muestran en la Tabla 2:

**Tabla 2. Formulaciones para los compuestos preparados.**

LDPE-EVA	StVTz	PFA	TiO <sub>2</sub>	ZeoChem
100	0	0	0	0
90	0	10	0	0
90	10	0	0	0
80	10	10	0	0
89.5	0	10	0.5	0
89.5	10	0	0.5	0
79.5	10	10	0.5	0
88.5	0	10	1.5	0
88.5	10	0	1.5	0

78.5	10	10	1.5	0
87.5	0	10	2.5	0
87.5	10	0	2.5	0
77.5	10	10	2.5	0
70	10	20	0	0
72	0	25	0	3
67	5	25	0	3
62	10	25	0	3

Donde: LDPE= polietileno de baja densidad; StVTz= estireno vinil tetrazol; APP= polifosfato de amonio; TiO<sub>2</sub>= dióxido de titanio; ZeoChem= zeolita comercial.

(Continuación de la Tabla)

## 5.5 OBTENCIÓN DE LOS PELLETS

La mezcla sólida obtenida fue molida en un molino de cuchillas brabender TYP 51079 con una malla de 5 mm hasta formar pellets del compuesto.

## 5.6 PREPARACIÓN DE PLACAS

Con las muestras preparadas se obtuvieron placas por termoformado en una prensa hidráulica automática Scarver mod. 3895.4 NE1000, Indiana. Las condiciones para la preparación de las placas fueron de temperatura a 150°C, con 5 toneladas de presión por 5 minutos durante la fusión, posteriormente con 20 Ton y circulación de agua en una segunda prensa manual durante 10 min para el enfriamiento, para las pruebas mecánicas, así como de retardancia a la flama. Lo anterior con moldes metálicos de dimensiones 150x150x2mm.

## 5.7 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

Las películas se obtuvieron en un equipo Xplore MC 15 HT. Las muestras fueron procesadas a 180° C a 60 rpm por 5 minutos, para después extruir por el dado. En dicho proceso, los espesores obtenidos fueron de 0.2 a 1 mm. En lotes de 13 gramos por triplicado.

## **5.8 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA**

### ***5.8.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)***

Se llevó a cabo en un NICOLET iS50 FT-IR de Thermo Fisher Scientific equipado con un accesorio para medición en modo ATR, dentro de un rango espectral de 700 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  con 64 escaneos y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Tanto para los copolímeros como los compuestos.

### ***5.8.2 Cromatografía por permeación en gel (GPC)***

El peso molecular y la polidispersidad fueron determinados usando un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) (Alliance GPCV 2000 system, Waters, Milford, MA, US). 10 mg de SAN fueron disueltos en 10 ml de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$  grado HPLC 99%) e inyectados al GPC, el cual está equipado con un detector de índice de refracción.

### ***5.8.3 Resonancia magnética nuclear (NMR)***

Las pruebas de resonancia magnética nuclear se realizaron en un Bruker Avance 3 de 11.7 teslas de intensidad de campo (500 MHz en resonancia de hidrógeno), todos los espectros fueron obtenidos a 25 °C, y los espectros de carbono ( $^{13}\text{C}$ ) se adquirieron usando un pulso convencional y un tiempo de adquisición total de aproximadamente 12 h.

### ***5.8.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)***

El análisis químico cualitativo de las muestras se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JCM 6000 marca JEOL. Se destaca que para la identificación de los elementos presentes se empleó un detector de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X marca EDAX. Las condiciones de operación deben ser 15 kV con una distancia de trabajo de 20 mm. Las muestras fueron recubiertas previamente con oro-paladio. Se obtiene también la morfología de los materiales obtenidos a 1500, 700 y 200 aumentos.

### ***5.8.5 Características fotoquímicas***

Las muestras de película se colocaron en una cámara de envejecimiento acelerado MCA. QU PANEL y se tomaron muestras bajo 3 tratamientos distintos: 200, 400 y 600 h para comparar la capacidad de degradación, así como los efectos que eso implica en los materiales obtenidos, eso se realizó en ciclos de 8 horas en radiación UV (314 nm) y 4 horas de condensación según la norma ASTM D 4329.

#### ***5.8.5.1 Amarillamiento y espaciamento del color***

Con la finalidad de dar seguimiento a la capacidad de degradación de las películas de los materiales evaluados, se comparó el cambio de amarillamiento (ASTM E313-20) y espaciamento del color CIELAB (ISO 11664:4:2008 (en)) de cada uno de los tratamientos: 600, 400 y 200 h con respecto a un estándar de las películas sin tratamiento en cámara de envejecimiento. Para lo cual se empleó un equipo de sistemas de control de calidad Macbeth/espectrofotómetro. ColorEYE (R) XTH.

## **5.9 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA**

### ***5.9.1 Análisis termogravimétrico (TGA)***

El análisis de TGA se realizó en un equipo de análisis termogravimétrico STA PT 1000 LINSEIS, equipo dual DSC/TGA, a un perfil de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno en un rango de temperatura de 30 a 600 °C. Similarmente para los compuestos se realizó el procedimiento en atmósfera de aire para simular un escenario más cercano al real.

### ***5.9.2 Propiedades térmicas por DSC***

Para medir las propiedades térmicas de las películas de compuestos, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC). El procedimiento implica cortar una muestra rectangular de la película y colocarla en el equipo de DSC modulado modelo Q2000 con sistema de enfriamiento RCS90. La muestra se calentó a una velocidad constante mientras se midió la diferencia de calor entre la muestra y una muestra de referencia inerte. La rampa de calentamiento fue de 0 a 200 C en atmósfera de nitrógeno para borrar el historial térmico, posteriormente un enfriamiento seguido de otro calentamiento y enfriamiento.

### ***5.9.3 Pruebas de inflamabilidad UL-94***

El procedimiento de las pruebas de inflamabilidad UL-94 involucro el corte de muestras de material plástico según las dimensiones y especificaciones requeridas por la norma UL-94, seguido del acondicionamiento de las muestras en una cámara a una temperatura y humedad específicas durante un período de tiempo determinado. Finalmente, los resultados se clasificaron en diferentes categorías según la capacidad del material para sostener o propagar una flama. Eso siguiendo la norma ASTM D-635.

### ***5.9.4 Cono calorimétrico (CCT)***

Los especímenes de 100X100X2 mm fueron examinados en un cono calorimétrico Fire Testing Technology con los siguientes parámetros: flujo de calor de  $35 \text{ kW m}^{-2}$ , separación de 25 mm, caudal nominal del ducto  $24 \text{ L s}^{-1}$ , el factor de corrección de 0.043411, de acuerdo con la ASTM E1354.

## **5.10 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA: ENSAYOS DE TENSIÓN**

La resistencia a la tensión fue determinada en una máquina universal INSTRON mod. 438 (50 kN) a una velocidad de 10 mm/min. Las probetas por analizar fueron las de tipo IV con espesor de 2 mm, fabricadas bajo la norma ASTM D638. Para la evaluación de las películas con espesores de 0.2 a 1 mm y sin tratamiento en la cámara de envejecimiento, se realizaron como comparativo siguiendo la norma ASTM D882.

## **5.11 PRUEBAS MICROBIANAS**

Se utilizó el método de disco difusión para evaluar la actividad antimicrobiana de los materiales frente a *Staphylococcus aureus* (SA) y *Escherichia coli* (EC) en agar Mueller-Hinton y MacConkey para los cultivos bacterianos. Las muestras colocadas son membranas de diámetro de 1 cm. El material de referencia es una membrana del StVTz mismo que funge como negativo, así como el LDPE como positivo. La incubadora empleada fue Lab-line s/m serie 870048, así como una autoclave (EST. 1.8 pies 220 V 80 Hz) mod: SE510 YAMATO.

## 5.12 CARACTERÍSTICAS DE BIODEGRADABILIDAD

Se utilizaron ensayos desarrollados específicamente para materiales plásticos, lo que permite determinar el grado de degradación en condiciones simuladas de compostaje aeróbico, que se evaluó mediante variaciones en las técnicas de clasificación y masa. Las pruebas de degradabilidad de los compuestos se realizaron determinando el grado de desintegración del material, usando condiciones de compostaje simuladas en una prueba a escala de laboratorio bajo la norma ISO 20200. A continuación, se muestra la composición de la composta utilizada (Tabla 3) [52]. Para la preparación de la composta, el aserrín fue tamizado en las mallas 2 y 5, usando el material que logró pasar la malla 5. Posteriormente, todos los materiales fueron agregados y mezclados, hasta alcanzar la homogeneidad. A este material se le denomina composta; a la composta, se le agregó agua hasta alcanzar una humedad cercana al 55%.

**Tabla 3. Composición de la composta a utilizar.**

Material	Masa seca (%)
Aserrín	40
Alimento de conejo	30
Abono madurado	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite de maíz	4
Urea	1

La composta fue incorporada en un reactor (recipiente de polipropileno) con las siguientes dimensiones de 18X10X10 cm; posteriormente, 10 gramos repartidos en piezas del compuesto con las siguientes dimensiones 25X25 mm y 2 mm de espesor, se agregaron al reactor con la composta y fueron depositados en una incubadora binder modelo 60115-UL serie 870048 a 58 °C. En total se prepararon 2 reactores por muestra para estudiar la reproducibilidad de la prueba. El total de la prueba fue de 90 días, monitoreados utilizando la siguiente metodología (Tabla 4) [52].

**Tabla 4. Metodología de monitoreo.**

Tiempo (días)	Operación
0	Tomar el peso inicial
1,2,3,4,7,9,11,14	Pesar el reactor y reincorporar agua hasta alcanzar el peso inicial (mezclar la composta)

8, 10,16, 18, 21, 23, 25, 28	Pesar el reactor y reincorporar agua hasta alcanzar el peso inicial (No mezclar la composta)
30, 45	Pesar el reactor y reincorporar agua hasta alcanzar el 80 % del peso inicial (mezclar la composta)
Desde el día 30 hasta 60 (2 veces por semana)	Pesar el reactor y reincorporar agua hasta alcanzar el 80 % del peso inicial (mezclar la composta, de ser necesario)
Desde el día 60, 2 veces por semana	Pesar el reactor y reincorporar agua hasta alcanzar el 70 % del peso inicial (mezclar la composta, de ser necesario)

(Continuación de la Tabla)

Los parámetros para monitorear son: olor, apariencia física de la muestra y si se fragmenta o no; al final, cada uno de los reactores con la composta y con las muestras fueron secadas durante 1 semana en la incubadora. Posteriormente, fueron tamizadas usando los tamices de número 2 y 5. Se recolectan las muestras que no lograron pasar los tamices y se pesan, obteniendo el % final de material en peso.

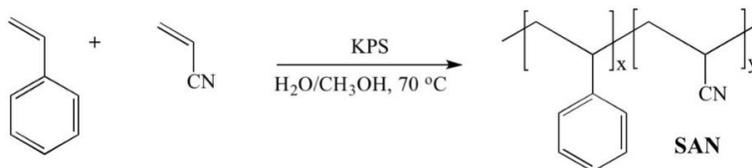
### 5.12.1 Análisis del suelo

Proporcionada por el equipo (insertar nombre del equipo) con una cantidad de 1 gramo para la obtención de la relación C/N, pH, sólidos volátiles, de acuerdo con la norma ISO 20200.

## 6. ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 6.1 SÍNTESIS DE LOS COPOLÍMEROS

En una primera etapa se preparó el copolímero estireno acrilonitrilo (SAN). Esta reacción se produjo vía mecanismo de radicales libres, utilizando monómeros de estireno y acrilonitrilo en la composición molar 30/70. La Figura 15 presenta el esquema de reacción de esta etapa.

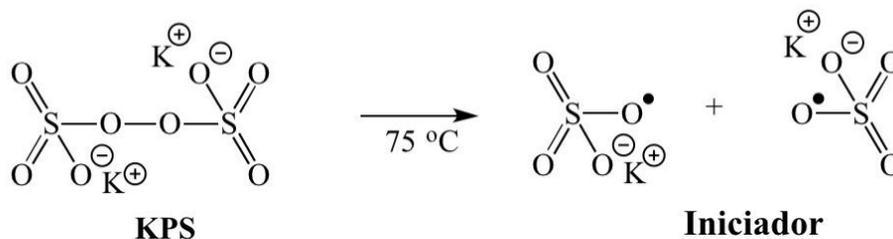


**Figura 15.** Esquema de reacción de preparación del SAN.

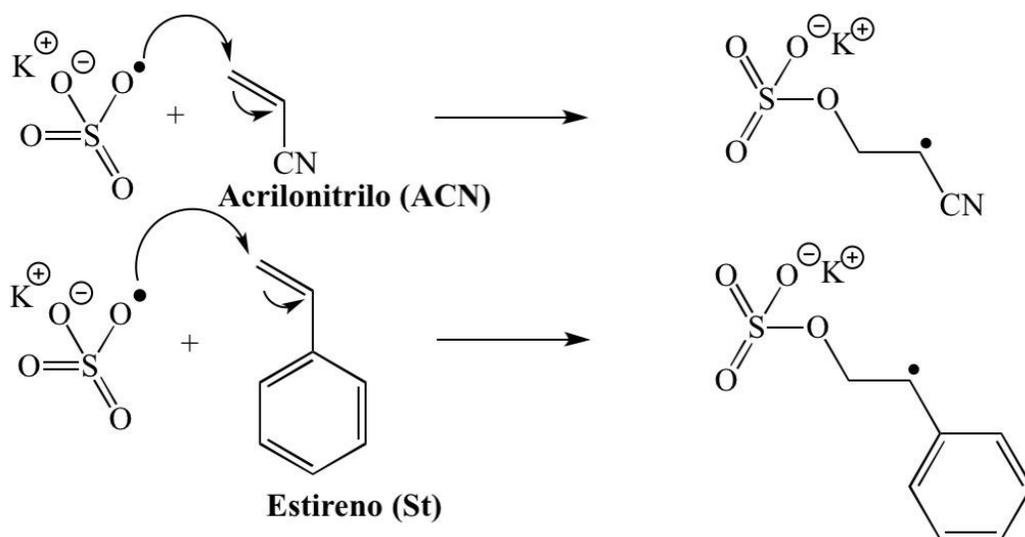
La reacción se produjo utilizando como disolvente agua/metanol y catalizador de persulfato de potasio. Esta reacción se procesa en tres etapas de reacción diferentes, la etapa de iniciación, la etapa de propagación y la etapa de terminación (Figura 16). La disociación del persulfato de potasio en agua y la adición de comonómeros bajo agitación mecánica conducen a la formación de una emulsión (Figura 16a). A medida que la mezcla se calienta, la degradación homolítica del persulfato hace que los radicales libres formados se difundan en las gotitas hidrófobas que contienen el comonómero. En la etapa de iniciación, un centro activo es creado a partir de los comonómeros utilizados (Figura 16b). Como se muestra en el mecanismo, este paso puede ocurrir con ambos monómeros utilizados. Una vez formado el radical iniciador, reacciona con los comonómeros de estireno y acrilonitrilo presentes en el medio. Esta reacción implica la ruptura de un enlace pi en los comonómeros para formar un enlace más estable (sigma) y otro radical libre. En la etapa de propagación, este proceso se repite cientos de veces hasta que un radical ya no encuentra comonómeros con los que reaccionar (Figura 16c). Cuando esto sucede tenemos la etapa de terminación, la cual puede determinarse en el tiempo o en las condiciones de alimentación utilizadas (Figura 16d).

Se han informado estudios de copolimerización de estireno y acrilonitrilo, y se pueden obtener como valores promedio relaciones de reactividad de 0.41 para estireno y 0.04 para acrilonitrilo [55]. Hatate et al. estudió la copolimerización en solución de estireno y acrilonitrilo y determinó las relaciones de reactividad de 0.32 para estireno y 0.12 para acrilonitrilo [56]. En el campo de la copolimerización en emulsión de estireno y acrilonitrilo, los estudios informan que la composición promedio de estireno en copolímeros es siempre mayor que la observada en el sistema homogéneo [57]. Esta observación se explicó por el hecho de que la concentración de acrilonitrilo en el sitio de reacción (partículas de polímero) se redujo debido a la alta solubilidad del acrilonitrilo en la fase acuosa.

#### a) Formación del iniciador

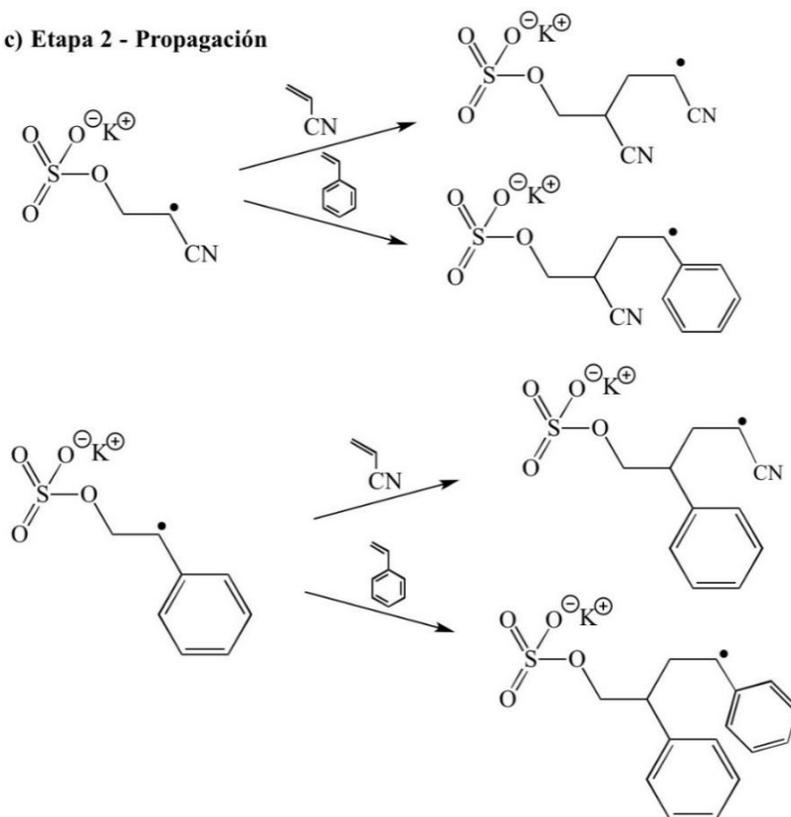


## b) Etapa 1 - Iniciación

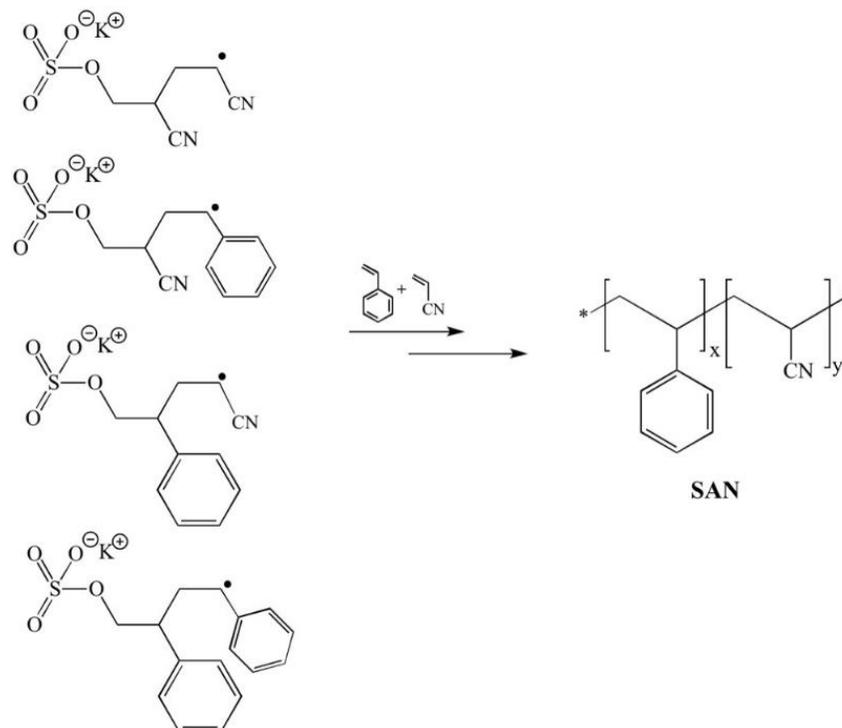


(Continuación de la Figura)

## c) Etapa 2 - Propagación

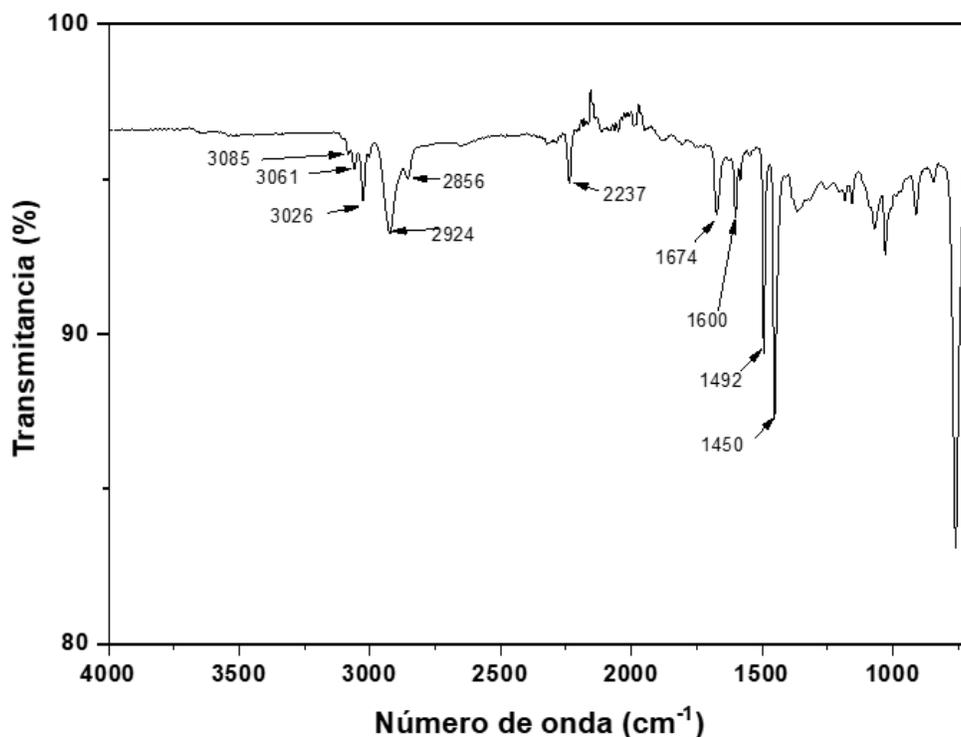


d) Etapa 3 - Terminación



**Figura 16.** Etapas de reacción para la obtención del SAN.

El copolímero SAN se caracterizó por FTIR con la intención de corroborar la incorporación de ambos comonómeros en el copolímero, mediante la identificación de los grupos funcionales característicos de cada comonómero. El espectro infrarrojo de SAN presenta las siguientes bandas de frecuencia vibracionales (Figura 17): Es posible identificar la banda característica del estiramiento axial del enlace  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$  del estireno (sistema aromático), la cual aparece en la región entre  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  ( $3085$ ,  $3061$  y  $3025\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas entre  $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  ( $2924$  y  $2856\text{ cm}^{-1}$ ) corresponden a las bandas de los estiramientos axiales (simétricos y asimétricos) de los enlaces de los grupos  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  presentes en la cadena alifática del copolímero (sistema alifático). La frecuencia vibracional en la región entre  $2235\text{-}2240\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del triple enlace de los grupos nitrilos. Se observa en  $2237\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, se muestran las bandas características del estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  del anillo aromático entre  $1674\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  [58], [59], [60]. Estos resultados demuestran la formación del copolímero SAN.



**Figura 17.** FTIR del SAN.

La caracterización por espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) se realizó con el propósito de corroborar la estructura química del copolímero SAN. Las Figuras 18 y 19 muestran los espectros de NMR de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  para el copolímero SAN en DMSO- $d_6$  después de la purificación. En el espectro de NMR de  $^1\text{H}$  (Figura 18), se observan los picos correspondientes a los protones aromáticos del estireno de 6.5–7.5 ppm (**e** y **f**) y los protones de la cadena principal del acrilonitrilo de 1.2–2.8 ppm (**a**, **b**, **c** y **d**). El análisis del espectro de NMR de  $^{13}\text{C}$  (Figura 19a) revela los desplazamientos químicos característicos del estireno y el acrilonitrilo. Los carbonos aromáticos se observan alrededor de 145 ppm para el caso del carbono  $sp^2$  del estireno que se une con la cadena alifática (**c**); en el rango de 125-140 ppm para el resto del anillo del estireno (**d**, **e**, **f**, **g** y **h**) mientras que el carbono del nitrilo aparece alrededor de 120 ppm (**k**). La región alifática se localiza entre 25-35 ppm. Alrededor de 27 ppm (**j**) y alrededor de 33 ppm (**a**, **b**, e **i**). El espectro de NMR de sólidos corrobora estos hallazgos, permitiendo identificar las señales de los sólidos sin la influencia del disolvente DMSO- $d_6$  ni del metanol con valores desplazados hacia rangos un poco más altos. Las señales de los picos se encuentran de acuerdo con lo reportado por Francisco Vieira et. al. [58]. De tensión

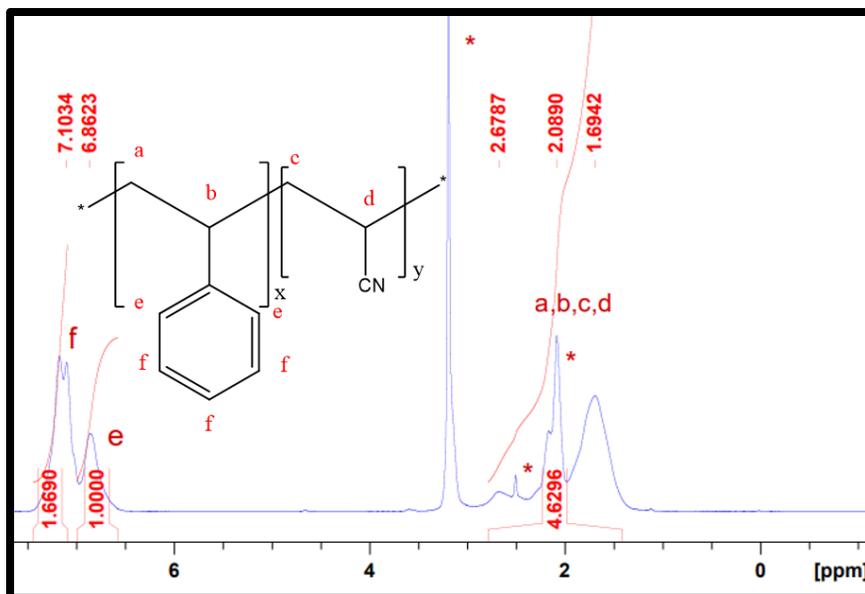


Figura 18. Espectro <sup>1</sup>H NMR del SAN.

\*DMSO-d<sub>6</sub>

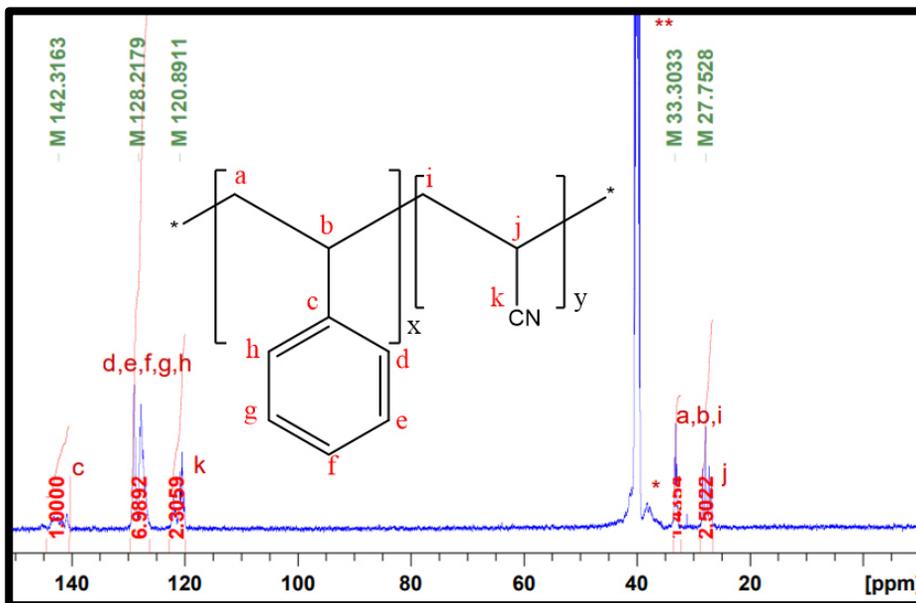
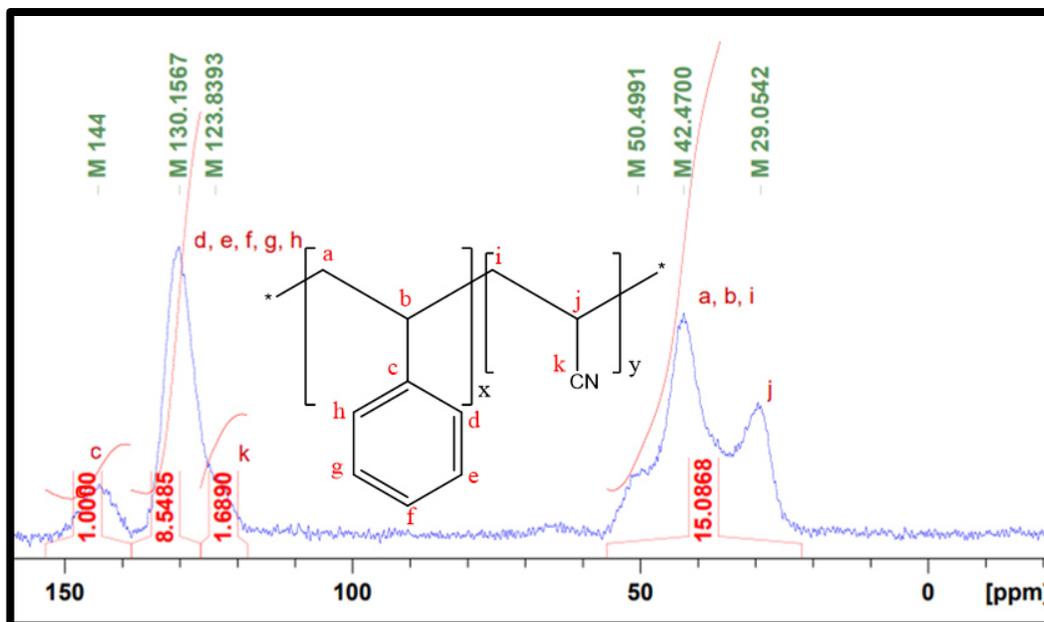


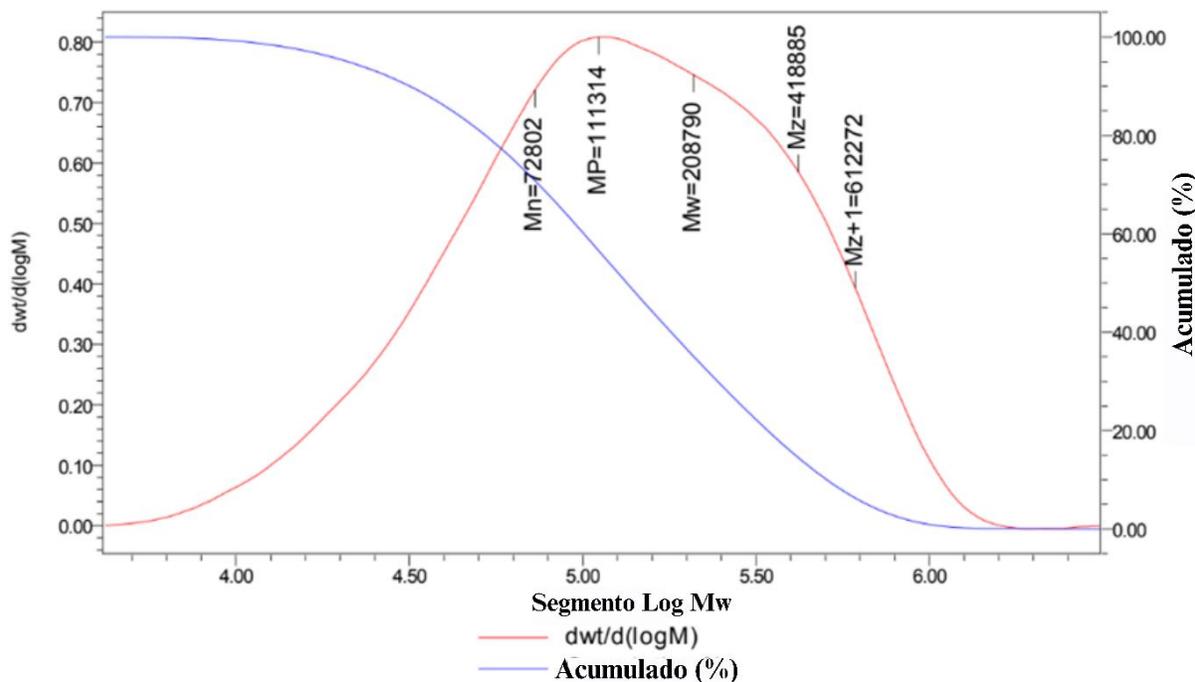
Figura 19a. Espectro <sup>13</sup>C NMR del SAN.

\*Metanol, \*\* DMSO-d<sub>6</sub>



**Figura 19b.** Resonancia de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del SAN.

La determinación del peso molecular y su dispersidad se realizó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con 10 mg de muestra de SAN disuelta en cloroformo, obteniendo: un  $M_n$  de 72802 Daltons, un  $M_w$  de 208790 Daltons y una dispersidad molecular de 2.86 (Figura 20).



**Figura 20.** Resultados de la calibración GPC para el producto obtenido.

SAN presentó una distribución ancha de pesos moleculares y unimodal. Sin embargo, se observó la formación de microgeles. Mencer et. al. [62] estudiaron la variación de la distribución del peso molecular en copolímeros estadísticos de estireno y acrilonitrilo según su composición. Ellos encontraron que, al aumentar la cantidad de acrilonitrilo en un copolímero con estireno, las mudanzas de polaridad hacen con que las moléculas aglomeren o se repelen de acuerdo con la polaridad del disolvente, cambiando el tiempo de permanencia en la columna. Esto dificulta medir el peso molecular de estos copolímeros usando GPC. En la comparación, el parámetro de solubilidad de Hildebrand a 25 °C para el CHCl<sub>3</sub> es similar al del THF (19 para CHCl<sub>3</sub> y 18.6 para THF)[63]. En la Tabla 5 se muestra el valor de los pesos moleculares promedio (Mw y Mn) y la dispersidad molecular (Đ) obtenida para el copolímero SAN utilizando CHCl<sub>3</sub> (grado HPLC).

**Tabla 5. Pesos moleculares obtenidos para los copolímeros SAN.**

Copolímero	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Đ
SAN	208,790	72,802	2.86

En trabajos previos del grupo de investigación con este copolímero, se obtuvieron valores de  $M_w$  de  $\sim 300,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  [61].

El análisis termogravimétrico se realizó para determinar la estabilidad térmica de los sistemas poliméricos sintetizados. Los termogramas TGA y DTG del sistema SAN se presentan en la Figura 21. Se puede observar que la degradación del copolímero ocurre en una sola etapa, entre 350 y 450 °C, la cual está asociada a la degradación de la cadena polimérica. Las temperaturas de degradación ( $T_d$ ) para copolímeros basados en estireno y acrilonitrilo han sido reportadas por E. Ko et. al. [64]. Da Silva et. al. [65] y Kanwal et. al. [66], quienes encontraron valores de aproximadamente 357, 364 y 300 °C, respectivamente.

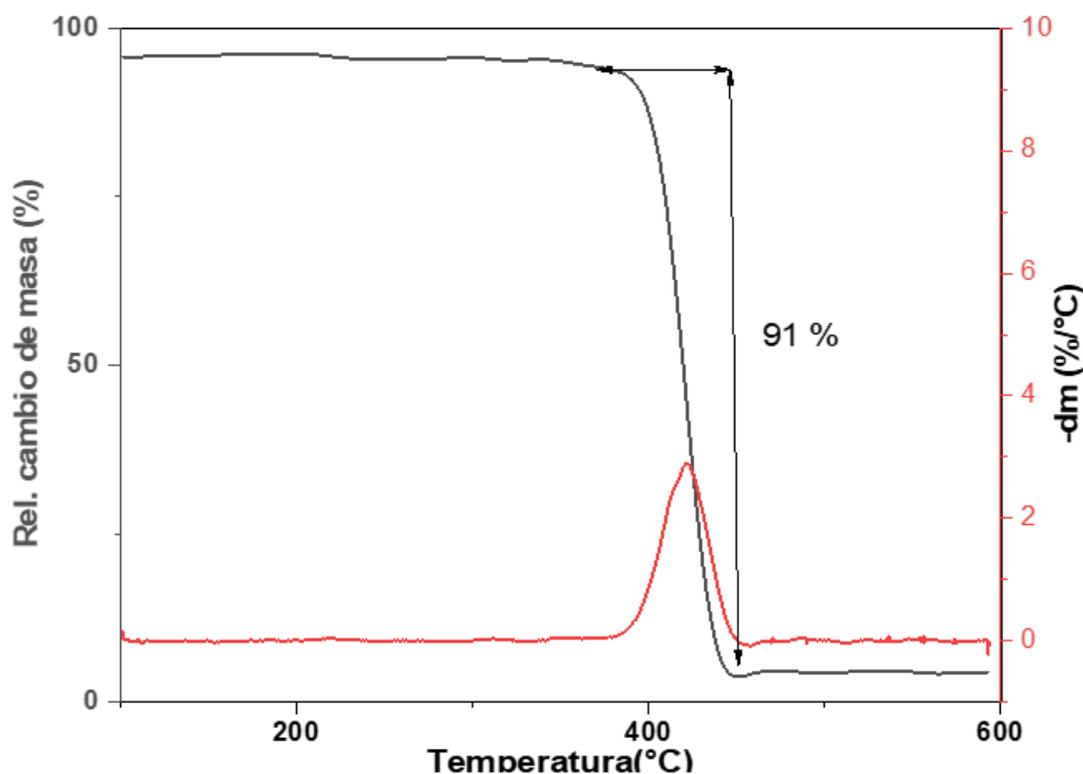


Figura 21. TGA del SAN.

Atmósfera de  $N_2$  con rango de temperatura de 30 a 600 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es un parámetro crucial en la ciencia de los polímeros, ya que generalmente está relacionada con límites de condición de utilización de los materiales y, por lo tanto, determina si el material es adecuado para la aplicación deseada. El análisis DSC (Figura 22) se realizó para determinar las  $T_g$  de los sistemas poliméricos sintetizados. Tanto el PS como el PAN presentan valores altos de  $T_g$  debido a la rigidez de sus cadenas. En el

caso del PAN, esto es acrecido por las interacciones dipolares entre los grupos nitrilo, mientras que en el PS se atribuye únicamente a la presencia del anillo aromático, cuya estructura voluminosa dificulta el movimiento de las cadenas. Furushima et. al. [67] han informado que el PS por sí solo tiene una  $T_g$  de 100 °C, mientras que para el PAN se reportan valores de 110 °C.

Como se puede observar, la  $T_g$  obtenida para el copolímero SAN es de 113.58 °C, un valor que se aproxima bastante al reportado por Silva et. al. [65], Ecuiazabal et. al. [13], Tiganis et. al. [68], [69] quienes reportaron una  $T_g$  de 112, 110 y 113 °C, respectivamente, para copolímeros de estireno y acrilonitrilo.

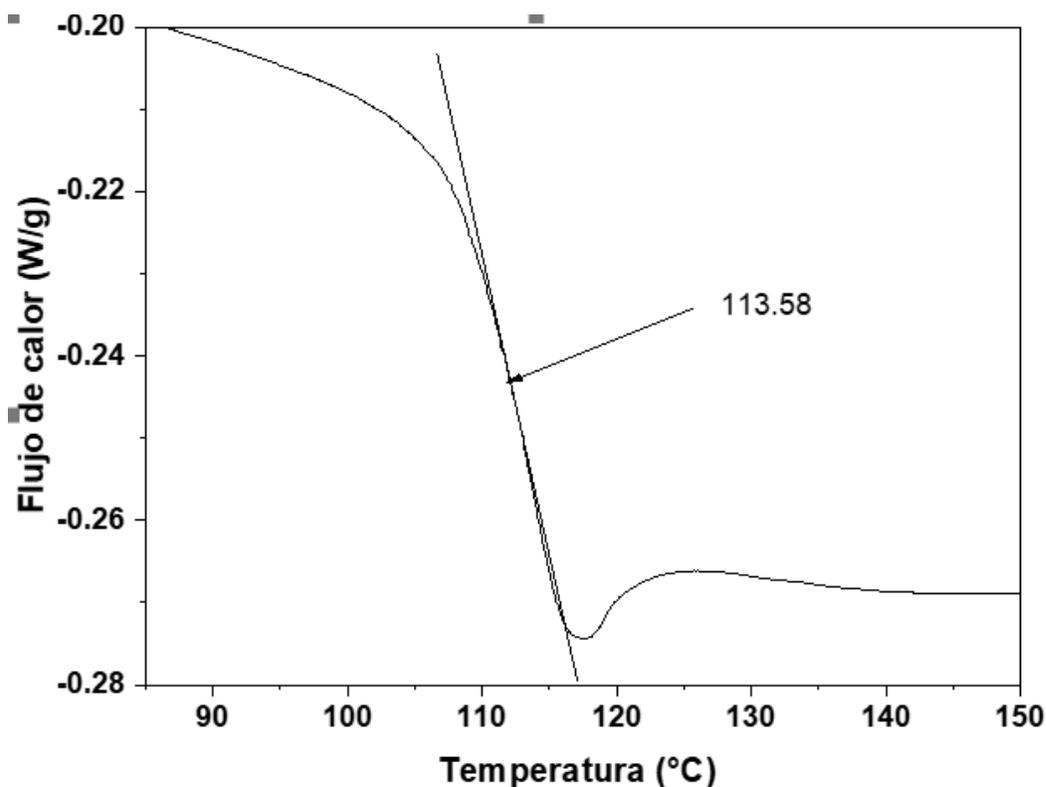
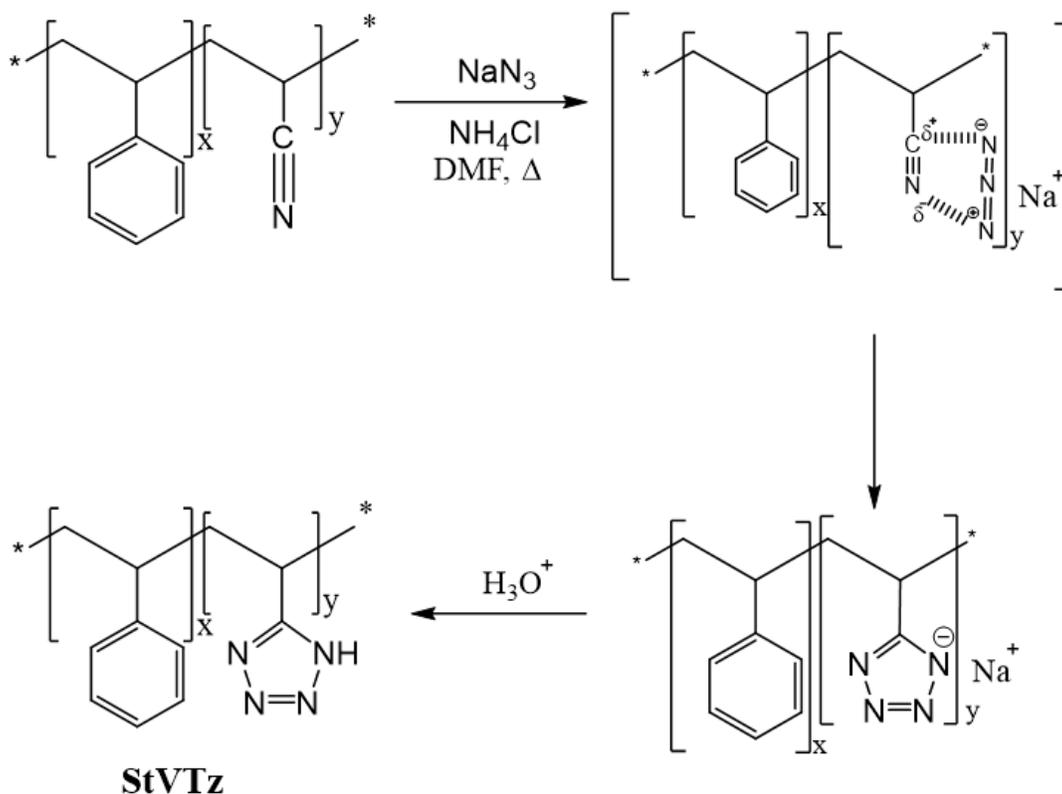


Figura 22. DSC del SAN.

Atmósfera de N<sub>2</sub> con rango de temperatura de 0 a 200 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## 6.2 ESTIRENO VINIL TETRAZOL (StVTz)

Los copolímeros de SAN se convirtieron en StVTz mediante la cicloadición dipolar 1,3 de Huisgen con azida de sodio. La cicloadición de Huisgen, una reacción térmica que tradicionalmente involucra un estado de transición cíclico ha sido adaptada para la síntesis de 5-sustituídos 1H-tetrazoles a partir de azidas y nitrilos [70]. Esta metodología se ha expandido utilizando diversos catalizadores y derivados. En el contexto de copolímeros, el estireno-acrilonitrilo (SAN) ofrece grupos vinílicos reactivos que, tras la adición nucleofílica de azida generada in situ a partir de azida de sodio y cloruro de amonio en DMF, permiten la posterior cicloadición de Huisgen. La formación del anillo de tetrazol se ve favorecida por condiciones de agitación mecánica y calentamiento moderado. El DMF, como disolvente polar aprótico, facilita la reacción al estabilizar las especies intermedias. La Figura 23 muestra el mecanismo de reacción para la obtención del copolímero StVTz.



**Figura 23.** Mecanismo de reacción para la obtención del copolímero StVTz.

En la Figura 24 se presenta el espectro de FTIR del StVTz. Los estiramientos de los  $C_{sp^3}-H$  se observaron en 2924, 2856, 1547, 1492 y 1450  $cm^{-1}$ . Para el sistema aromático, los estiramientos de los  $C_{sp^2}-H$  se observan en 3085, 3061 y 3025  $cm^{-1}$ . El ensanchamiento de las señales entre 2600 y 3500  $cm^{-1}$  es perteneciente a la vibración de estiramiento de N-H del anillo de tetrazol, comportamiento característico de un grupo ácido. Esta banda ancha confirmó la red de enlaces de hidrógeno y la aparición de la banda del enlace C=N aproximadamente en 1650  $cm^{-1}$  confirma la formación del heterociclo tetrazol, tal como lo refieren Da Silva et. al. [71], Sinirlioglu et al. [72], Baumann et al. [3]. La formación del anillo de tetrazol también se caracteriza por la desaparición de la banda del grupo nitrilo en 2237  $cm^{-1}$  [71]. El pico a 1245  $cm^{-1}$  se debe al estiramiento del anillo N-N. Los picos a 700-1160  $cm^{-1}$  corresponden a bandas de estiramiento C-H [72].

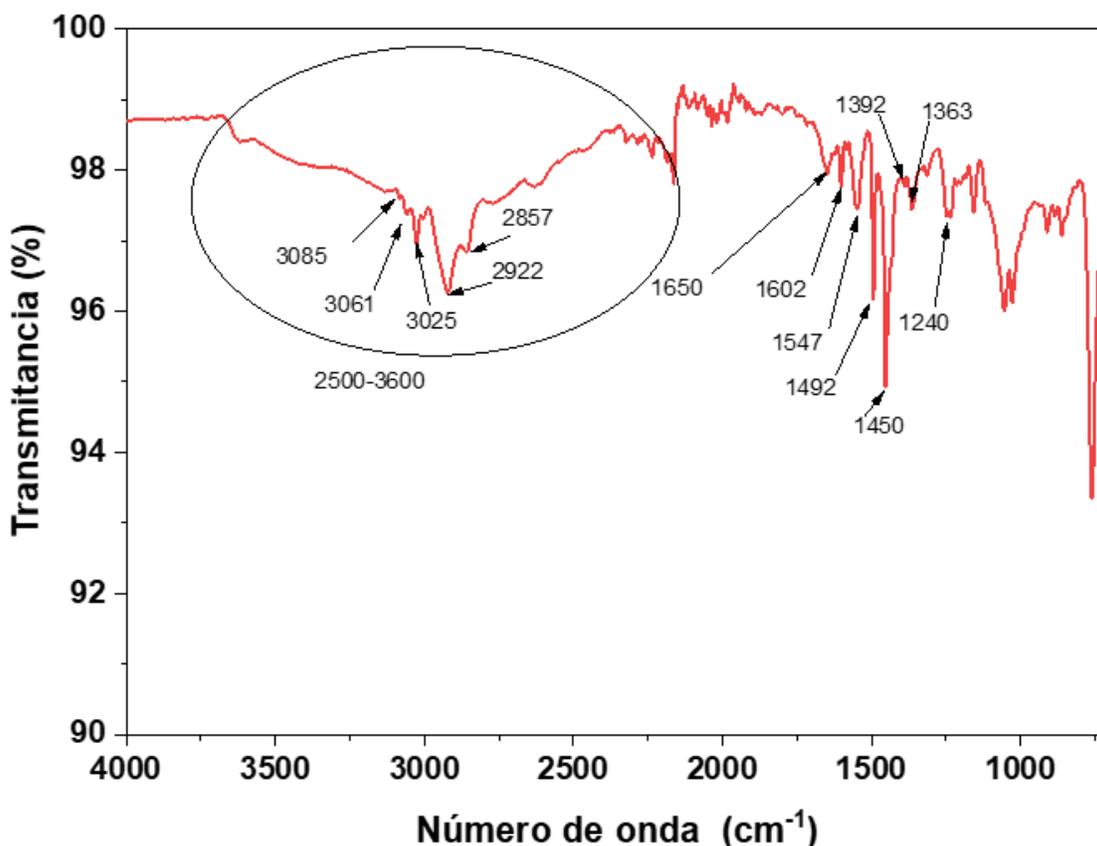
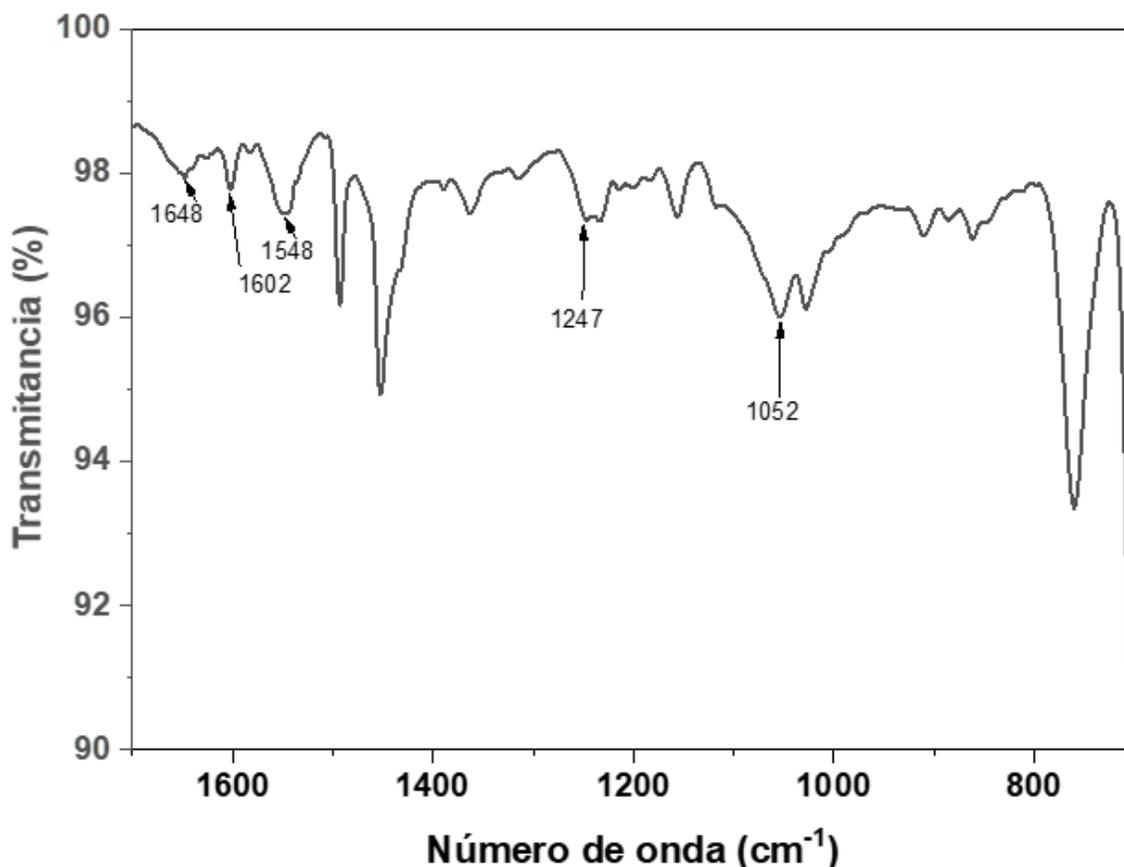


Figura 24. FTIR del StVTz.

En la Figura 25, se presenta un acercamiento de la región de 1700 a 700  $\text{cm}^{-1}$  para el mismo espectro, con el fin de apreciar mejor las bandas características del grupo tetrazol. Las señales observadas en 1650 y 1550  $\text{cm}^{-1}$  se deben al estiramiento de los enlaces C=C y C=N, mientras que las señales en 1247 y 1052  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a los estiramientos de los enlaces C-N y N-N, respectivamente de acuerdo con Wang et. al. [60]. Estos resultados espectroscópicos obtenidos confirman la formación del copolímero StVTz.



**Figura 25.** FTIR del StVTz zona 1700-700  $\text{cm}^{-1}$ .

El análisis del espectro  $^1\text{H}$  NMR permite distinguir los diferentes tipos de protones presentes en la estructura del copolímero StVTz (Figura 26). Los protones del anillo aromático (**c**, **d** y **e**) se ubican entre 7.1 y 6.6 ppm. Por otro lado, los protones de los grupos metilenos y metinos ( $\text{CH}_2$ ) de la cadena polimérica se encuentran entre 2.5 y 1.6 ppm (**a** y **b**). Además, se observa una señal adicional en el espectro a 7.94 ppm. Esta señal, según Li et. al. [60], se atribuye al protón N-H (**d**), que está unido al átomo de nitrógeno del anillo de tetrazol.

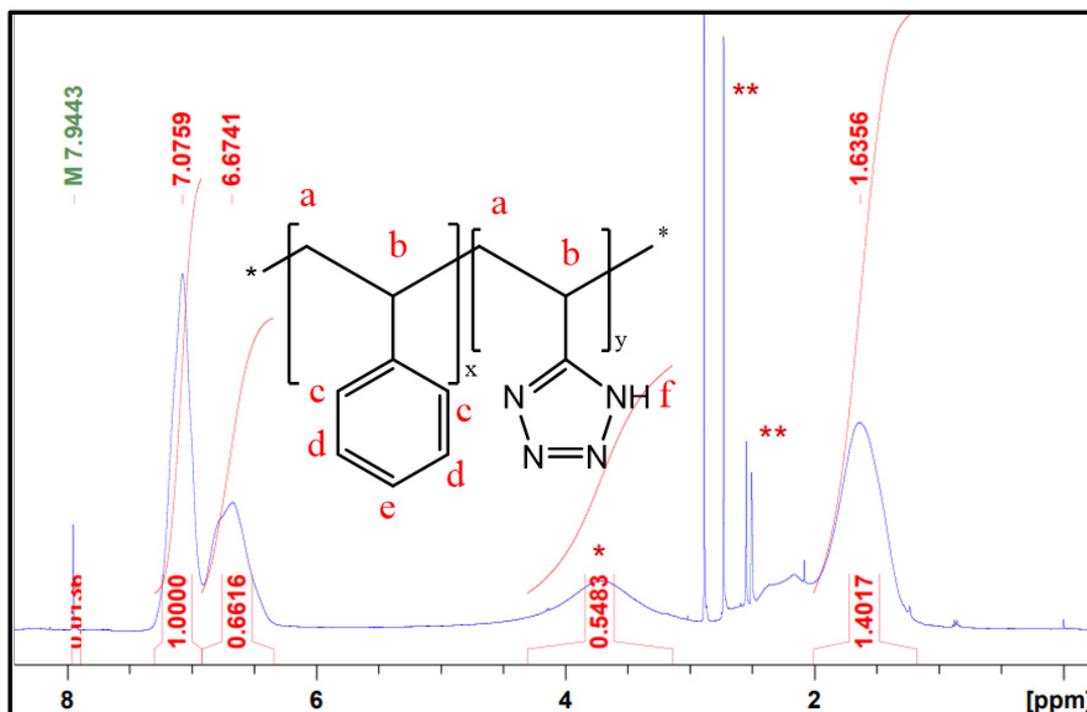


Figura 26.  $^1\text{H}$  NMR del StVTz.

\* $\text{H}_2\text{O}$  \*\* $\text{DMSO-d}_6$

La Figura 27 muestra el espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del copolímero StVTz, donde se identifican las señales características de los átomos de carbono del anillo aromático (**a**, **b**, **c**, **d**, **e** y **f**) en la región de 142 a 127 ppm. Además, se observa una nueva señal en 159 ppm, correspondiente al átomo de carbono cuaternario de hibridación  $\text{sp}^2$  del grupo tetrazol, según Begtrup et al. [73], Levchik et al. [74]. El espectro de  $^{13}\text{C}$  en sólidos, presentado en la Figura 28, confirma la presencia de estos picos en ausencia de disolventes. Sin embargo, se observa un ensanchamiento de las señales debido a la naturaleza de la técnica de espectroscopia  $^{13}\text{C}$  en sólidos.

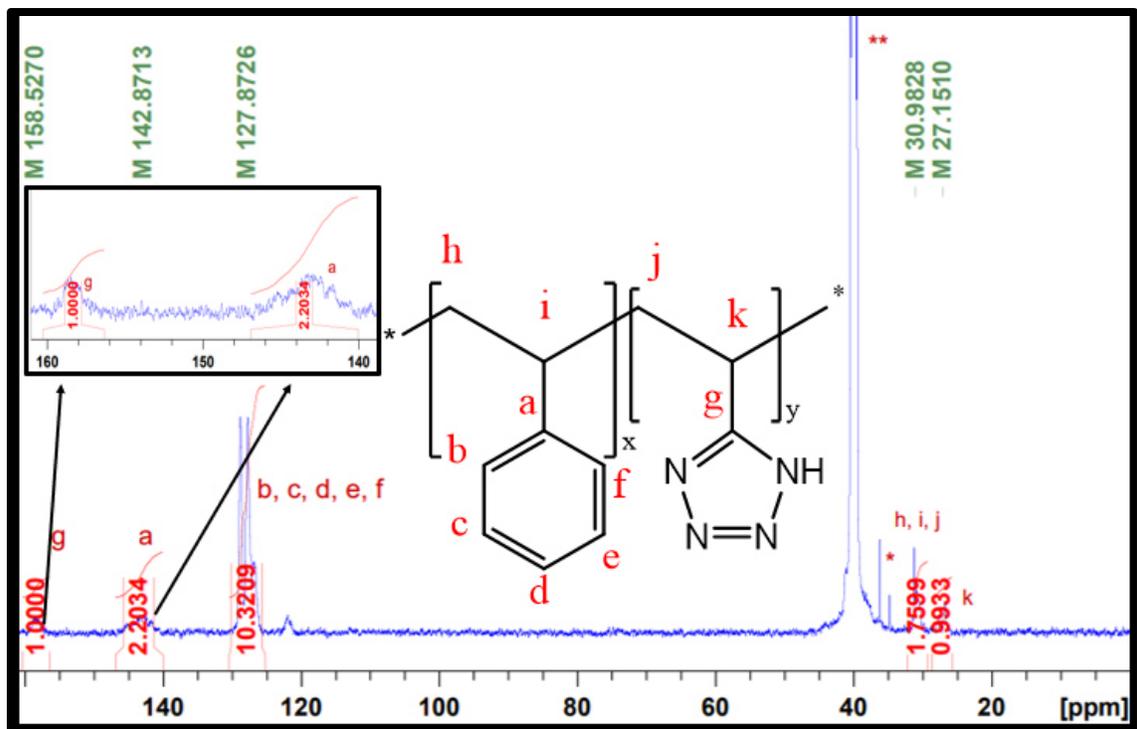


Figura 27. Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR del StVTz.

\*DMSO- $d_6$

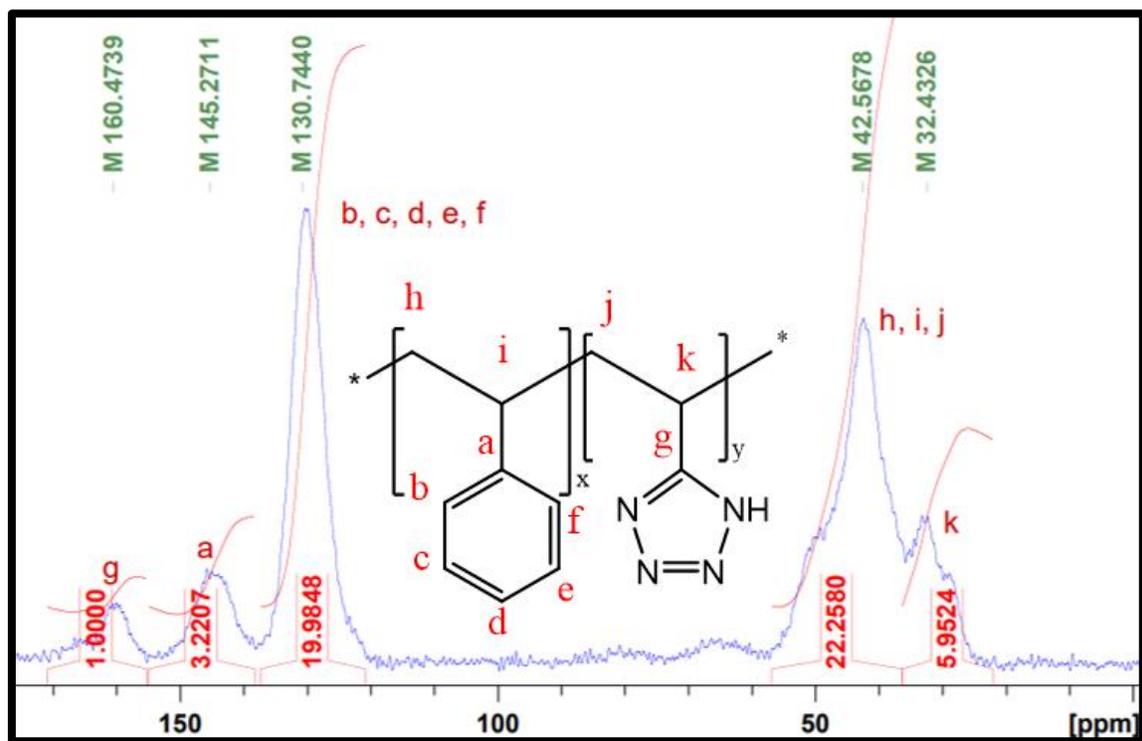


Figura 28. Resonancia de sólidos de  $^{13}\text{C}$  del StVTz.

Los resultados de  $^1\text{H}$  NMR y  $^{13}\text{C}$  NMR también confirman la formación del copolímero StVTz. Con las integraciones de los 2 picos, se observa que el carbono correspondiente al anillo de tetrazol integra para 1.0000, mientras que el carbono terciario del estireno integra para 2.2034. Esta relación permite determinar la composición del copolímero formado (Tabla 6). Se observa que la composición del copolímero obtenido es menor al esperado. Sin embargo, eso puede ser atribuido a que los heterociclos del tetrazol pueden encontrarse traslapados con los anillos aromáticos del estireno.

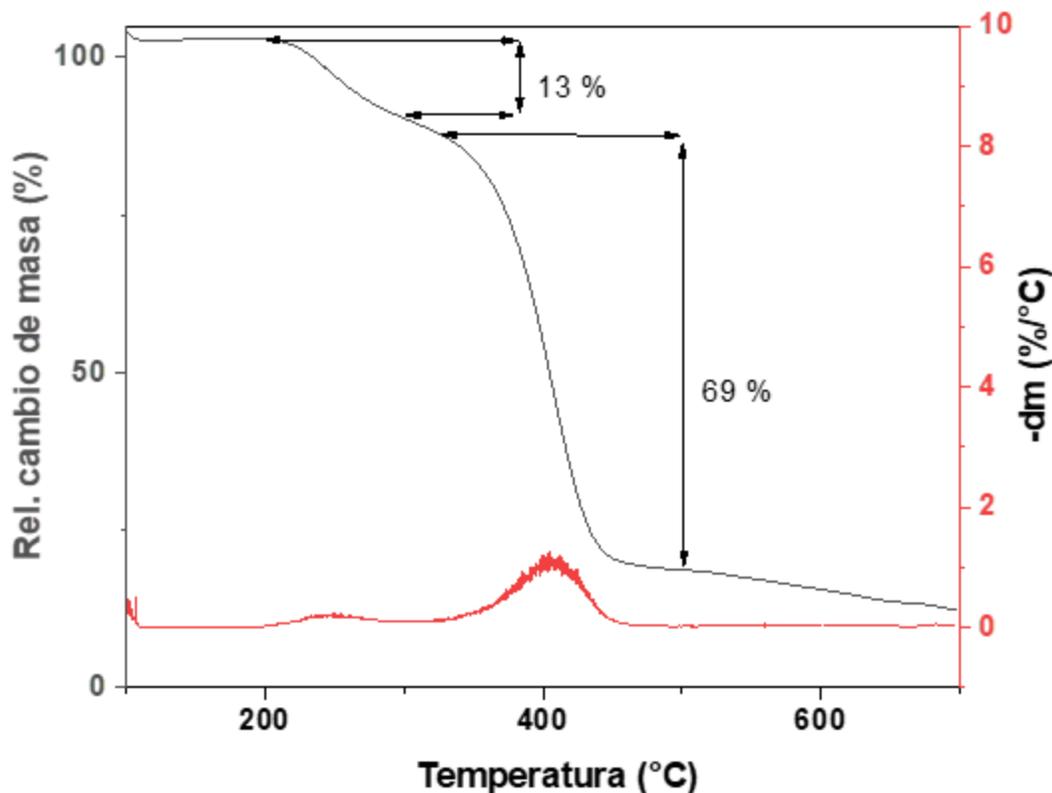
**Tabla 6. Composición obtenida para el copolímero StVTz.**

Copolímero	Composición inicial	Composición obtenida
StVTz	70 (VTz): 30 (St)	29.52 (VTz): 70.48 (St)

Debido a la dificultad de solubilización en THF no fue posible la obtención del peso molecular del StVTz por GPC. Sin embargo, considerando que la reacción es una secuencia de reacción utilizando el SAN, se espera que el peso molecular se encuentre ligeramente mayor al obtenido para el SAN. La dificultad de solubilizar el StVTz puede ser atribuida a la presencia de enlaces N-H que pueden producir fuertes enlaces de hidrógeno con otros heterociclos, aumentando el tamaño de la molécula, restringiendo la solubilidad [61].

Se llevó a cabo el análisis TGA del sistema StVTz (Figura 29) para determinar cómo el cambio de grupo funcional afecta la estabilidad térmica. Huang et. al. [75] informaron que el poliviniltetrazol (PVTz) experimenta una pérdida de masa extremadamente rápida a una temperatura de descomposición ( $T_d$ ) de aproximadamente 262 °C. Con el análisis de TGA se obtuvieron los intervalos de temperaturas asociadas a las pérdidas de masa. El proceso de descomposición térmica del material analizado ocurre en tres etapas, lo cual se asemeja a lo encontrado por Da Silva et al. [71], Sinirlioglu et al. [72] y Levchik et al. [74].

Se observa que, con el calentamiento, la etapa inicial de pérdida de masa ocurre a temperaturas inferiores a 200 °C, que se debe principalmente a la eliminación de disolvente (agua y/o DMF). La segunda etapa de pérdida de masa ocurre en el rango de temperatura entre 200 y 300°C, desencadenando la descomposición del tetrazol, liberando nitrógeno. Esta ruptura del heterociclo conduce a la tercera etapa de degradación que ocurre a temperaturas superiores a 300°C. En esta condición se tiene la degradación de la cadena polimérica.



**Figura 29.** TGA del StVTz.

Atmósfera de N<sub>2</sub> con rango de temperatura de 30 a 700 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La pérdida de masa observada durante la descomposición del heterociclo de tetrazol no solo refleja la desintegración de este componente, sino que también se puede utilizar para cuantificar la concentración del heterociclo en el copolímero. De acuerdo con lo descrito por Da Silva et al. [71], la concentración de tetrazol obtenida es de 46 %, por lo que la concentración del estireno es de 54 %.

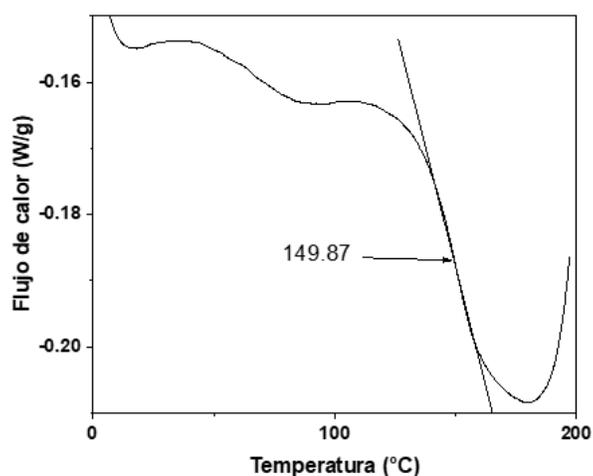
La diferencia en las temperaturas a las que los copolímeros comienzan a descomponerse puede estar relacionada con los pesos moleculares de estos materiales, según Melo López et. al. [76]. Por lo tanto, un copolímero con mayor peso molecular será más estable térmicamente. En la Tabla 7 se muestran las composiciones obtenidas para los copolímeros de StVTz.

**Tabla 7. Composición obtenida para el copolímero StVTz.**

Copolímero	Composición inicial	Composición obtenida
StVTz	70 (VTz):30 (St)	46 (VTz):54 (St)

Como se puede observar en la Tabla 7, las composiciones obtenidas para los copolímeros fueron de 46 (VTz):54 (St), se trata de valores bastante diferentes a los predichos en base a la estequiometría utilizada. Sin embargo, son significativamente superiores a la relación descrita en la literatura [55], [56], [57].

A continuación, se llevó a cabo el análisis DSC del sistema StVTz para evaluar el efecto de la modificación del grupo nitrilo a tetrazol sobre la  $T_g$ . En la Figura 30 se presenta el termograma DSC del copolímero StVTz. Se han reportado valores de  $T_g$  para el PVTz (polivinil tetrazol) en el rango de aproximadamente 100 a 150 °C, dependiendo del peso molecular y del contenido de tetrazol en el polímero [59]. Para medir las propiedades térmicas, se utilizó DSC arrojando una  $T_g$  de 149.87 °C, lo cual se encuentra dentro de los valores reportados para copolímeros con triazoles y tetrazoles [60]. Estos resultados son consistentes con los reportados por Da Silva [61], quien observó valores de  $T_g$  en el rango de 100 a 150 °C en copolímeros de estireno y viniltetrazol con diversas composiciones. Es destacable que se observó un incremento en el valor de  $T_g$  para el copolímero StVTz en comparación con el copolímero SAN, lo que sugiere que el valor de  $T_g$  aumenta con la presencia del grupo tetrazol en el copolímero. Por lo tanto, al incrementar la cantidad de grupos tetrazol, también se incrementa la disponibilidad de grupos N-H para la formación de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, lo que restringe la movilidad de las cadenas poliméricas y resulta en un aumento en el valor de  $T_g$  [61]. Valores bajos de  $T_g$  pueden ser beneficiosos para los copolímeros, ya que proporcionan propiedades de procesabilidad y flexibilidad a los compuestos.



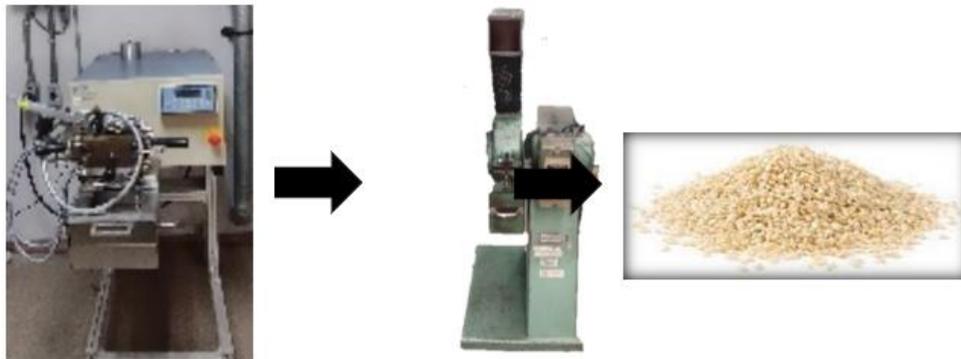
**Figura 30.** DSC del StVTz.

Atmósfera de N<sub>2</sub> con rango de temperatura de 0 a 200 °C y velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

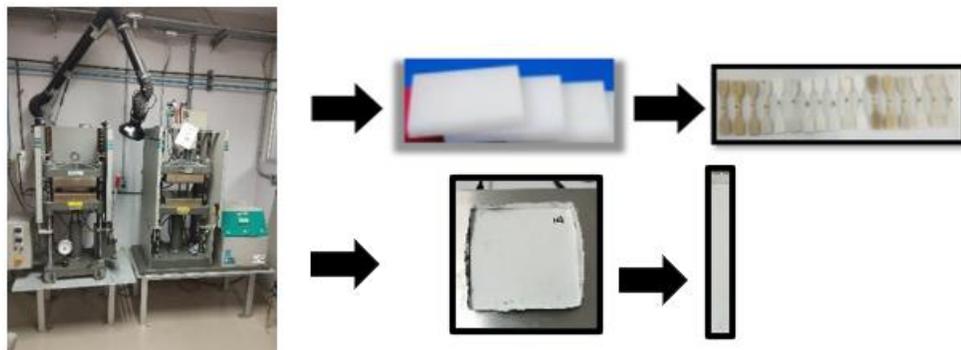
### 6.3 PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS

En la Figura 31 se muestra la secuencia del proceso utilizado para la preparación de los compuestos. En una primera etapa se prepararon las diferentes composiciones (16 composiciones) y después el material fue pelletizado.

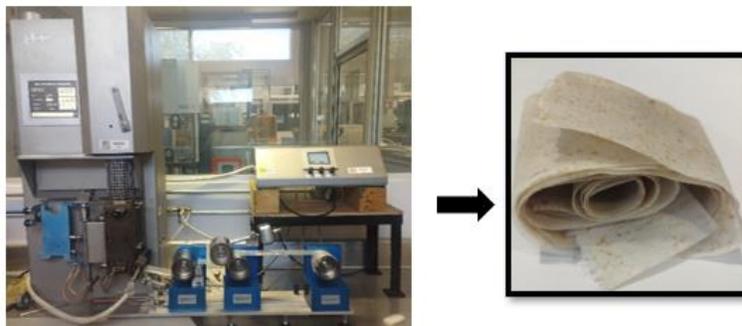
En la Figura 32 se muestra el proceso por termoformado utilizado para la preparación de las placas. De estas placas se produjeron probetas tipo 4. En la Figura 33 se muestra el esquema para la obtención de la película por extrusión utilizando un equipo Xplore MC 15 HT.



**Figura 31.** Proceso para la obtención de los pelles de los compuestos.



**Figura 32.** Proceso para la obtención de placas por termoformado.



**Figura 33.** Proceso para la obtención de las películas.

## 6.4 FTIR DE LOS COMPUESTOS

Los espectros FTIR de los compuestos preparados se ilustran en la Figura 34. La espectroscopía infrarroja proporciona información valiosa sobre los enlaces químicos presentes en la muestra. Al analizar la posición y las intensidades relativas de las bandas de absorción, podemos obtener información sobre la interacción entre los componentes de los compuestos. Es importante destacar que los espectros infrarrojos de las mezclas se alinean con una superposición de los espectros de los componentes individuales, sin desplazamientos de bandas. Esta observación respalda el hecho de que la mezcla carece de una interacción química significativa, confirmando cierto nivel de inmiscibilidad, como lo señalaron Morais et al. [77].

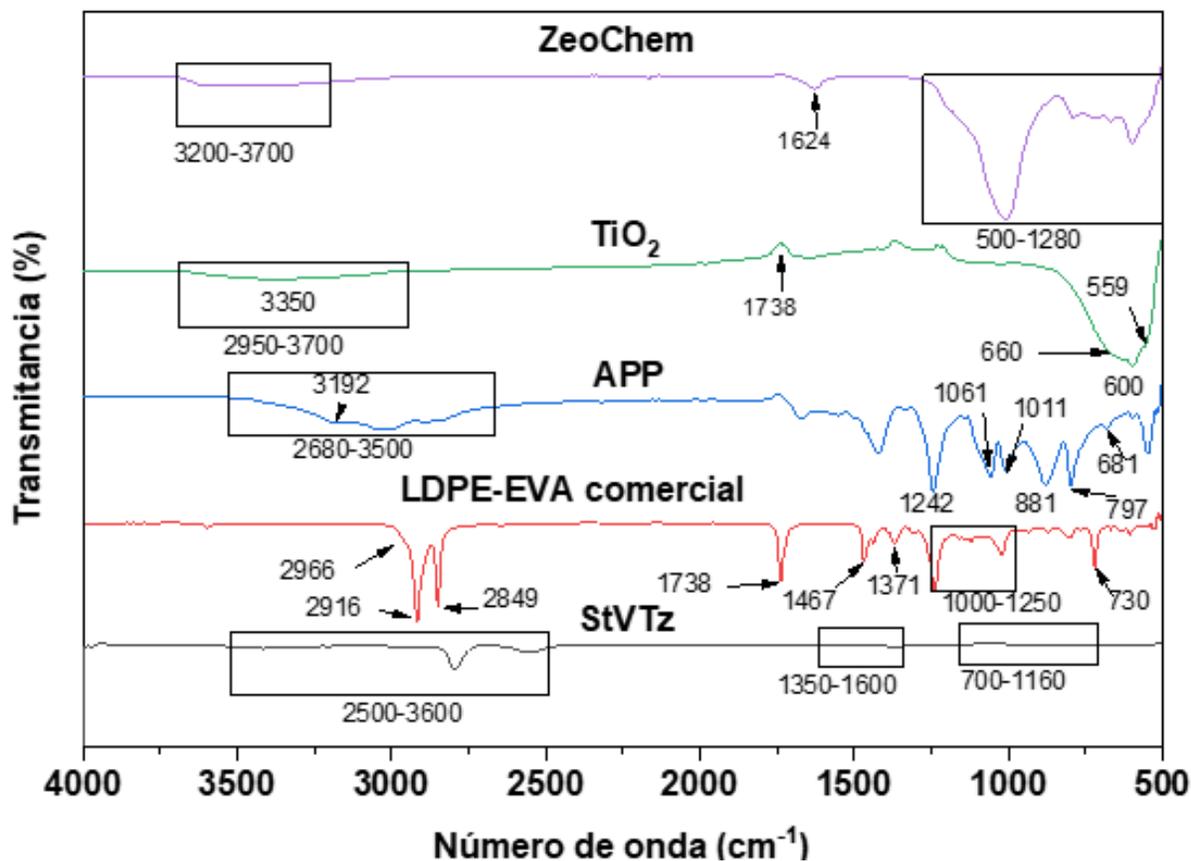
El espectro FTIR de la mezcla LDPE/EVA comercial reveló dos picos intensos en 2849, 2916 y 2966  $\text{cm}^{-1}$ , que se asignan a la vibración asimétrica y simétrica de estiramiento  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  de los grupos etileno. Los picos observados en 1467  $\text{cm}^{-1}$  y 1371  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la deformación angular de los enlaces  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ . Los picos en 1738  $\text{cm}^{-1}$  y 1000–1250  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la vibración de estiramiento de los enlaces  $\text{C=O}$  y  $\text{C-O}$ , respectivamente, del segmento EVA. El pico en 723  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la deformación angular fuera del plano del enlace  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ , de acuerdo con Bekhit et al. [78].

El espectro FTIR del APP sin tratamiento se registra en la Figura 34. El APP presenta tres picos específicos en  $\sim 797$ , 681 y 597  $\text{cm}^{-1}$ . Estos picos corresponden a los estiramientos de  $\text{O=P-O}$ , de  $\text{P-OH}$  y de  $\text{O-P-O}$ , respectivamente. Por otro lado, otros picos en 3192  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración  $\text{N-H}$  y otro en 1242  $\text{cm}^{-1}$  debido a la vibración de  $\text{P=O}$  de acuerdo con Sherief et al. [79]. Los picos típicos del APP incluyen también el de 1061  $\text{cm}^{-1}$  (vibración asimétrica de  $\text{P-O}$ ), 1011  $\text{cm}^{-1}$  (vibración simétrica de  $\text{PO}_2$ ), 881  $\text{cm}^{-1}$  (vibración asimétrica de estiramiento de  $\text{P-O}$ ) y 800  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{P-O-P}$ ) según Jiang et al. [80].

En la Figura 34 el espectro FTIR de tetrazol se muestra en una ampliación menor (solo con fines ilustrativos); para mayor detalle de las bandas consultar la Figura 24 correspondiente. En la Figura 34 el espectro FTIR del  $\text{TiO}_2$  muestra tres modos vibracionales que se atribuyen al  $\text{TiO}_2$ :  $\nu\text{O-H}$  en 3350  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta\text{O-H}$  en 1738  $\text{cm}^{-1}$  y  $\nu\text{Ti-O}$  en 600  $\text{cm}^{-1}$  como un estiramiento amplio, según Ghann et al. [81].

La presencia de la estructura de zeolita se puede confirmar mediante espectros de FTIR. De acuerdo con lo reportado por Król et al. [82]. Estos espectros se pueden dividir en grupos de bandas asociadas con: la presencia de grupos  $\text{OH}$  y agua estructural en la región de 3700-3200  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup> así como en  $1624\text{ cm}^{-1}$ . Existen vibraciones de enlaces internos SiO(Si) y SiO(Al) que ocurren en tetraedros o puentes de oxígeno de aluminio y silicio en la región de  $1200\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 34.** FTIR del LDPE/EVA comercial, StVTz, APP, TiO<sub>2</sub> y ZeoChem.

Intervalo de  $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ .

La Figura 35 muestra los espectros FTIR de cada uno de los compuestos preparados (sin tratamiento), donde se observa que no se presentan cambios significativos en las señales con respecto a la matriz (LDPE/EVA comercial) más allá de un ensanchamiento o un ligero desplazamiento de las señales, lo cual es de esperarse [62], [63].

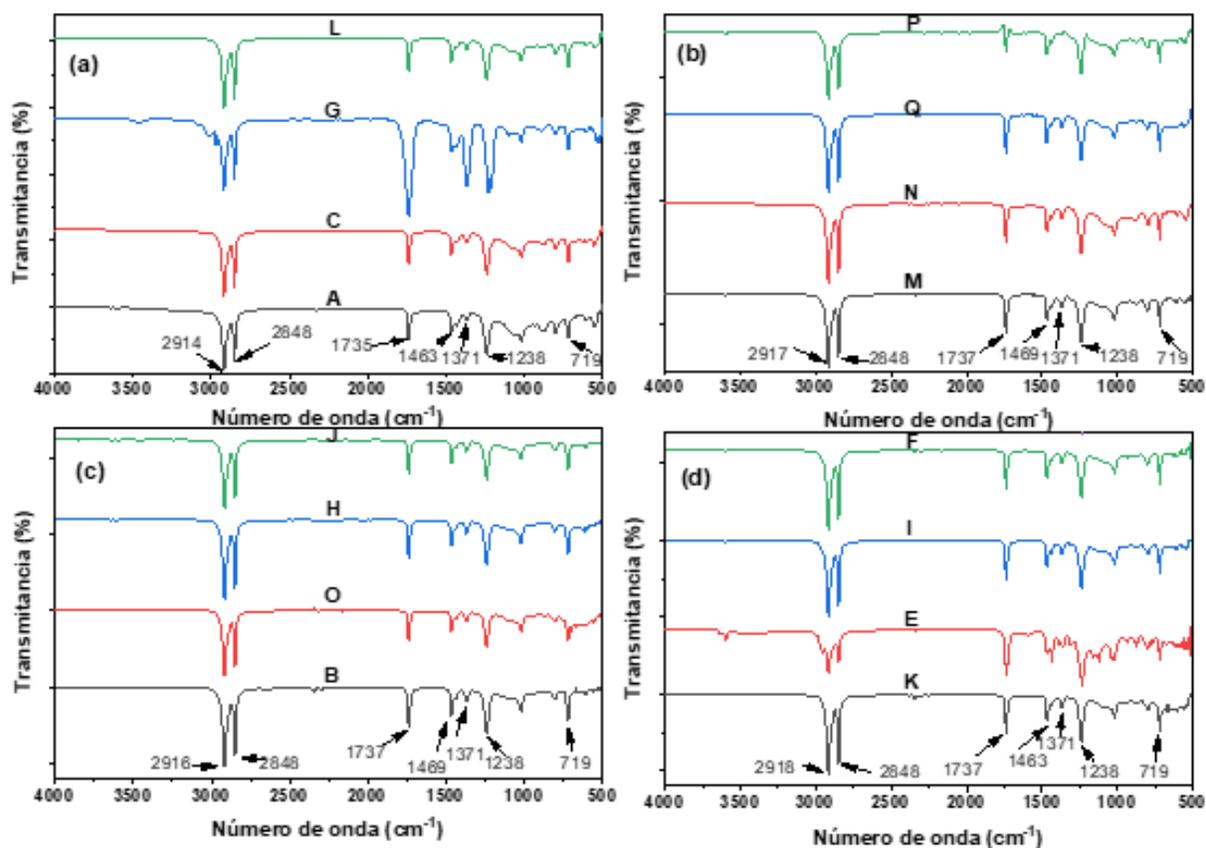


Figura 35. FTIR de los compuestos LDPE/EVA sin tratamiento.

Intervalo de 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ .

Donde:

L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); G= LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %); C= LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %); A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %).  
P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (0.5 %); Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (1.5 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (2.5 %); M= LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %).  
J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (0.5 %); H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (1.5 %); O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (2.5 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %).  
F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); I= LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %),  $\text{TiO}_2$  (0.5 %); E= LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %),  $\text{TiO}_2$  (1.5 %); K= LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %),  $\text{TiO}_2$  (2.5 %).

## 6.5 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE LOS COMPUESTOS

### 6.5.1 Análisis termogravimétrico de los compuestos (TGA)

Se realizó un estudio para determinar la estabilidad térmica de los compuestos preparados mediante TGA. Los termogramas fueron obtenidos en atmósfera oxidativa para obtener la información que más se aproxime a la condición de uso del material (Figura 36).

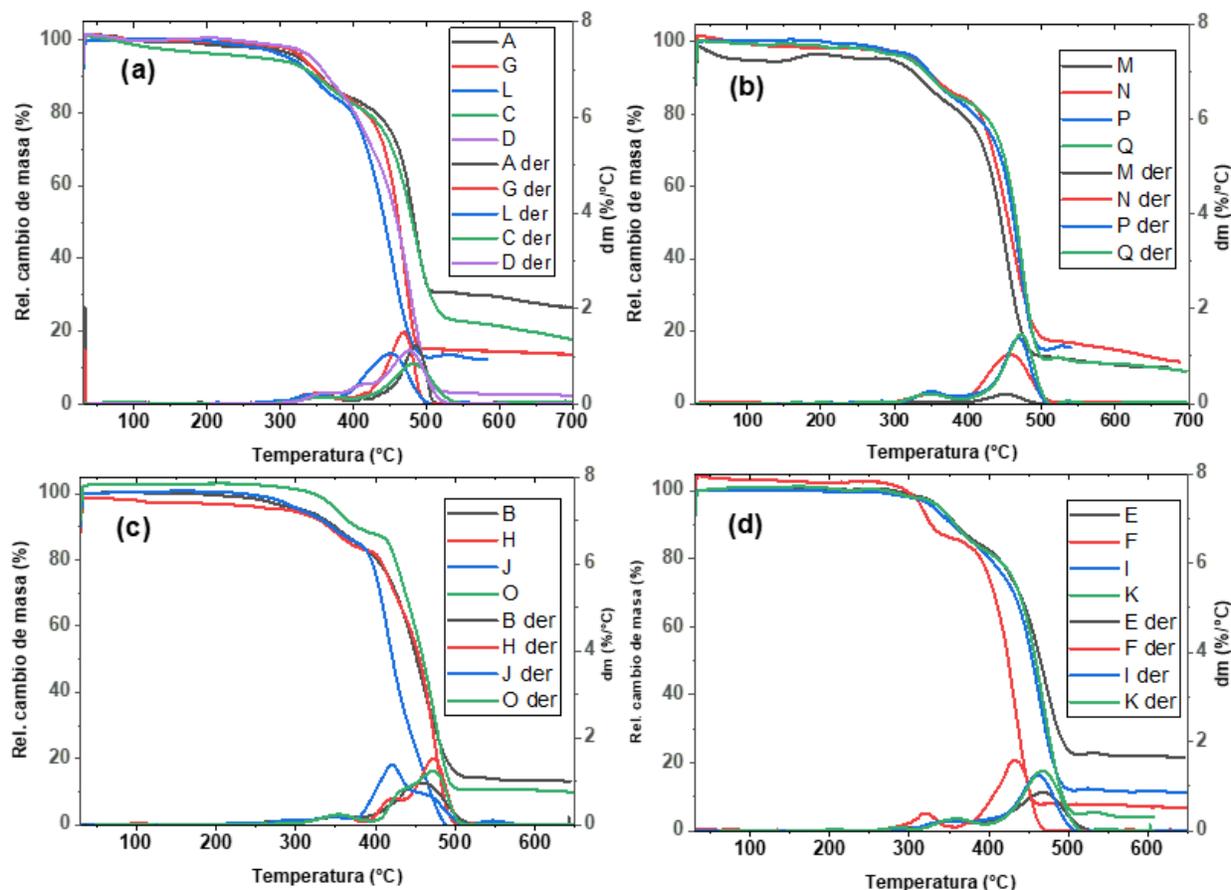


Figura 36. Termogramas de TGA y DTG de los compuestos sin tratamiento.

Donde:

D= LDPE/EVA; L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); G= LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %); C= LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %); A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); M= LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %); J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); I= LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); E= LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); K= LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

En la Figura 36a se observa que la mezcla pura LDPE/EVA presenta pérdida de masa en 3 etapas. La primera pérdida de masa a temperaturas inferiores a 100 °C se atribuye a la desorción de la humedad presente en las muestras. La segunda pérdida de masa (240-380 °C) se atribuye a la desacetilación del grupo acetato de vinilo del EVA con la eliminación de ácido acético y la formación de dobles enlaces. La tercera pérdida de masa, a partir de los 450 °C, corresponde a la degradación de la cadena principal de los polímeros LDPE y EVA. Lo anterior se encuentra de acuerdo con lo reportado por Bekhit et al. [78]. Para el copolímero de tetrazol ocurren principalmente dos etapas de pérdida de masa, la primera de 200-300°C y la segunda de 300-450°C; resultados similares fueron publicados por Levchik et al. [74].

El proceso de formación del material intumesciente implica una serie de reacciones químicas complejas que se pueden dividir en cuatro etapas principales, las cuales son consistentes con lo encontrado en los termogramas de los compuestos, así como con lo publicado por Coimbra et al. [85].

Para nuestro sistema, la primera etapa de degradación corresponde a la degradación del tetrazol (200 °C) liberando nitrógeno, que provoca el hinchamiento de la capa carbonosa y da inicio al entrecruzamiento del material. Posteriormente, el APP se degrada, formando especies ácidas como el ácido polifosfórico y sus productos de degradación. Este actúa como agente deshidratante, produciendo éster fosfato. Esta reacción exotérmica ocurre a temperaturas inferiores a 280 °C y sienta las bases para la posterior formación de la capa carbonosa.

A medida que la temperatura supera los 420 °C, el material intumesciente se descompone y pierde su carácter espumoso. Simultáneamente, la conductividad térmica de la capa disminuye, mejorando el aislamiento térmico del sustrato subyacente.

En el rango de temperatura entre 380 y 600 °C, se observa una fuerte vaporización del material restante, lo que se atribuye a la degradación de las especies fosfo-carbonáceas y a la posterior sublimación del óxido de fósforo. Esta etapa final de descomposición se observa similarmente en el TGA del APP puro, confirmando la descomposición final del APP remanente y sus productos de degradación.

Como se puede observar en la Figura 36, los termogramas de cada una de las muestras presentan solamente un ligero desplazamiento hacia temperaturas superiores a las de los valores de las temperaturas de descomposición de la resina, siendo esto un indicador de la estabilidad térmica de los compuestos.

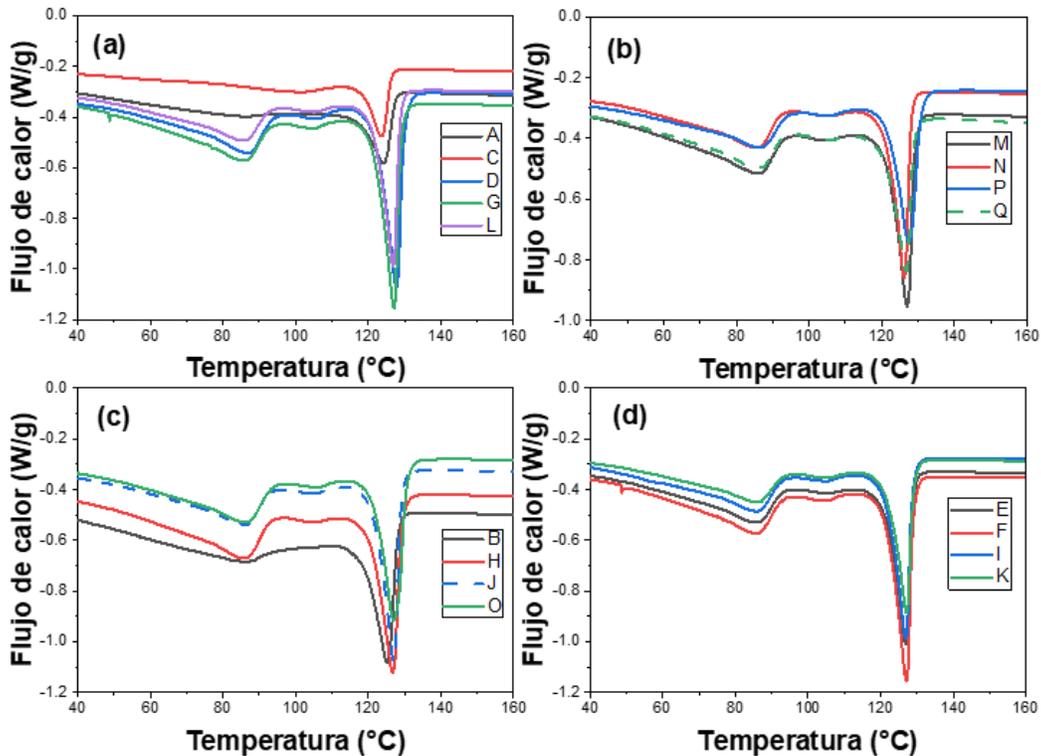
El porcentaje del residuo de los compuestos va de 0 a 29.6563 % en función de la composición, predominando valores de 10 % o menores como se muestra en la Tabla 8.

**Tabla 8. Residuos de los compuestos.**

Identificación	Composición	Residuo de masa (%)
D	LDPE/EVA	2.0629
G	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	13.1759
C	LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	15.2127
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	26.4831
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	12.4756
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	5.8208
I	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	10.7363
E	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	29.6563
K	LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	4.1142
B	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	13.1215
J	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	0.0000
H	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	0.0000
O	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	9.1571
M	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	9.9495
P	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	15.4882
Q	LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	6.2945
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	11.3721

### 6.5.2 *Análisis de calorimetría diferencia de barrido de los compuestos (DSC)*

En la Figura 37 se muestran las curvas DSC obtenidas para los compuestos preparados. Se observa que estas composiciones exhiben dos transiciones térmicas bien definidas. La primera transición a menor temperatura ( $T_{m1}$ ) es atribuida a la pérdida de cristalinidad del EVA. La segunda transición, observada a mayor temperatura ( $T_{m2}$ ), es atribuida a la pérdida de cristalinidad del LDPE.



**Figura 37.** Termogramas de DSC de los compuestos sin tratamiento.

2 calentamientos de 0 a 160 °C con una velocidad de 10 °C/min en atmósfera de N<sub>2</sub>.

Donde:

D= LDPE/EVA; L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); G= LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %); C= LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %); A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); M= LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %); J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); I= LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); E= LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); K= LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

De acuerdo con la Figura 37 (a), el LDPE-EVA presenta la temperatura de fusión más baja entre los materiales evaluados, al mismo tiempo que exhibe un pico de fusión de menor magnitud. Zhou et. al. [64] mencionan que este comportamiento se asocia a su menor grado de cristalinidad, que representa la proporción de regiones ordenadas dentro de la estructura molecular del polímero. La cristalinidad ( $X_c$ ) del LDPE se puede cuantificar mediante la siguiente ecuación.

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100}} \times 100 \quad (Ec. 6)$$

donde:

- $\Delta H_m$ : entalpía absorbida por la muestra durante el proceso de calentamiento.
- $\Delta H_{100}$ : entalpía absorbida por la muestra durante el proceso de cristalización-fusión.

La Tabla 9 presenta los valores de temperatura y entalpías de fusión, así como el porcentaje de cristalinidad ( $T_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $X_c$ ) obtenidas a partir de curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para el segundo calentamiento de las muestras, en un rango de temperatura de 0 a 160 °C en atmósfera de nitrógeno con una rampa de 10 °C/min. Para la obtención del porcentaje de cristalinidad se consideró que, para el polietileno,  $\Delta H_{100}$  tiene un valor de 293 J/g [64]. Empleando software especializado en DSC, se determinó la cristalinidad de los compuestos de LDPE-EVA, cuyos resultados se detallan en la Tabla 9. En dicha tabla, se incluyen los valores obtenidos para una muestra sometida a un tratamiento en cámara de envejecimiento acelerado con radiación UV (340 nm) bajo condiciones de humedad (8 horas en radiación a 80 °C con 4 horas de condensación a 53 °C), siendo O1 (tratamiento de 200 h), O2 (tratamiento de 400 h) y O3 (tratamiento de 600 h). Cabe destacar que la cristalinidad ( $X_c$ ) del EVA ( $X_{c1}$ ) y del LDPE ( $X_{c2}$ ) tienden a aumentar con el incremento de la densidad, como lo confirman diversos estudios experimentales [64].

## **6.6 RETARDANCIA DE FLAMA DE LOS COMPUESTOS**

### ***6.6.1 UL-94 horizontal***

A diferencia de la resina a base de polietileno de baja densidad (LDPE) y el Etileno-Vinil Acetato (EVA), varias de las formulaciones investigadas aprobaron la prueba de quemado horizontal UL94 (HB). En particular, las composiciones con velocidades de quemado menores a 40 mm/min son: C, N, A y L. De esas composiciones, la C y A son las mejores y cuentan con 3 % de ZeoChem, así como 25 % de APP y 5 y 10 % de StVTz respectivamente. La segunda opción es la composición N que posee proporciones iguales de APP, así como del StVTz (10 %) y con 2.5 % de TiO<sub>2</sub>. La composición L presenta mayor porcentaje de APP (20 % respecto) y StVTz (10 %). Sin embargo, al no presentar un mecanismo autoextinguible eficiente y gotear (a pesar de no propagar el fuego), no lograron cumplir con ninguna clasificación en la prueba de quemado vertical UL-94. No obstante, se puede observar que todos los compuestos, en especial los destacados, tienen una mayor resistencia al fuego en comparación con la resina comercial de LDPE/EVA sin aditivos. Los resultados de esa prueba se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 9. Parámetros de cristalización y fusión de los compuestos [64].**

Composición	Muestra	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m1</sub>	ΔH <sub>m2</sub>	X <sub>c1</sub> (%)	X <sub>c2</sub> (%)
				(J/g)	(J/g)		
LDPE/EVA	D	87.28	127.48	14.354	23.4930	4.8989	8.0180
LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	G	85.81	126.67	21.1130	21.9770	7.2058	7.5007
LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	C	99.83	123.93	3.5396	7.3374	1.2081	2.5042
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	A	82.16	124.33	3.8421	11.7240	1.3113	4.0014
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	85.52	126.44	15.3670	18.9410	5.2447	6.4645
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	85.44	126.46	17.9260	23.1810	6.1181	7.9116
LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	I	85.83	126.62	17.5430	21.3960	5.9874	7.3024
LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	E	85.49	126.58	16.7110	19.8200	5.7034	6.7645
LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	K	85.43	126.10	16.4400	20.1810	5.6109	6.8877
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	85.91	125.19	5.9721	21.5180	2.0383	7.3440
LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	J	86.00	126.78	13.4020	17.0300	4.5741	5.8123
LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	H	85.91	126.44	16.4240	20.0330	5.6055	6.8372
LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	O	86.22	126.51	19.1230	25.5160	6.5266	8.7085
	O1	85.30	126.74	15.4190	18.8210	5.2625	6.4235
	O2	89.94	124.94	3.2765	5.7161	1.1183	1.9509
	O3	85.77	125.45	6.4168	9.8549	2.1900	3.3634
LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	M	85.45	126.48	15.9590	18.8370	5.4468	6.4290
LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	P	86.71	127.14	14.0500	17.2130	4.7952	5.8747
LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Q	85.65	126.48	14.4150	15.1710	4.9198	5.1778
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	N	85.91	126.08	14.1420	16.3760	4.8266	5.5891

Donde: 1= 200 h, 2= 400 h, 3-600 h.

**Tabla 10. Resultados de UL-94 horizontal.**

Composición	Placa	Tiempo total promedio (s)	Desviación estándar porcentual	Velocidad de quemado promedio mm/min	Desviación estándar porcentual	Espesor promedio (mm)	Desviación estándar porcentual
LDPE/EVA	D	102.37	7.06	44.10	6.92	1.89	1.52
LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	G	77.13	21.45	60.42	24.13	1.84	3.45
LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	C	254.66	8.71	17.76	8.44	1.73	0.58
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	A	191.50	8.64	23.62	8.63	2.03	6.44
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	120.29	1.96	37.42	1.94	2.03	3.29
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	95.74	8.00	47.20	7.83	1.89	1.61
LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	I	108.27	5.12	41.63	5.11	1.89	0.00
LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	E	93.47	8.08	48.35	8.00	1.94	2.36
LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	K	90.92	7.28	49.66	7.10	1.87	4.49
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	83.52	13.82	54.63	14.85	1.89	0.81
LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	J	81.40	5.34	55.39	5.24	1.76	0.87
LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	H	94.28	3.81	47.78	3.89	1.99	0.29
LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	O	89.32	6.75	50.53	6.67	1.79	1.48
LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	M	107.82	1.85	41.75	1.84	1.97	3.96
LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	P	94.78	6.15	47.60	6.31	1.74	0.33
LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Q	90.76	4.08	49.64	3.98	1.90	0.30
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	N	152.65	14.48	22.11	30.07	15.21	1.73

### 6.6.2 Cono calorimétrico

La tasa de liberación de calor (HRR) y el calor total liberado (THR) son parámetros cruciales para estimar la intensidad de los incendios. Un sistema retardante de llama eficaz se caracteriza por valores bajos de HRR y THR [47].

La Figura 38 y la Tabla 11 detallan el comportamiento a la combustión de las composiciones LDPE-EVA, LDPE-EVA/FR y LDPE-EVA/FR/zeolitas evaluadas en este trabajo. El estudio sobre la inflamabilidad dinámica de las formulaciones químicamente entrecruzadas de LDPE-EVA/APP (polietileno de baja densidad, etileno-vinil acetato y polifosfato de amonio) con diversos aditivos arrojó resultados interesantes. Sobre el comportamiento de la liberación de calor se puede destacar lo siguiente [50]: La incorporación de polifosfato de amonio (APP) modificó significativamente el comportamiento a la combustión de los materiales evaluados. Se observó un aumento en el tiempo hasta la ignición (TTI), seguido de picos agudos en la tasa de liberación de calor (HRR) asociados a la formación de una capa intumescente. Tras la destrucción de esta capa, se presentó un segundo pico de HRR, cuya magnitud y momento de aparición se vieron influenciados por la presencia de EVA.

La Figura 38 muestra las curvas de HRR para los compuestos LDPE-EVA, LDPE-EVA/IFR y LDPE-EVA/IFR/ZeoChem. Se observa que el LDPE/EVA presenta una combustión rápida tras la ignición, con un pico de HRR agudo. Los valores de HRR pico (p-HRR) y THR para el LDPE-EVA son de  $1662.8 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$  y  $80.9 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , respectivamente. En contraste, los compuestos LDPE/IFR y LDPE/IFR/ZeoChem exhiben una reducción notable en sus valores de p-HRR como se detalla en la tabla 6, respectivamente, lo que representa una disminución de alrededor del 59.4% y 59.5%. Adicionalmente, el tiempo de combustión de los compuestos LDPE/IFR y LDPE/IFR/ZeoChem es significativamente mayor que el del LDPE-EVA. Las curvas de HRR para los compuestos LDPE/IFR y LDPE/IFR/ZeoChem presentan dos picos, pero los del compuesto LDPE/IFR/ZeoChem aparecen un poco antes y con valores de HRR más equiparables a los del compuesto LDPE/IFR [47].

Como se ilustra en la Figura 38, tanto el LDPE/IFR como el LDPE/IFR/ZeoChem muestran valores de THR considerablemente más bajos. Esta mejora en el rendimiento ignífugo se atribuye al sistema FR así como a que la incorporación de zeolita en el compuesto LDPE/IFR promueve la resistencia y compacidad de la capa de carbón intumescente, lo que restringe el flujo de calor del calorímetro de cono y obstaculiza la combustión sostenida del material [47].

Se puede observar que el LDPE-EVA comienza su degradación térmica cerca de los 57 segundos y termina cerca de los 170 s. Al ser añadido el APP, se puede notar que el tiempo de inicio de la combustión y la degradación térmica se reduce a 55s, además que el tiempo final de degradación aumenta cerca a los 215s. Esto es positivo en aplicaciones de retardancia a la flama, debido a que la energía se libera en un tiempo mayor [87]. El LDPE-EVA con el copolímero de tetrazol a una concentración del 10% presentaron (al final del proceso de combustión) un comportamiento diferente a los demás, debido a que seguía liberando energía. Esto pudo ser atribuido a problemas de dispersión [47].

Al igual que para los sistemas de LDPE-EVA /APP/ TiO<sub>2</sub>, se puede observar que inician la combustión en temperaturas inferiores a las presentadas por el LDPE/EVA; además requieren más tiempo para que termine.

En los resultados presentados, se pudo observar que, para todos los sistemas con APP, el pico de liberación de calor se ve reducido; esto es debido a que mientras el material se degrada, el LDPE-EVA forma una capa carbonosa la cual aísla la degradación [88]. De igual manera, el tiempo total de ignición se ve aumentado. Esto demuestra que la composición presenta retardancia a la flama. La adición de TiO<sub>2</sub> a las composiciones no produce cambios significativos en el comportamiento térmico de estos materiales.

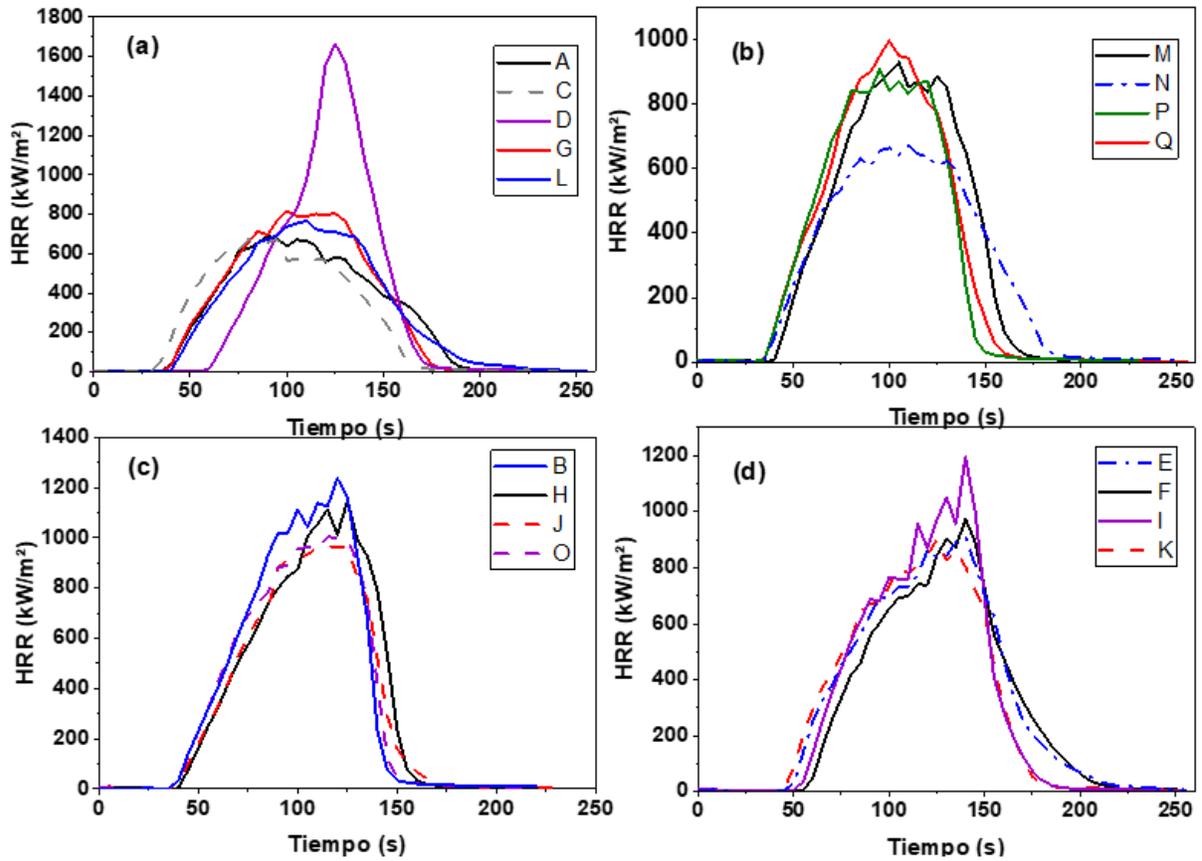
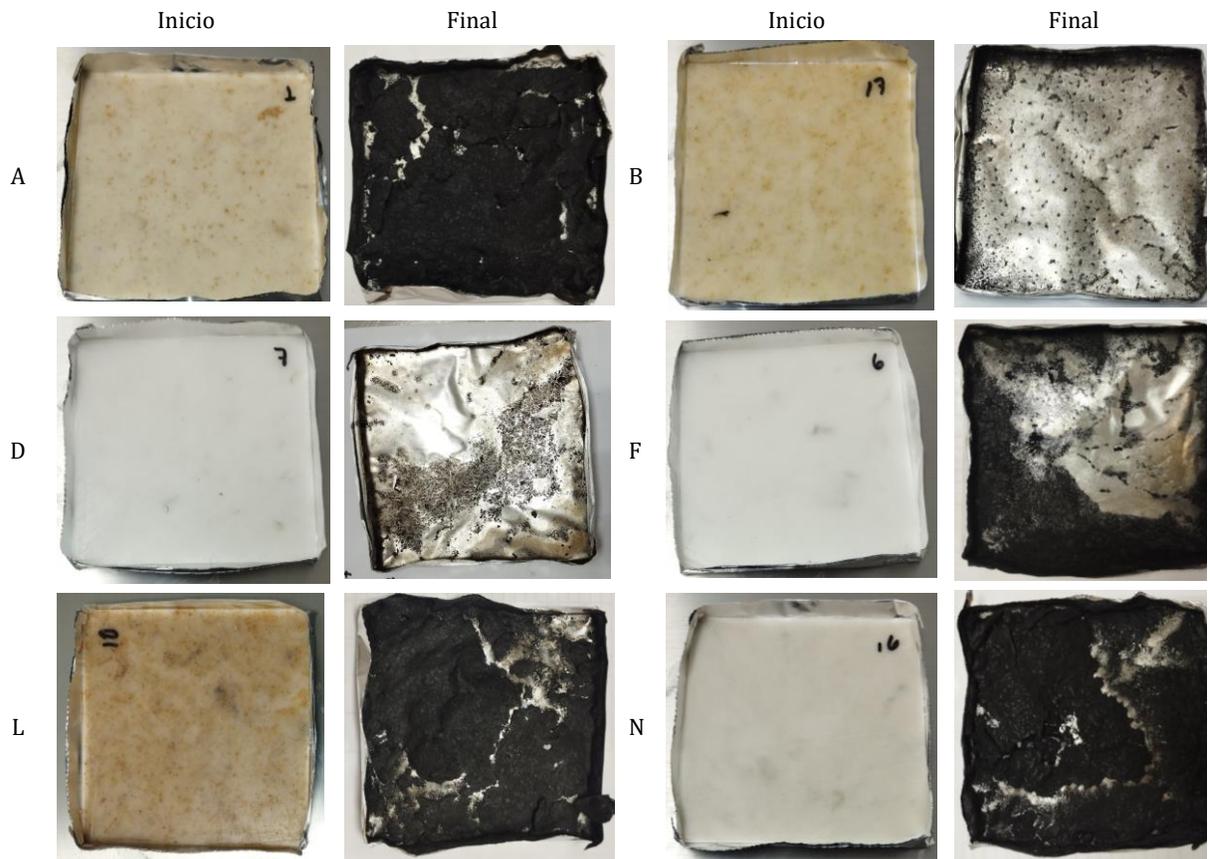


Figura 38. Cono calorimétrico de los compuestos sin tratamiento.

Donde:

D= LDPE/EVA; L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); G= LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %); C= LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %); A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); M= LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %); J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); I= LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); E= LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); K= LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).



**Figura 39.** Fotografías de las muestras antes y después del ensayo de cono calorimétrico.

Los residuos carbonosos producidos durante la combustión en el cono calorimétrico se pueden observar en la Fig. 39. Se presentan las imágenes correspondientes al sistema LDPE-EVA, LDPE-EVA/10% APP, LDPE-EVA/10% StVTz como sistemas de referencia, así como las composiciones que presentaron mejor desempeño: LDPE-EVA/APP/StVTz (70/20/10), LDPE-EVA/APP/StVTz/TiO<sub>2</sub> (77.5/10/10/2.5) y LDPE-EVA/APP/StVTz/ZeoChem (62/25/10/3).

Se puede observar que el LDPE/EVA quema por completo, restando poco residuo. Esto es debido a que el material se consume en su totalidad al no contar con un sistema de retardancia a la flama. Al analizar el residuo formado de la combustión del sistema LDPE/EVA (90 %), APP (10 %) (Figura 39 F), se puede evidenciar que se forma una capa carbonosa en una zona de la canastilla de aluminio.

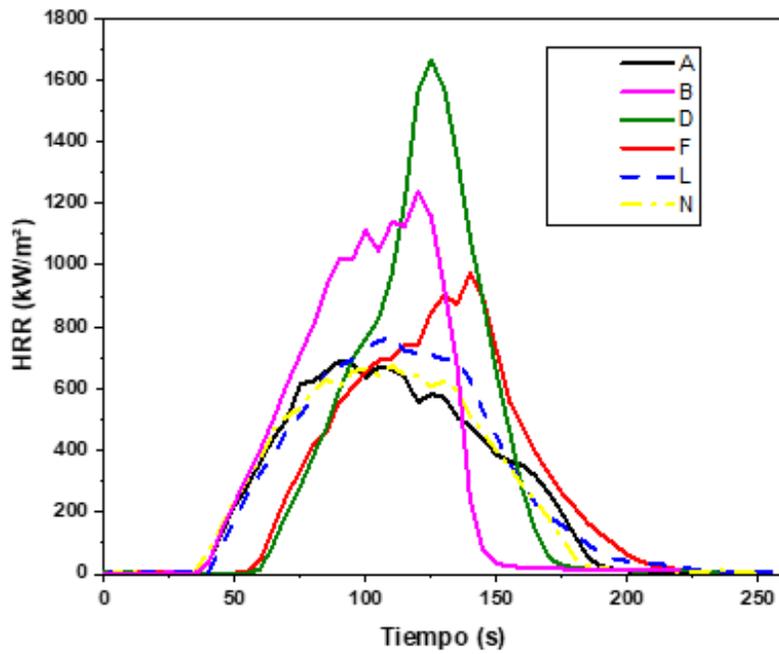
Cabe destacar que, aunque la reducción en el pHRR y THR no es tan alta, el material mejora las propiedades de retardancia a la flama del LDPE/EVA comercial. Esto debido a que forma una capa carbonosa aislante, la cual, en situaciones como un incendio, sería aislante para

que todo el material no se degrade. Además, este tipo de capas carbonosas espumadas potencialmente pueden inhibir el goteo, el cual causa propagación de incendios.

Los parámetros relacionados con el fuego, incluyendo el tiempo de ignición (TTI), HRR pico (pHRR), tiempo al pHRR (t-pHRR), THR y tasa de crecimiento del fuego (FIGRA). La FIGRA se calcula mediante la relación entre pHRR y t-pHRR, que se utiliza generalmente para evaluar el peligro de incendio del material polimérico [87]. Lo anterior resulta importante, pues es fundamental establecer: si la combustión se da rápida o lentamente. De igual manera, se observó que la capa carbonosa presentó espumado. Esto es un indicativo de que se obtuvo intumescencia en el material. Un valor de FIGRA ( $\text{kWm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) más alto indica un aumento más rápido en la tasa de liberación de calor, lo que implica un material más inflamable. Por el contrario, un valor de FIGRA más bajo sugiere una tasa de liberación de calor más lenta y un material menos inflamable. En este sentido, los compuestos que presentaron un mejor desempeño son las composiciones: N (6.13), E (6.51), L (6.96), F (6.97).

La incorporación de derivados de tetrazol en resinas epoxi ha demostrado ser una estrategia efectiva para retardar su ignición. Este efecto se atribuye a la formación de radicales de fósforo y gases no inflamables durante la degradación del derivado de tetrazol, los cuales capturan radicales activos y diluyen los gases inflamables presentes en el material. Como resultado, se incrementa el tiempo de ignición (TTI) de la resina epoxi, lo que la convierte en un material más seguro para aplicaciones donde la resistencia al fuego es crucial [87], [88].

En la Figura 40 se muestran las curvas de HRR vs tiempo de los compuestos seleccionados.



**Figura 40.** Cono calorimétrico de los compuestos sin tratamiento seleccionados.

**Donde:**

**D=** LDPE/EVA; **A=** LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); **F=** LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); **B=** LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); **L=** LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); **N=** LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

**Tabla 11. Resultados de cono calorimétrico.**

Composición	Muestra	pHRR Max (kW/m)	t <sub>p</sub> HRR	FIGRA	Reducción	THR	t <sub>i</sub>	t <sub>f</sub>	TTI	Residuo carbonoso
			(s)	(kW/m- s)	(%)	(MJ/m )	(s)	(s)	(s)	(%)
LDPE/EVA	D	1662.8	125	13.30	0.0	80.9	57	170	113	0.16
LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	G	814.3	100	8.14	51.0	71.0	35	175	140	10.35
LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	C	673.2	95	7.09	59.5	59.4	29	160	131	21.80
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	A	690.6	90	7.67	58.5	65.3	34	190	156	23.18
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	766.9	110	6.97	53.9	69.8	37	230	193	17.70
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	974.6	140	6.96	41.4	71.7	55	215	160	9.58
LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO2 (0.5 %)	I	1195.3	140	8.54	28.1	74.1	50	180	130	8.47
LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO2 (1.5 %)	E	911.0	140	6.51	45.2	77.3	45	255	210	8.81
LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO2 (2.5 %)	K	901.8	125	7.21	45.8	71.5	42	185	143	9.63
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	1236.9	120	10.31	25.6	74.1	34	135	101	0.55

LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO2 (0.5 %)	J	969.4	110	8.81	41.7	70.6	35	165	130	1.28
LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO2 (1.5 %)	H	1148.7	125	9.19	30.9	74.7	38	150	112	1.15
LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO2 (2.5 %)	O	1004.6	115	8.74	39.6	71.4	35	145	110	2.57
LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	M	930.0	105	8.86	44.1	72.7	37	170	133	9.65
LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO2 (0.5 %)	P	908.5	95	9.56	45.4	66.8	32	145	113	9.72
LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO2 (1.5 %)	Q	996.9	100	9.97	40.0	70.1	32	150	118	8.83
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO2 (2.5 %)	N	674.3	110	6.13	59.4	64.4	30	190	160	21.52

Donde: HRR: velocidad de liberación de calor; pHRR Max: pico máximo de velocidad de liberación de calor; THR: liberación total de calor;  $t_i$ : tiempo inicial de combustión (flama);  $t_f$ : tiempo final de combustión (flama); TTI es el tiempo total de ignición ( $t_f - t_i$ ).

(Continuación de la Tabla)

### ***6.6.2.1 Microanálisis de las cenizas producto del cono calorimétrico***

De acuerdo con Feng et al. [47] la composición y microestructura de las cenizas generadas de la prueba de cono calorimétrico es un factor determinante en las propiedades retardantes de flama de los materiales poliméricos, pues permite corroborar el mecanismo de FR.

Para analizar el efecto sinérgico de los aditivos, se analizó muestra de cenizas de los ensayos realizados. Las muestras fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con aumentos de 200, 700 y 1500 veces, como se muestra en la Tabla 12.

La muestra D (LDPE/EVA) tiene puntos de residuos carbonosos, en los cuales se observa por SEM la forma de estructuras laminares y fibrilares discontinuas, por lo que se desprenden fácilmente.

De forma similar para la muestra B (LDPE-EVA (90 %), StVTz (10 %)) no se observa continuidad ni regularidad en la superficie del residuo. Sin embargo, es más compacto. Además, se observa la formación de algunas estructuras cerradas y aisladas. En un estudio realizado por Wang et al. [87] se trabajó con resinas epoxi con ATZ6, derivado de tetrazol. Se encontró que la capa de carbón residual actúa como una barrera física densa que aísla la matriz subyacente del calor y el oxígeno de la flama, dificultando la propagación del fuego y retrasando la combustión. Esta barrera efectiva se ve potenciada por la estructura interna de panal de abeja del carbón residual, la cual se forma por la hinchazón de la capa durante la combustión debido a los gases pirolíticos generados.

Para la muestra F (LDPE-EVA (90 %), APP (10 %)) se observa una superficie con una estructura hueca e irregular como una esponja, de poro abierto. De acuerdo con Liu et al. [53], el APP, al contener nitrógeno, se descompone para producir algunas moléculas no inflamables como agua y amoníaco. Los gases incombustibles provenientes de la degradación térmica del APP tienen una influencia sustancial en la reducción de la inflamabilidad de los materiales. Además, los gases pueden diluir la concentración de oxígeno cerca de la superficie de los materiales y espumar la capa de carbono durante el fuego.

En el residuo de la muestra L (LDPE/EVA 70%, APP 20%, StVTz 10%) se observa más compacta y rígida. Probablemente, este comportamiento se debe al efecto sinérgico entre APP y StVTz.

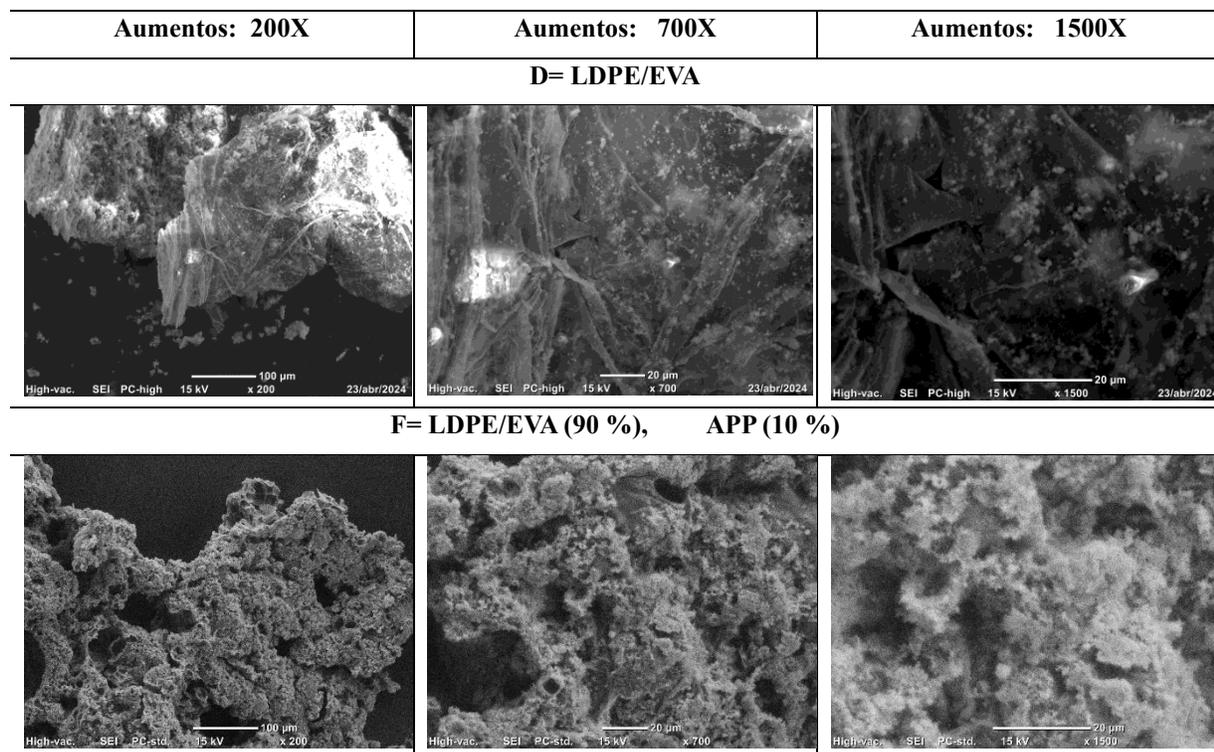
Finalmente, para la muestra N (LDPE-EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)). Se observa una estructura como una esponja, pero mucho más cerrada y compacta que

la F. Lo que podría explicar su buen rendimiento como FR. De acuerdo con Feng et al. [89], la incorporación de APP y un derivado de tetrazol en el sistema induce un efecto sinérgico que promueve el hinchamiento de la capa de carbón, dando lugar a una estructura compacta e hinchada con menos grietas y vacíos en la superficie. Esta microestructura favorable se traduce en una capa de carbón intumescente densa y estable. Dicha capa actúa como una barrera efectiva contra la transferencia de calor y los gases inflamables, mejorando las propiedades FR del material.

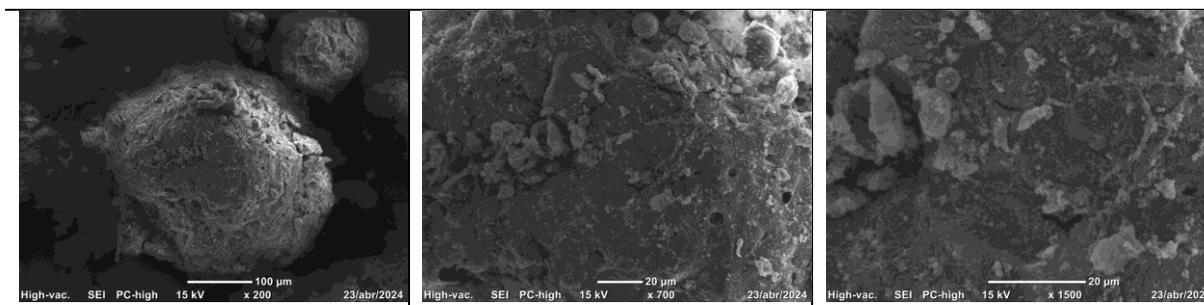
Se observó que la superficie de la ceniza de la muestra A ((LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)) presenta una mayor homogeneidad y compactación en comparación con las demás muestras analizadas (B, F, L, N). Además, la superficie de la capa presenta menos burbujas e imperfecciones estructurales. Se puede observar que la parte intumescente presenta una estructura porosa. Sin embargo, no parece haber conectividad entre los poros. Lo anterior indica que la incorporación de la zeolita promueve la formación de una capa de carbón más compacta con mejores propiedades FR, así como una mayor estabilidad térmica. Feng et al. [47] sugieren que la formación de estructuras con poros cerrados favorece la propiedad FR, ya que, durante la combustión, la transferencia de calor y masa es restringida.

**Tabla 12. Micrografías SEM de la capa de las cenizas (muestras seleccionadas).**

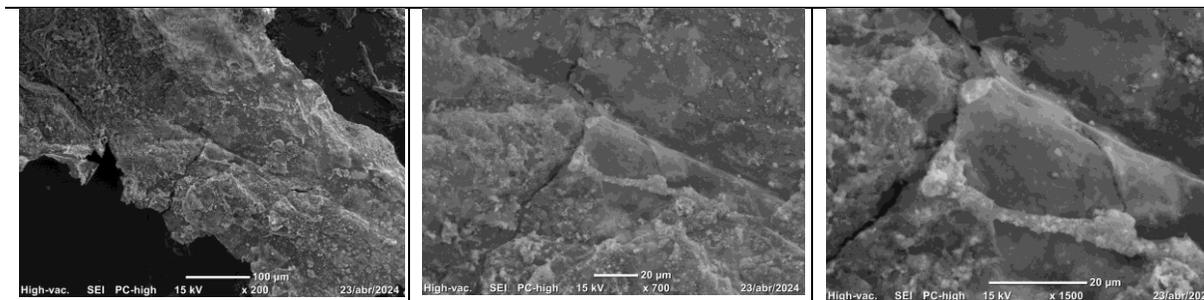
**A 200, 700 y 1500 aumentos.**



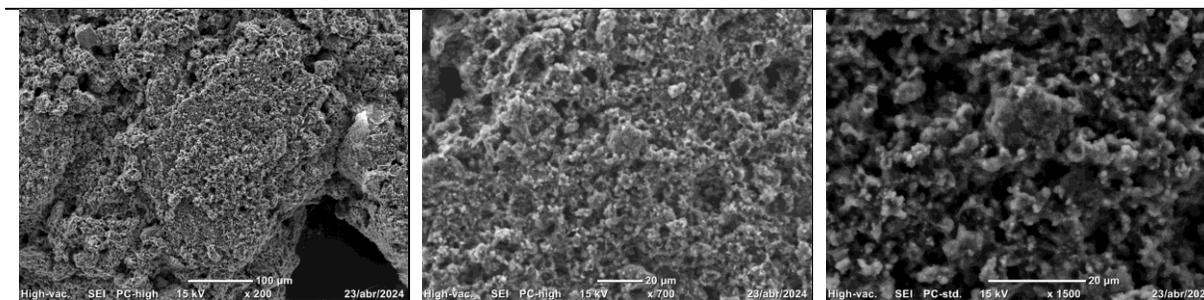
**B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)**



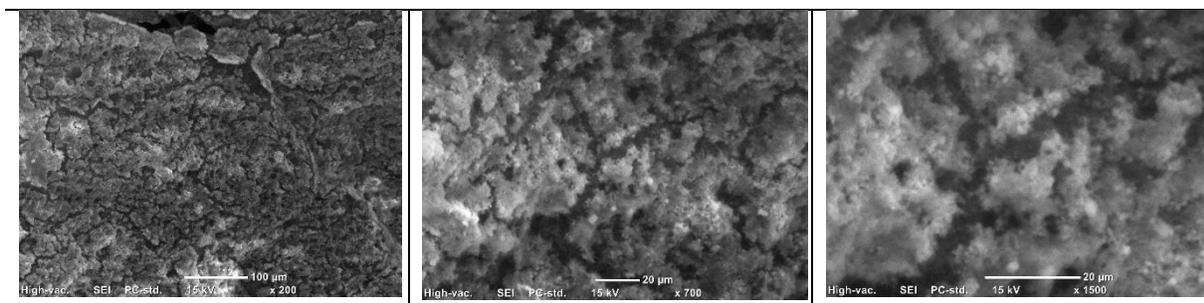
**L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)**



**N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO2 (2.5 %)**



**A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)**



(Continuación de la Tabla)

Mediante análisis por espectroscopia de dispersión de energía (EDS), se determinó la composición elemental de los residuos carbonosos. Esta información se utilizó para correlacionar con las propiedades ignífugas de los compuestos de LDPE/EVA, aditivados con APP, TiO<sub>2</sub>, StVTz y ZeoChem. Los resultados de composición elemental se presentan en la Tabla 13.

De acuerdo con "The Aluminum Association" [65], las hojas de aluminio pueden presentar composiciones químicas muy diversas. Los límites máximos de masa permitidos para algunos elementos, como se indica en los datos: Si (21.5), Fe (9.3), Cu (6.8), Mn (1.8), Mg (6.2), Cr (0.40), Ni (2.3), Zn (9.7), Ti (0.20).

**Tabla 13. Composición porcentual en masa de las cenizas analizadas por EDS.**

Muestra	C (%)	N (%)	O (%)	P (%)	Ti (%)	Al (%)	Si (%)	Mg (%)	Ca (%)	Zn (%)	Suma
D	60.91	0.00	39.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
B	86.53	1.71	11.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
F	58.81	0.00	18.37	22.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
L	4.99	0.29	29.95	64.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
N	4.41	0.46	22.14	50.58	22.41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	100.00
A	34.12	0.00	17.08	0.58	0.00	14.33	18.34	0.91	13.78	0.87	100.00

Para la muestra D (LDPE/EVA) se observa que en la combustión se produce solamente un residuo con contenido de carbono y oxígeno.

Por otro lado, la adición de StVTz en la muestra B ((LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) provoca una drástica reducción en el contenido de oxígeno y presencia de nitrógeno en la formación de la capa.

La incorporación del APP en la muestra F ((LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)) disminuye ligeramente el contenido de oxígeno con relación a la composición D, pero presenta composición con fósforo, como comentado, debido a la formación del éter fosfato presente en la capa carbonosa residual.

Para la muestra L ((LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) se registra una presencia significativa de oxígeno y fósforo. Sin embargo, se observa una notable disminución en el contenido de carbono.

Para la muestra N ((LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) se observa una capa rica en oxígeno y fósforo, con un menor contenido de carbono. Además, la capa cuenta con un alto contenido de Ti atribuible al TiO<sub>2</sub>.

Para la muestra A ((LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)) se observa que la incorporación de zeolita produce un residuo con disminución en los contenidos de

oxígeno (O) y promueve la presencia de fósforo (P) en la superficie de la capa de la ceniza en comparación con el LDPE/EVA sin aditivos.

En la Tabla 14 se presentan las composiciones (% masa) de la capa de las cenizas de las muestras seleccionadas.

**Tabla 14. Composición de las cenizas analizadas por EDS.**

Muestra	Composición	Formula de la capa de las cenizas
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	$C_{34.12}O_{17.08}P_{0.58}Al_{14.33}Si_{18.34}Mg_{0.91}Ca_{13.78}Zn_{0.87}$
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	$C_{58.81}O_{18.37}P_{22.83}$
D	LDPE/EVA	$C_{60.91}O_{39.08}$
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	$C_{4.99}N_{0.29}O_{29.95}P_{64.77}$
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), $TiO_2$ (2.5 %)	$C_{4.41}O_{22.14}N_{0.46}P_{50.58}Ti_{22.41}$
B	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	$C_{86.53}O_{11.75}N_{1.71}$

## 6.7 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LOS COMPUESTOS

Las muestras de los compuestos preparados (Tabla 2) fueron evaluadas en cuanto a efectos sobre las propiedades mecánicas, empleando la norma ASTM D 638. Los resultados de los ensayos mecánicos son presentados en la Tabla 15. Considerando que estamos trabajando para obtener una composición a base de APP, StVTz y  $TiO_2$  con propiedades de fotodegradación y biodegradación, es importante conocer el efecto de la adición de estos materiales en las propiedades mecánicas, comparado con el LDPE/EVA puro.

Los resultados obtenidos mediante ensayos de tensión demuestran que:

- La muestra D (LDPE/EVA) sin aditivos presentó una resistencia a la tensión de 16 MPa y una elongación a la ruptura del 1427%. Estas características representan las propiedades mecánicas intrínsecas del material sin modificaciones.
- La muestra L (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) presentó una disminución significativa de la resistencia a la tensión a 4.37 MPa y la elongación a la ruptura se redujo a 25% respecto de la dimensión original. Este comportamiento se puede atribuir a la incompatibilidad entre los aditivos y la matriz LDPE/EVA, lo que genera discontinuidades y afecta la transferencia de esfuerzos.

Un análisis preliminar de los datos de la Tabla 15 revela tendencias interesantes en las muestras G (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)), C (LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)) y A (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %) ZeoChem (3 %)). Se observa que la muestra A, con la mayor proporción de StVTz, exhibe los valores más altos de esfuerzo máximo y elongación, sugiriendo un efecto positivo de este aditivo en la resistencia y ductilidad del material. Por otro lado, la presencia de APP en todas las muestras podría explicar los valores relativamente elevados de esfuerzo máximo. Además, la combinación de dos aditivos en las muestras C y A indica posible sinergia, la cual produce mejoras en las propiedades mecánicas del material. La incorporación de ZeoChem también mostró un efecto positivo en las propiedades mecánicas. Al aumentar el contenido del StVTz la resistencia a la tensión se incrementó desde 5.74 MPa hasta 13.06 MPa. Sin embargo, la elongación a la ruptura no presentó un comportamiento proporcional. Para las composiciones sin adición de StVTz (composición G), la elongación fue del 72%, mientras que con 5% del copolímero, la elongación aumentó a 134%. Al incrementar la concentración al 10% del copolímero, la elongación disminuyó al 55%.

Las muestras B ((LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)), J (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), H (LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y O (LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)), compuestas principalmente por LDPE/EVA y StVTz, presentan variaciones significativas en su contenido de TiO<sub>2</sub>. Los resultados del ensayo de tensión revelan un efecto no lineal de la concentración de TiO<sub>2</sub> sobre la elongación máxima. Si bien la adición de pequeñas cantidades de TiO<sub>2</sub> (0.5% y 1.5%) reduce drásticamente la elongación en un 72.22% y 76.38%, respectivamente, comparada con la muestra sin TiO<sub>2</sub>. Concentraciones mayores de TiO<sub>2</sub> (2.5%) muestran un aumento en la elongación, aunque menor que el valor de la resina pura. Por otro lado, el esfuerzo máximo se mantiene relativamente constante en todas las muestras evaluadas. La variabilidad en la elongación podría atribuirse a factores como su distribución en la matriz polimérica y sus interacciones con los aditivos.

La incorporación de APP a la matriz polimérica ha demostrado ser un factor determinante en el incremento significativo de la elongación. Sin embargo, al adicionar TiO<sub>2</sub> a este sistema, se observa un comportamiento dual: mientras el APP promueve la ductilidad, el TiO<sub>2</sub> tiende a reducirla, especialmente a bajas concentraciones. Este efecto se evidencia al comparar las muestras F (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)), I (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), E (LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y K (LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub>

(2.5 %)), donde se aprecia una disminución gradual en la elongación con el aumento del contenido de TiO<sub>2</sub>.

El análisis cuantitativo de las muestras M (LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)), P (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), Q (LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) revela un incremento considerable en la elongación al aumentar el contenido de TiO<sub>2</sub>. Este resultado contrasta con los hallazgos obtenidos en otros grupos de muestras y sugiere una interacción compleja entre los aditivos presentes. Los cálculos muestran un aumento de hasta un 237% en la elongación para la muestra N en comparación con la muestra M, indicando un efecto sinérgico para esta propiedad entre el TiO<sub>2</sub> y los otros componentes de la matriz polimérica.

Como esperado, se observa que la variación en la composición de los aditivos ejerce una influencia significativa en las propiedades mecánicas del material. La incorporación de APP demuestra un efecto fortalecedor, aumentando notablemente tanto el esfuerzo máximo como el de ruptura, lo cual sugiere una mayor resistencia del material. Por el contrario, la inclusión de StVTz parece conferir al material una mayor ductilidad, a costa de una ligera disminución en su resistencia. El TiO<sub>2</sub>, por su parte, exhibe un efecto menos pronunciado en las propiedades evaluadas. Los datos sugieren que existe una compleja interacción entre los diferentes aditivos y las propiedades mecánicas del material. Si bien no se observa una correlación directa entre el esfuerzo de cedencia y los esfuerzos máximos y de ruptura, el módulo de Young parece influir en cierta medida en la resistencia del material. La elongación, por su parte, muestra una mayor variabilidad y no se relaciona de manera clara con las otras propiedades, indicando una posible influencia de otros factores no considerados en este estudio.

**Tabla 15. Resultados del ensayo de tensión.**

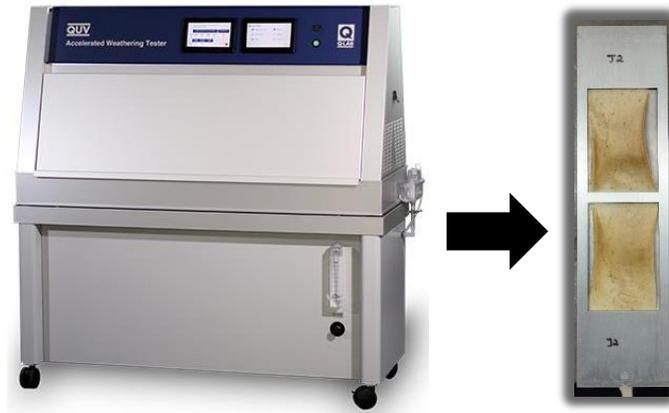
Composición	Muestra	Esfuerzo a la cedencia (MPa)	Esfuerzo máximo (MPa)	Esfuerzo ruptura (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación (%)
LDPE/EVA	D	16.45 ± 2.22	17.48 ± 0.01	16.33 ± 2.28	65.00 ± 7.24	1427.00 ± 214.87
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	7.00 ± 0.24	7.00 ± 0.24	4.37 ± 1.17	83.68 ± 5.15	25.00 ± 5.00
LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	G	7.42 ± 0.07	7.42 ± 0.07	5.74 ± 0.61	72.75 ± 6.01	80.00 ± 50.00

LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	C	7.52 ± 0.24	7.52 ± 0.2 4	5.93 ± 0.8 8	134.58 ± 4. 33	171.67 ± 10.8 0
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %) ZeoChem (3 %)	A	7.19 ± 0.19	13.23 ± 1. 23	13.06 ± 1. 16	55.14 ± 3.3 5	163.33 ± 13.6 6
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	6.62 ± 0.10	6.62 ± 0.1 0	4.53 ± 0.8 3	90.99 ± 6.9 3	240.00 ± 37.9 1
LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	J	6.88 ± 0.18	6.89 ± 0.1 9	4.32 ± 1.1 1	58.15 ± 0.4 8	66.67 ± 15.28
LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	H	6.79 ± 0.06	6.80 ± 0.0 6	5.62 ± 0.2 4	61.23 ± 8.2 6	56.67 ± 11.55
LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	O	7.04 ± 0.21	7.05 ± 0.2 2	4.14 ± 1.8 8	71.95 ± 4.6 5	78.33 ± 29.27
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	7.16 ± 0.11	13.05 ± 1. 14	12.60 ± 1. 36	62.27 ± 2.2 8	600.00 ± 30.8 2
LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	I	7.16 ± 0.13	12.19 ± 2. 10	11.71 ± 2. 31	58.33 ± 1.6 4	545.00 ± 65.35
LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	E	7.52 ± 0.14	12.46 ± 2. 10	11.73 ± 2. 21	55.23 ± 2.67	504 ± 96.07
LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	K	7.50 ± 0.15	12.51 ± 2. 11	11.87 ± 2. 26	51.89 ± 8.6 1	513.33 ± 88.9 2
LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	M	7.25 ± 0.26	7.26 ± 0.2 5	4.89 ± 1.5 2	77.58 ± 4.6 6	61.67 ± 21.37
LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	P	7.50 ± 0.04	7.51 ± 0.0 5	5.66 ± 0.4 3	80.78 ± 4.1 5	88.00 ± 16.43
LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Q	7.50 ± 0.18	7.50 ± 0.1 8	4.95 ± 1.1 1	73.29 ± 11. 57	84.00 ± 49.30
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	N	7.94 ± 0.15	7.94 ± 0.1 5	6.42 ± 1.1 0	78.96 ± 0.4 5	208.33 ± 20.2 1

(Continuación de la Tabla)

## 6.8 FOTODEGRADACIÓN

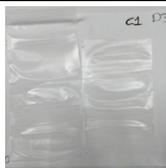
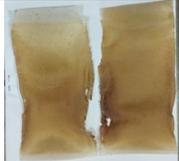
La Figura 41 muestra los equipos empleados para llevar a cabo las pruebas de envejecimiento acelerado. Para esta prueba se emplearon películas con dimensión de 5.0 cm x 10 cm con espesor de 0.3 a 0.9 mm, de acuerdo con los soportes presentados en la Figura 41. Los ciclos de exposición utilizados fueron de 8 horas bajo radiación UV-340 nm a 80 °C, seguido de 4 horas en condensación a 53 °C. Las muestras fueron rotando cada 2 días, hasta completar el tiempo de exposición: 200, 400 y 600 h.



**Figura 41.** Características fotoquímicas en cámara de envejecimiento UV.

Se evaluó la fotodegradación de las muestras compuestas de LDPE/EVA expuestas a la radiación UV y se comparó de acuerdo con la composición de StVTz,  $\text{TiO}_2$  y APP en una cámara de envejecimiento acelerado, simulando longitudes de onda solares de 340 nm. Las muestras fueron evaluadas en cuanto a la apariencia visual. Fotos de las muestras son presentadas en la Tabla 15. Se observa que el aumento del tiempo de exposición a las películas (200 h, 400 h y 600 h) las volvió más frágiles y quebradizas.

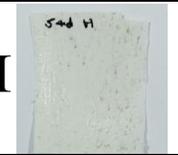
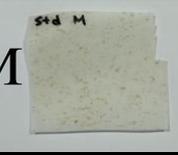
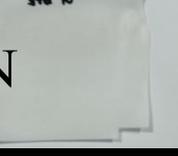
**Tabla 16.** Aspecto visual de las muestras expuestas en la cámara de envejecimiento UV-340 nm.

<b>Sin tratamiento</b>	<b>200 h</b>	<b>400 h</b>	<b>600 h</b>
D 			
G 			
C 			
A 			
L 			

(Continuación de la tabla)

Sin tratamiento	200 h	400 h	600 h	
F				
I				
E				
K				
B				

(Continuación de la Tabla)

	Sin tratamiento	200 h	400 h	600 h
J				
H				
O				
M				
P				
Q				
N				

Donde: D= LDPE/EVA; G= LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %); C= LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %); A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); I= LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); E= LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); K= LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %); M= LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %); P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %); Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

### **6.8.1 Colorimetría de las muestras: CIELAB / amarillamiento**

Se utilizó análisis colorimétrico para determinar las variaciones de color en la muestra después de la exposición en cámaras de envejecimiento. Para los diferentes tiempos utilizados se recolectaron fotografías de las muestras evaluadas. Estas fotos (Figura 53) proporcionan una representación visual de las muestras después del tratamiento. La evaluación del color mediante fotografías no es un análisis cuantitativo, pero ofrece una apreciación cualitativa. Las Tablas 15-17 muestran los valores de CIELAB y el análisis de amarillamiento de los compuestos (200 h, 400 h y 600 h de tratamiento). El sistema CIELAB (Comisión Internacional de Iluminación  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) es un espacio de color perceptualmente uniforme que permite cuantificar con precisión las diferencias de color entre las muestras.

La Tabla 16 presenta los parámetros colorimétricos de diversas muestras poliméricas después de una exposición de 200 horas a radiación UV de 340 nm. El análisis de estos datos permite evaluar la influencia de la composición química en la degradación fotooxidativa de los materiales.

- La muestra D1 (LDPE/EVA) presenta un índice de amarillamiento  $Y_i$  de 5.08.
- La muestra F1 (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)) que contiene aditivo APP presenta valores de  $Y_i$  más altos (18.37) en comparación con la muestra D1. Esto sugiere que estos compuestos presentan mayores cambios estructurales, resultado de la degradación fotooxidativa que confirma un mayor índice de amarillamiento  $Y_i$ .
- Para la muestra B1 (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) presenta un  $Y_i$  de 29.90. Esto sugiere que estos compuestos presentan mayores cambios estructurales que lo anterior.
- La muestra M1 (LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)) presenta un  $Y_i$  de 40.69. Por su parte, la muestra L1 (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) presenta un  $Y_i$  de 53.60. Demostrando que el incremento de APP promueve el amarillamiento, en las concentraciones empleadas.
- La muestra G1 (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)) presenta un  $Y_i$  de 26.09.
- La muestra I1 (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un  $Y_i$  de 32.30. La muestra E1 con 1.5 % de TiO<sub>2</sub> cuenta con un  $Y_i$  de 11.35. La muestra K1 con 2.5 % de TiO<sub>2</sub> con un  $Y_i$  de 23.60. El valor más alto en  $Y_i$  es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).

- La muestra J1 (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 43.56. La muestra H1 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) tiene un valor de 23.85 y la O1 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 27.33. El valor más alto en Yi es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).
- La muestra P1 (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 42.38. La muestra Q1 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) presenta un valor de 35.88. La muestra N1 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 49.13. El valor más alto en Yi es para una concentración más alta de TiO<sub>2</sub> (2.5%).
- La muestra C1 (LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)) presenta un valor de Yi de 36.77. La muestra A1 (StVTz (10 %)) un valor de 44.21. El valor más alto en Yi es para una concentración más alta de StVTz (10 %).

La Tabla 17 presenta los parámetros colorimétricos de diversas muestras poliméricas tras una exposición de 400 horas a radiación UV de 340 nm.

- La muestra D2 (LDPE/EVA) presenta un índice de amarillamiento Yi de 22.55.
- La muestra F2 (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)) que contiene aditivo APP presentan valores de Yi más altos (47.86) en comparación con la muestra D2.
- Para la muestra B2 (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 45.21.
- La muestra M2 (LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 50.24. Por su parte, la muestra L1 (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 57.79. Demostrando que el incremento de APP promueve el amarillamiento, en las concentraciones empleadas.
- La muestra G2 (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)) presenta un Yi de 25.40.
- La muestra I2 (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un Yi de 35.89. La muestra E2 con 1.5 % de TiO<sub>2</sub> cuenta con un Yi de 25.30. La muestra K2 con 2.5 % de TiO<sub>2</sub> con un Yi de 22.10. El valor más alto es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).
- La muestra J2 (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 48.38. La muestra H2 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) tiene un valor de 25.45 y la O2 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 27.23. El valor más alto es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).
- La muestra P2 (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 38.44. La muestra Q2 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) presenta un valor de 36.94. La

muestra N2 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 57.56. El valor más alto es para una concentración más alta de TiO<sub>2</sub> (2.5%).

- La muestra C2 (LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)) presenta un valor de Yi de 33.86. La muestra A2 (StVTz (10 %)) un valor de 52.91. El valor más alto es para una concentración más alta de StVTz (10 %).

La Tabla 18 presenta los parámetros colorimétricos de diversas muestras poliméricas tras una exposición de 600 horas a radiación UV de 340 nm.

- La muestra D3 (LDPE/EVA) presenta un índice de amarillamiento Yi de 44.70.
- La muestra F3 (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)) que contiene aditivo APP presentan valores de Yi más altos (51.13) en comparación con la muestra D3.
- Para la muestra B3 (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 58.24.
- La muestra M3 (LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 62.53. Por su parte, la muestra L3 (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) presenta un Yi de 55.47. Demostrando que la disminución de APP promueve el amarillamiento, en las concentraciones empleadas.
- La muestra G3 (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)) presenta un Yi de 30.92.
- La muestra I3 (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un Yi de 37.82. La muestra E3 con 1.5 % de TiO<sub>2</sub> cuenta con un Yi de 22.02. La muestra K3 con 2.5 % de TiO<sub>2</sub> con un Yi de 22.10. El valor más alto es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).
- La muestra J3 (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 29.73. La muestra H3 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) tiene un valor de 19.75 y la O3 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 17.57. El valor más alto es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (0.5%).
- La muestra P3 (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) presenta un valor de Yi de 47.66. La muestra Q3 (TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) presenta un valor de 29.99. La muestra N3 (TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) un valor de 23.58. El valor más alto es para una concentración más baja de TiO<sub>2</sub> (2.5%).
- La muestra C3 (LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)) presenta un valor de Yi de 45.25. La muestra A3 (StVTz (10 %)) un valor de 24.60. El valor más alto es para una concentración más baja de StVTz (10 %).

**Tabla 16. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 200 h.**

Muestra	Composición	L*	a*	b*	$\Delta E$	Yi	GANTZ
D1	LDPE/EVA	91.81 ± 0.29	-0.53 ± 0.06	2.97 ± 0.16	3.21 ± 0.23	5.08 ± 0.36	62.03 ± 1.04
G1	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	82.98 ± 1.32	1.54 ± 0.48	20.53 ± 1.30	16.58 ± 1.53	26.09 ± 1.68	-18.37 ± 6.39
C1	LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	76.14 ± 3.24	3.16 ± 0.82	20.50 ± 3.75	9.17 ± 2.68	36.77 ± 0.88	-66.46 ± 17.75
A1	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	50.04 ± 1.31	4.96 ± 0.37	20.53 ± 0.67	25.80 ± 1.20	44.21 ± 2.37	128.36 ± 12.54
L1	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	66.46 ± 4.62	6.57 ± 1.65	25.43 ± 2.14	23.50 ± 4.53	53.60 ± 1.86	-154.03 ± 8.82
F1	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	87.95 ± 0.25	-1.32 ± 0.14	7.60 ± 1.08	3.50 ± 1.68	18.37 ± 0.79	10.65 ± 2.78
I1	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	83.18 ± 1.40	1.07 ± 0.81	24.33 ± 4.53	22.23 ± 4.18	32.30 ± 4.30	-41.55 ± 19.03
E1	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	90.26 ± 1.05	-0.17 ± 0.38	8.40 ± 1.24	5.97 ± 1.52	11.35 ± 2.27	43.12 ± 8.40
K1	LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	89.70 ± 0.55	0.16 ± 0.21	9.60 ± 1.04	7.73 ± 0.92	23.06 ± 1.64	-2.36 ± 6.89
B1	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	71.60 ± 3.48	11.12 ± 3.06	19.08 ± 3.30	15.83 ± 1.65	29.90 ± 3.10	-43.85 ± 12.31
J1	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	81.40 ± 1.45	0.96 ± 0.81	25.77 ± 3.15	10.81 ± 2.39	43.56 ± 1.14	-92.53 ± 3.80
H1	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	86.54 ± 0.79	1.26 ± 1.21	16.20 ± 4.31	13.23 ± 4.53	23.85 ± 1.82	-6.06 ± 6.21
O1	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	84.52 ± 2.11	1.23 ± 0.86	18.80 ± 1.74	14.85 ± 2.05	27.33 ± 6.18	-18.36 ± 23.61
M1	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	78.33 ± 2.58	4.48 ± 1.19	28.62 ± 1.94	20.17 ± 2.67	40.69 ± 1.59	-78.20 ± 7.36
P1	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %),	79.61 ± 2.41	3.82 ± 1.10	25.15 ± 0.78	10.21 ± 1.23	42.38 ± 0.84	-87.86 ± 4.50

	StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)						
Q1	LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	79.39 ± 4.45	2.09 ± 0.62	21.70 ± 2.27	16.44 ± 3.65	35.88 ± 2.65	-60.00 ± 11.22
N1	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	71.48 ± 3.13	3.18 ± 1.20	25.19 ± 3.16	26.14 ± 3.80	49.13 ± 0.77	-132.92 ± 6.41

(Continuación de la Tabla)

Donde:

I=200 h

L\*= Representa la luminosidad o ligereza de un color; a\*= Representa el componente verde-rojo del color; b\*= Representa el componente azul-amarillo del color; ΔE\*= Diferencia total de color; Yi= Índice de amarilleo; GANTZ= Índice de oscurecimiento.

**Tabla 17. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 400 h.**

Muestra	Composición	L*	a*	b*	ΔE	Yi	GANTZ
D2	LDPE/EVA	87.38 ± 0.85	-2.62 ± 0.06	14.82 ± 2.02	13.24±2.10	22.55±5.08	-2.63±18.22
G2	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	82.32 ± 1.84	3.16 ± 0.87	16.04 ± 0.32	11.29±0.90	25.40±0.84	-17.19±6.37
C2	LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	65.98 ± 1.64	6.37 ± 0.96	17.70 ± 2.05	12.51±1.18	33.86 ± 1.68	-71.36±4.85
A2	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	67.02 ± 0.37	8.96 ± 0.38	29.48 ± 0.47	17.27±0.30	52.91±1.13	-104.46 ± 58.33
L2	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	51.45 ± 6.51	10.94 ± 0.67	25.45 ± 5.05	36.94 ± 3.30	57.79±2.94	-111.21 ± 56.82
F2	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	78.55 ± 3.06	1.47 ± 2.54	30.61 ± 8.67	28.61±9.08	47.86±4.21	-111.56±16.59
I2	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	80.75 ± 8.35	2.17 ± 3.35	18.45 ± 3.72	18.36±7.79	35.89±2.70	-67.98±14.77

E2	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	81.82 ± 3.89	3.15 ± 1.57	14.62 ± 1.65	16.44±3.90	25.30±2.90	-19.41±16.62
K2	LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	84.03 ± 6.17	2.22 ± 2.19	12.13 ± 1.39	13.02±5.45	22.10±4.65	-8.19±21.22
B2	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	81.60 ± 1.18	1.14 ± 0.34	28.15 ± 1.52	21.18 ± 1.68	45.21 ± 4.92	-98.28 ± 22.14
J2	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	72.44 ± 3.84	6.88 ± 2.10	27.83 ± 4.28	16.77±4.68	48.38±1.79	-124.38±7.60
H2	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	87.67 ± 1.80	-0.87 ± 0.52	18.25 ± 3.74	11.26±3.94	25.45±1.09	-9.34 ± 4.70
O2	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	80.90 ± 1.06	4.25 ± 0.54	13.95 ± 1.08	13.70±1.41	27.23±2.27	-28.09±11.24
M2	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	72.15 ± 3.57	8.51 ± 1.79	32.31 ± 0.87	28.67 ± 3.03	50.24 ± 4.45	-125.15 ± 24.83
P2	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	80.23 ± 1.49	4.11 ± 0.88	24.66 ± 0.74	16.74 ± 1.47	38.44 ± 1.81	-67.61 ± 6.22
Q2	LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	74.54 ± 3.07	5.73 ± 1.40	23.72 ± 0.71	20.99 ± 2.39	36.94 ± 0.96	-73.68 ± 8.06
N2	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	64.19 ± 4.39	10.48 ± 1.91	33.24 ± 1.43	37.98 ± 3.24	57.56 ± 1.60	-162.26 ± 22.95

(Continuación de la Tabla)

Donde:  
2=400 h

L\*= Representa la luminosidad o ligereza de un color; a\*= Representa el componente verde-rojo del color; b\*= Representa el componente azul-amarillo del color; ΔE\*= Diferencia total de color; Yi= Índice de amarilleo; GANTZ= Índice de oscurecimiento.

**Tabla 18. Colorimetría de las muestras expuestas a radiación UV (340 nm) por 600 h.**

Muestra	Composición	L*	a*	b*	$\Delta E$	Yi	GANTZ
D3	LDPE/EVA	82.48 ± 2.03	0.44 ± 2.14	37.03 ± 3.75	36.08 ± 4.09	44.70 ± 8.36	-91.36 ± 36.45
G3	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	74.17 ± 1.86	4.13 ± 0.20	15.28 ± 2.71	17.95 ± 1.32	30.92 ± 1.71	-50.60 ± 8.34
C3	LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	54.39 ± 2.11	9.83 ± 1.26	22.56 ± 1.21	27.65 ± 2.22	45.25 ± 1.04	-123.38 ± 3.51
A3	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	71.39 ± 3.14	8.51 ± 0.35	13.74 ± 1.00	9.42 ± 1.01	24.60 ± 2.92	-29.87 ± 12.78
L3	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	60.02 ± 5.33	11.23 ± 2.24	28.73 ± 2.20	31.02 ± 3.91	55.47 ± 2.54	-161.26 ± 11.03
F3	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	73.33 ± 2.62	3.33 ± 1.40	35.24 ± 5.12	35.44 ± 3.99	51.13 ± 1.60	-116.28 ± 49.20
I3	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	72.44 ± 10.45	4.94 ± 3.75	18.79 ± 5.24	25.73 ± 9.77	37.82 ± 8.58	-81.56 ± 42.57
E3	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	82.35 ± 2.23	1.47 ± 0.95	13.12 ± 1.69	14.58 ± 2.63	22.02 ± 2.02	-8.36 ± 10.78
K3	LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	79.72 ± 5.14	2.87 ± 1.18	12.63 ± 0.82	16.76 ± 4.03	22.10 ± 4.65	-8.19 ± 21.22
B3	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	59.87 ± 14.82	8.94 ± 4.23	31.10 ± 4.84	39.14 ± 8.09	58.24 ± 4.55	-168.07 ± 28.71
J3	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	82.40 ± 1.33	2.99 ± 0.57	19.34 ± 0.96	10.89 ± 1.31	29.73 ± 1.51	-35.71 ± 8.18
H3	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	83.11 ± 1.56	1.88 ± 1.07	12.99 ± 3.44	11.26 ± 1.71	19.75 ± 1.56	0.33 ± 8.76

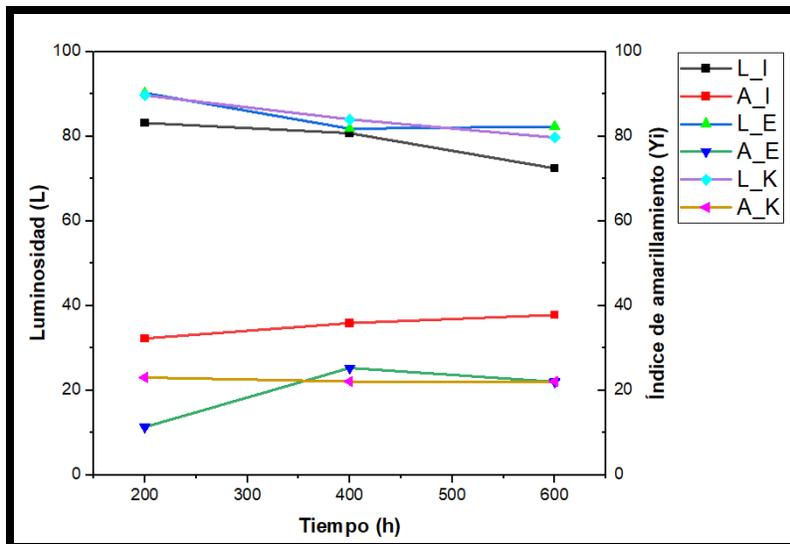
O3	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	81.07 ± 2.10	3.37 ± 0.35	10.75 ± 1.07	17.57 ± 1.45	17.57 ± 1.45	7.53 ± 6.56
M3	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	64.86 ± 4.43	12.52 ± 1.65	38.27 ± 1.21	39.42 ± 2.34	62.53 ± 0.85	-185.82 ± 5.33
P3	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	74.31 ± 6.44	7.40 ± 3.93	27.38 ± 3.58	20.30 ± 10.86	47.66 ± 5.95	-115.27 ± 29.24
Q3	LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	74.61 ± 3.16	5.06 ± 1.34	16.66 ± 0.71	25.81 ± 28.51	29.99 ± 1.63	-46.45 ± 8.13
N3	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	77.70 ± 9.31	3.45 ± 2.55	15.91 ± 2.70	16.11 ± 8.52	23.58 ± 3.44	-18.84 ± 18.71

(Continuación de la Tabla)

Donde: 3=600 h

L\*= Representa la luminosidad o ligereza de un color; a\*= Representa el componente verde-rojo del color; b\*= Representa el componente azul-amarillo del color; ΔE\*= Diferencia total de color; Yi= Índice de amarilleo; GANTZ= Índice de oscurecimiento.

La Figura 42 presenta las muestras con TiO<sub>2</sub> y APP (muestras I, E y K). Para I y E el índice de amarillamiento presenta incremento con el tiempo, hasta 400 hs. La muestra K presenta disminución en el índice de amarillamiento. Considerando que, factores como el oscurecimiento de la muestra también son resultados del proceso oxidativo, es probable que el índice de amarillamiento sea enmascarado.



**Figura 42.** Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (I, E, K) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición.

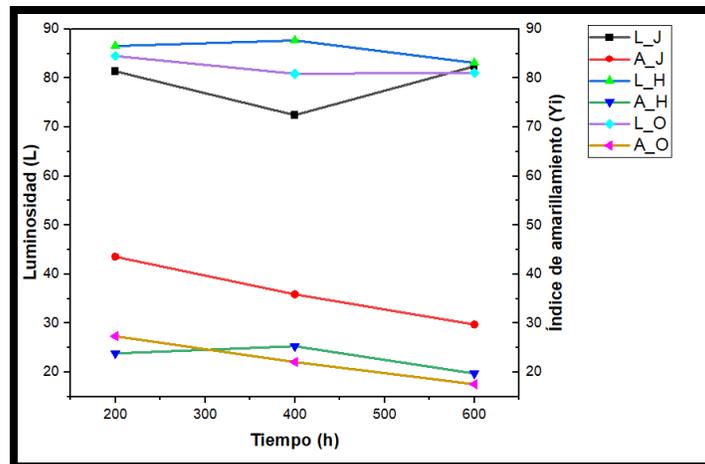
**Donde:**

**I=** LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %);

**E=** LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %);

**K=** LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

La Figura 43 presenta las muestras con TiO<sub>2</sub> y StVTz (muestras **J**, **H** y **O**). Destacando que la composición que experimentó el mayor cambio fue la de menor concentración. Para todas las muestras de este grupo, se observa un aumento del índice de amarillamiento hasta 400 hs de exposición a la radiación UV. Después de 400 hs de exposición, todas las muestras presentarán disminución en el índice de amarillamiento. Estas muestras presentaron un oscurecimiento uniforme.

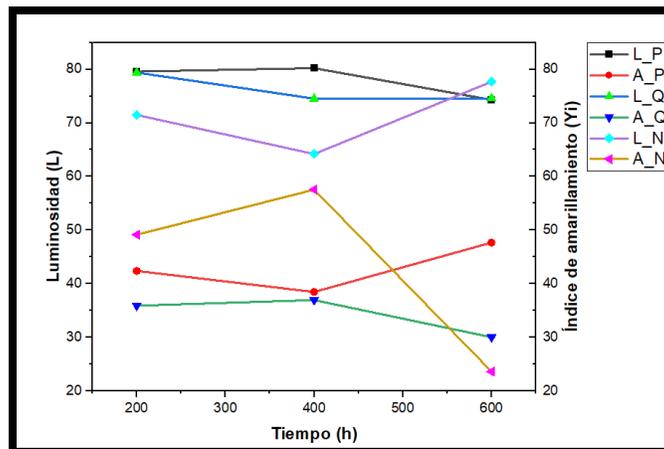


**Figura 43.** Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (J, H, O) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición.

Donde:

J= LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %);  
H= LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %);  
O= LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

La Figura 44 presenta las muestras con TiO<sub>2</sub>, APP y StVTz (muestras P, Q y N). Para este conjunto de composiciones, no se observa un padrón de comportamiento. Es probable que la adición de APP promueva el oscurecimiento de las muestras en cuanto que el STVTz promueva el amarillamiento.



**Figura 44.** Amarillamiento y luminosidad (L) de las muestras expuestas (P, Q, N) a radiación UV-340 nm a diferentes tiempos de exposición.

Donde:

P= LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %);  
Q= LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %);  
N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

A continuación, se presenta una síntesis concisa de los principales hallazgos obtenidos del análisis de resultados:

- **Efecto del tiempo de exposición:** Se observó una marcada dependencia del cambio de color con respecto al tiempo de exposición a la radiación UV. Las muestras sometidas a tratamientos más prolongados (400 h y 600 h) presentaron mayor fragilidad de la muestra que se refleja en cambios de coloración. Para algunas composiciones se observa un aumento del amarillamiento en cuanto que para otras se observa un oscurecimiento de la muestra en comparación con las muestras expuestas durante 200 h.
- **CIELAB:** Los valores de L\* (luminosidad) indican que las muestras se oscurecen con el tiempo de exposición a la radiación UV. Los valores de a\* (componente rojo-verde) y b\* (componente amarillo-azul) indican un aumento del amarillamiento, lo que confirma la observación visual de las fotografías.
- **Amarillamiento:** El índice de amarillamiento se calcula como la diferencia entre los valores de b\* de las muestras tratadas y las muestras sin tratar. Un aumento en el índice de amarillamiento indica una mayor degradación del material.

### ***6.8.2 FTIR de los compuestos en cámara de envejecimiento acelerado por UV***

Las muestras expuestas al envejecimiento acelerado por UV fueron evaluadas mediante espectroscopia de FTIR para determinar cambios funcionales que indiquen la degradación/oxidación. Por lo cual, se buscó identificar la formación de enlaces de carbono-oxígeno. Estos enlaces se caracterizan por grupos carbonilo (C=O), alcoholes (C-OH), éteres (C-O-C) y ácidos carboxílicos (-COOH), indicativo de los procesos de oxidación de compuestos orgánicos. Los espectros de FTIR obtenidos son presentados en la Figura 45. Se observa para todas las composiciones la formación de grupos carbonilos, caracterizados por el ensanchamiento de la banda de deformación del carbonilo del grupo EVA. La deformación inicial del carbonilo del grupo EVA observada en  $1740\text{ cm}^{-1}$  cambia de forma e intensidad. Comportamiento semejante también se observa en la región entre  $1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , donde se observan las deformaciones axiales de los enlaces C-O-C y C-O, típicos de grupos de éteres y alcoholes formados durante la oxidación de los materiales. Esta observación apunta a la ruptura oxidativa de la cadena como resultado del envejecimiento térmico acelerado por la exposición a la luz y calor. El grado de fotooxidación

puede ser asociado a la composición de las muestras evaluadas. Por lo tanto, se utilizó el índice de carbonilo (I.C.), una técnica ampliamente empleada, de acuerdo con Martínez-Romo et al. [91], Guadagno et al. [92] y Gugumus [93]. Este índice se determina calculando la relación entre la absorbancia del grupo carbonilo aproximadamente en  $1740\text{ cm}^{-1}$  y un pico de referencia interno en  $1380\text{ cm}^{-1}$ .

La absorción de grupos carbonilo presenta una tendencia para las diferentes composiciones preparadas y evaluadas. Se observa con el tiempo de envejecimiento un aumento en el área del pico característico de carbonilos. Este comportamiento sugiere que la oxidación foto inducida alcanza una condición de máxima concentración de carbonilos como intermediario del proceso de liberación de  $\text{CO}_2$ . Esta afirmación es corroborada con los resultados presentados en la Tabla 19 para todos los compuestos evaluados. La Figura 46 presenta las etapas de oxidación de material orgánico.

Se identificó que los cambios de concentración de grupos carbonilos son más visibles para el rango hasta 200 horas. Esto sugiere que, de acuerdo con el mecanismo de oxidación, la liberación de  $\text{CO}_2$  limita la concentración de grupos carbonilos. Esto es posible si la oxidación procede preferencialmente en los grupos terminales, permitiendo la liberación de  $\text{CO}_2$ . Este resultado está de acuerdo con los estudios de Ali et al. [4] y con Teymouri et al. [5]. Este proceso conduce a la cristalización inducida térmicamente debido a cambios de polaridad producidos durante el envejecimiento térmico. Sin embargo, al envejecer durante más de 400 h, se alcanza una meseta.

Los resultados del I.C. revelan una progresión en la degradación de las muestras a lo largo del tiempo, evidenciada por el aumento gradual del índice de carbonilo. Estos resultados confirman la función esperada de los aditivos. El incremento porcentual del I.C. fue particularmente notable en las muestras F (506.61%) y N (346.13%). A continuación, se presenta un análisis detallado de los resultados obtenidos para cada una de las muestras evaluadas, correlacionando los incrementos en el Índice de carbonilo (I.C.) con las observaciones espectroscópicas.

- **Muestra D (LDPE/EVA):** Experimentó un aumento considerable del I.C. (223.54%), lo cual se ve reflejado en un incremento en la intensidad y ensanchamiento de las bandas características en las regiones de  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Pero este comportamiento se observa después de 200 horas de exposición, demostrando que el proceso oxidativo es más lento y

dependiente de la concentración superficial de oxígeno. También se observa cambio en las regiones 1000-1250  $\text{cm}^{-1}$  y 3100-3500  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Muestra A** (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)): Presentó un incremento aún mayor del I.C. (227.27%). En comparación con la muestra D, se observa que el I.C. no cambia significativamente, corroborando la sugerencia de límite máximo para carbonilos antes de la formación de  $\text{CO}_2$ .
- **Muestra L** (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)): Se observó un incremento del I.C. en 138.58%. Este valor es inferior al observado para las muestras A y D, lo que sugiere la participación del APP en el proceso oxidativo, pudiendo actuar como promotor del proceso oxidativo.
- **Muestra F** (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)): Se observa que la disminución en la concentración de APP aumentó el I.C. (506.61%), en comparación con la muestra L. Esta observación corrobora la hipótesis de involucramiento del APP en el proceso oxidativo.
- **Muestra B** (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)): Se observa que la presencia de StVTz disminuye el valor de I.C. (137.43%) en comparación con la muestra D. Esto sugiere que el StVTz solo no puede actuar como acelerador del proceso oxidativo.
- **Muestra N** (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %),  $\text{TiO}_2$  (2.5 %)): La adición del  $\text{TiO}_2$  promovió un incremento del I.C. (346.13%), en comparación con las demás muestras. Esto sugiere que la concentración de carbonilo para esta composición alcanza niveles más elevados, sugiriendo que la presencia de  $\text{TiO}_2$  acelere el proceso de oxidación.

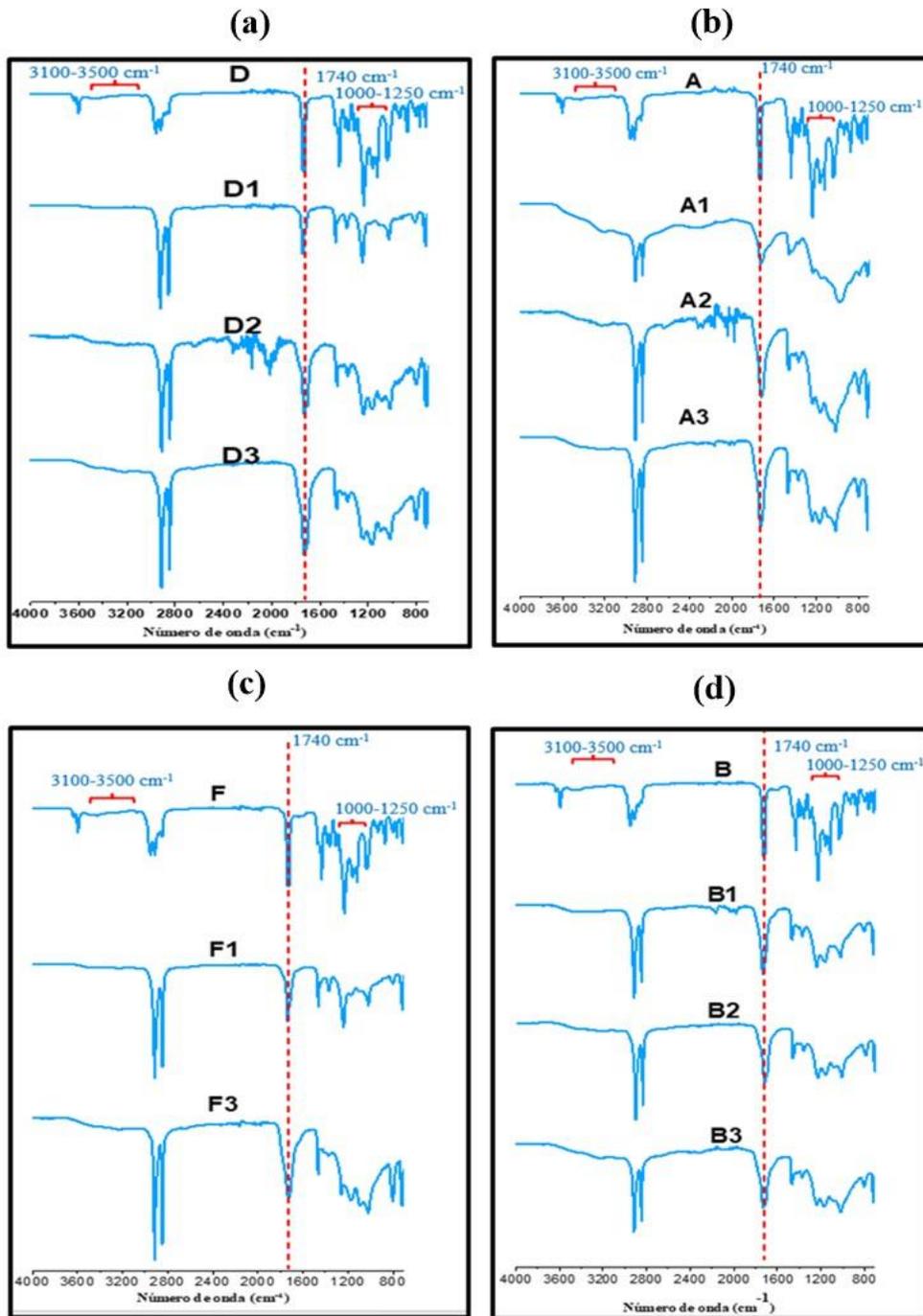
**Tabla 19. Cuantificación de las bandas para evaluar la degradación.**

Composición	Muestra	Índice de Carbonilo (I.C.) (u.a.)
LDPE/EVA	D	3.61
	D1	1.09
	D2	5.89
	D3	11.68
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	A	4.51
	A2	7.62
	A3	14.78
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	5.34
	L1	1.85
	L2	9.81
	L3	12.76

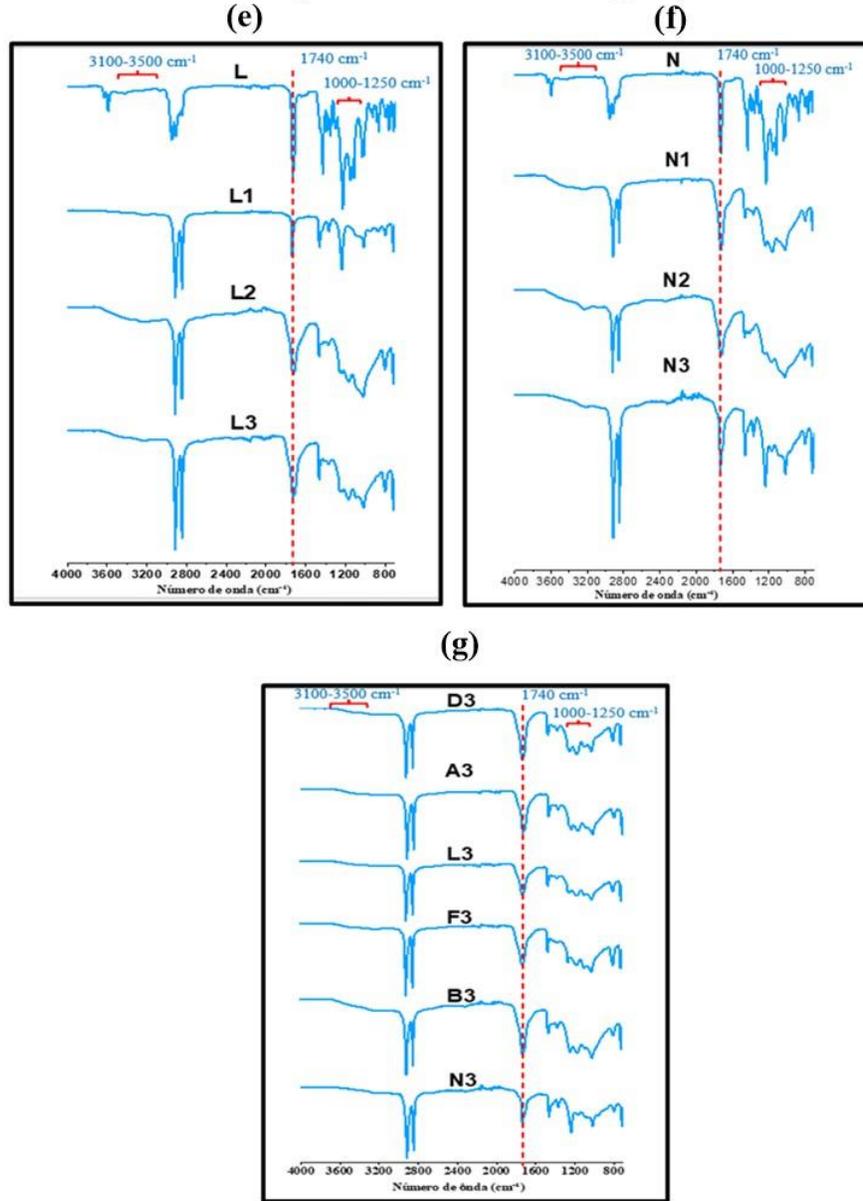
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	4.36
	F1	2.77
	F3	26.41
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	3.69
	B1	9.17
	B2	7.82
	B3	8.76
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	N	5.07
	N1	10.41
	N2	22.72

(Continuación de la Tabla)

Donde: 1=200 h, 2= 400 h, 3=600 h



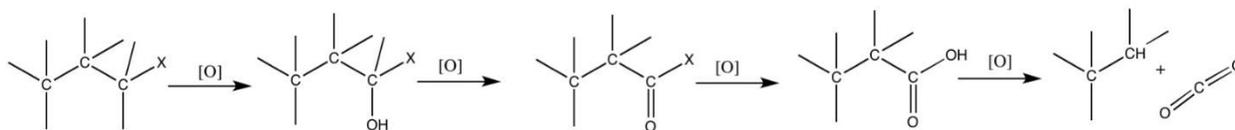
(Continuación de la Figura)



**Figura 45.** FTIR de los compuestos con tratamiento en cámara de envejecimiento con radiación UV-340 nm.

Donde: 1=200 h, 2= 400 h, 3=600 h

D= LDPE/EVA; A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).



**Figura 46.** Proceso de oxidación de materia orgánica vía formación de grupos funcionales.

### 6.8.3 Efecto del envejecimiento UV en la estabilidad térmica de compuestos LDPE/EVA

Se investigó el efecto del envejecimiento acelerado en cámara de luz UV ( $\lambda=340$  nm) con exposición durante 200, 400 y 600 horas sobre las propiedades térmicas de los materiales preparados utilizando la técnica de TGA. Los termogramas de las muestras envejecidas (\*) son presentados en la Figura 47. Se observa que para todas las muestras de LDPE/EVA cargadas con FR, la exposición a la luz UV aumenta la estabilidad térmica del material en comparación con la mezcla LDPE/EVA pura. Esto se debe principalmente al aumento de la polaridad molecular, como resultado de la oxidación, que produce un aumento de la interacción entre los componentes de la mezcla, aumentando la estabilidad térmica del compuesto. Por otro lado, para la mezcla LDPE/EVA, la oxidación disminuyó la compatibilidad, lo que ocasiona una disminución de la estabilidad térmica del material.

Para evaluar el efecto de la exposición a la radiación UV se seleccionaron las muestras D, A, L, F, B y N para los ensayos termogravimétricos. Los termogramas son presentados en la Figura 47.

Para los termogramas de la muestra D (LDPE/EVA) (Figura 47a) se observa una disminución en la temperatura inicial de descomposición con el aumento del tiempo de exposición, indicando que durante el envejecimiento acelerado se producen cadenas/moléculas de baja estabilidad térmica. La masa del residuo formado al término del ensayo es cercana a cero para todas las condiciones de irradiación utilizadas.

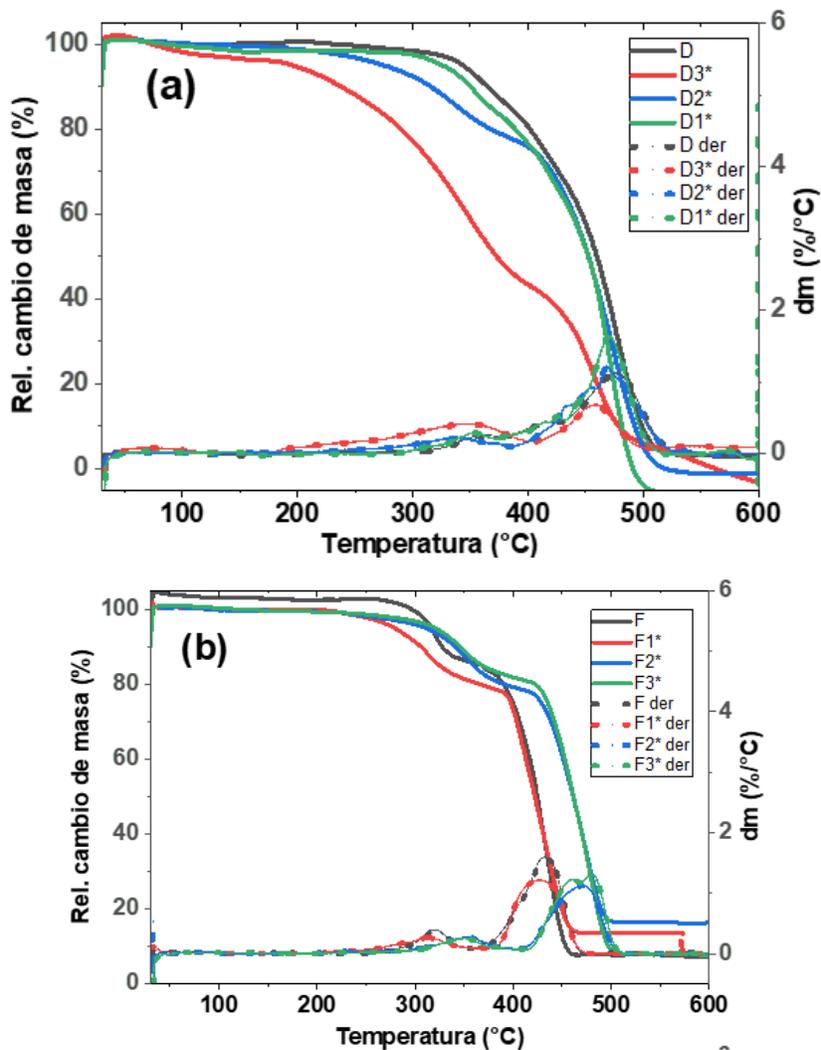
Para la muestra F (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)), se observa que con la irradiación ocurre una disminución en la pérdida de masa asociada a la degradación del APP. Las muestras irradiadas también exhiben una mayor estabilidad térmica y formación de mayor masa residual.

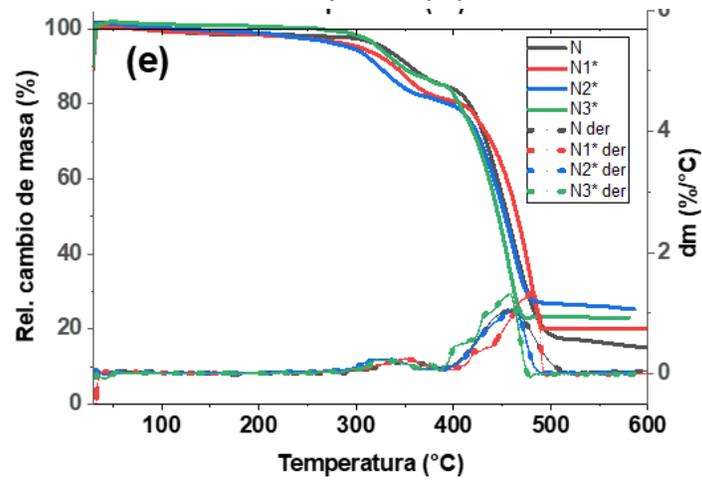
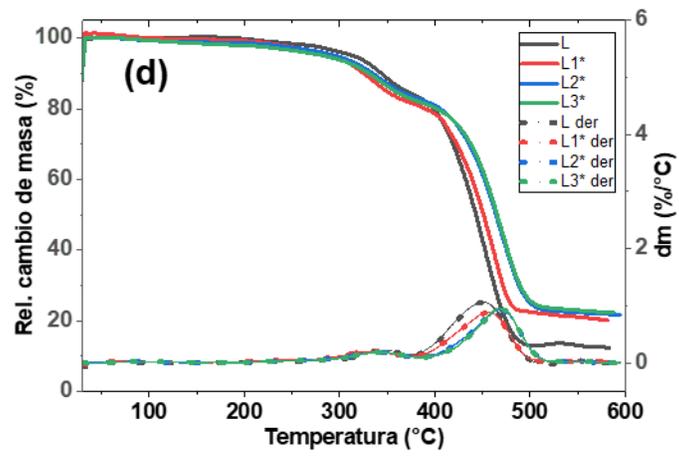
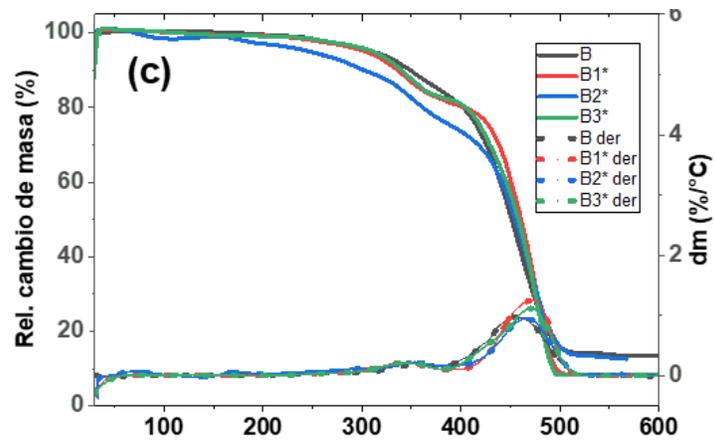
Para la muestra B (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)), se observa que la estabilidad térmica del material no es modificada significativamente con el tiempo de exposición a la radiación UV, indicando que los productos formados son tan estables cuanto la composición de partida.

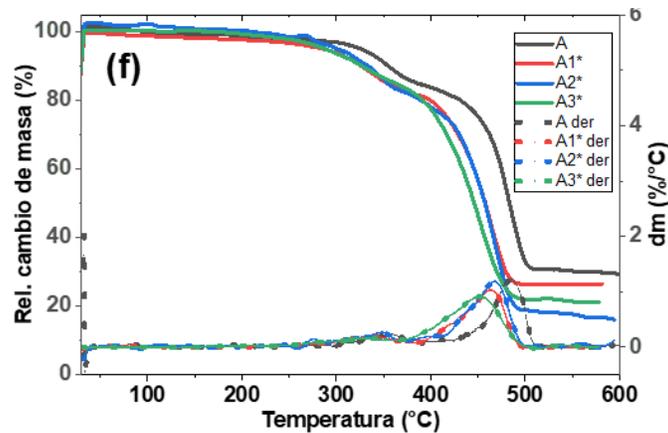
La muestra A (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %), se observa cambio en la estabilidad térmica para la irradiación hasta 200 hs. Después, los cambios estructurales no producen cambio de estabilidad térmica.

La muestra N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)), se observa que no hay cambios significativos en la estabilidad de las muestras con relación a irradiación UV.

Para la muestra L (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)), el aumento en la concentración de APP promueve cambios significativos con relación a la composición N. Se observa que, para los compuestos L, la estabilidad térmica se ve aumentada después de 400 h de exposición a la radiación UV. Este comportamiento es indicativo de la participación del APP en el aumento de estabilidad térmica.







**Figura 47.** Termogramas de TGA y DTG de los compuestos con tratamiento en cámara de envejecimiento con radiación UV-340 nm.

Calentamiento de 30 a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de aire.

Donde:

1=200 h, 2= 400 h, 3=600 h

D= LDPE/EVA; A= LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %); L= LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %); F= LDPE/EVA (90 %), APP (10 %); B= LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %); N= LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %).

#### 6.8.4 Propiedades mecánicas de los compuestos envejecidos

Se investigó el efecto del envejecimiento acelerado en cámara de luz UV ( $\lambda=340$  nm) con exposición durante 200, 400 y 600 horas sobre las propiedades mecánicas de los materiales preparados utilizando la técnica de ensayo de tensión. La exposición a la radiación UV puede afectar significativamente las propiedades mecánicas de los polímeros, lo que lleva a cambios en la resistencia, la ductilidad y la tenacidad. En este contexto, evaluar las propiedades mecánicas mediante ensayo de tensión de las mezclas LDPE/EVA irradiadas con UV es esencial para comprender sus posibles aplicaciones.

El análisis de las propiedades mecánicas a la tensión en películas (espesor  $\sim 1$  mm) demuestra cambios en las propiedades mecánicas de los compuestos irradiados para todas las muestras (Tabla 20). Estos datos permiten evaluar el impacto del envejecimiento en la resistencia, rigidez y ductilidad de los materiales.

**Tabla 20. Propiedades mecánicas de las películas sin envejecer y envejecidas.**

Muestra	Composición	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación (%)
D	LDPE/EVA	3.76	41.36	1345.00
D1*		3.31	59.08	10.00
D2*		3.00	97.94	12.50
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	3.87	26.21	47.29
A1*		3.61	59.49	30.00
A2*		3.61	59.49	16.25
A3*		15.04	1694.52	2.00
B	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	5.50	54.45	40.04
B1*		2.81	21.23	33.75
B3*		10.59	1289.06	4.00
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	7.55	41.81	1085.00
F1*		5.87	59.00	21.25
F2*		6.31	85.90	25.00
F3*		16.50	2362.15	8.75
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	2.12	37.56	70.00
N1*		5.38	37.35	56.00
N2*		7.13	570.43	30.00
N3*		90.38	14474.29	11.25
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	1.87	23.58	17.50
L1*		4.03	46.32	23.75
L2*		2.73	38.79	11.67
L3*		27.73	6333.13	3.00

Donde

1=200 h, 2= 400 h, 3=600 h, el superíndice (\*) se refiere a que se ha realizado el ensayo después del envejecimiento en cámara UV.

Nota: La velocidad de la prueba es de 20 mm/min para los envejecimientos. Para las muestras sin tratar se empleó una velocidad de 50 mm/min.

En general, se observa un aumento significativo en el esfuerzo máximo y el módulo de Young para las películas expuestas a la radiación UV en comparación con las muestras sin exposición. Esto indica que las películas se vuelven más rígidas y resistentes a la deformación a medida que se envejecen, corroborando con el mecanismo de proceso oxidativo propuesto.

Para la muestra D, los esfuerzos máximos disminuyen, el módulo incrementa y la elongación disminuye. Se observa incremento del 236 % en el módulo.

Para la muestra B (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) se observa incremento en el esfuerzo máximo y en el módulo, así como un decremento en elongación. Incremento en el módulo de 2367 % en el módulo.

Para la muestra F (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)), se observa incremento en el esfuerzo máximo y en el módulo, así como un decremento en la elongación. Incremento en el módulo de 5649 % en el módulo.

Para la muestra L (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)), se observa incremento en el esfuerzo máximo y en el módulo, así como un decremento en la elongación. Incremento en el módulo de 26858 % en el módulo.

Para la muestra A (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)) se observa disminución en el esfuerzo máximo y en la elongación, así como un incremento del módulo. Incremento del 6465 % en el módulo. El incremento en el módulo es menor que para la muestra L.

Para la muestra N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)), se observa incremento en el esfuerzo máximo y en el módulo, así como un decremento en la elongación. Incremento en el módulo de 38536 % en el módulo. El incremento en el módulo es muy superior con respecto a la muestra F; la diferencia radica en el efecto de la interacción con StVTz y el efecto fotocatalítico del TiO<sub>2</sub>.

La composición química de un material influye significativamente en su respuesta mecánica y su durabilidad a lo largo del tiempo. Un aumento en el módulo de Young indica un incremento en la rigidez, mientras que una disminución en la elongación a la rotura señala una pérdida de ductilidad y una mayor propensión a la fragilización. Los procesos de envejecimiento, que varían según la composición química del material, pueden acelerar estos cambios. Además, las condiciones de ensayo, como la velocidad de deformación, pueden enmascarar los efectos a largo plazo del envejecimiento, subestimando la vida útil real del material.

La elongación presenta un comportamiento más variable entre las diferentes muestras, sin una tendencia clara respecto al envejecimiento. Se observan tanto aumentos como disminuciones en la elongación para las muestras envejecidas en comparación con las muestras sin envejecer. Esto se explica por los cambios de polaridad de la resina con el tiempo de exposición a la radiación. En algunos casos, la radiación UV puede inducir la formación de enlaces de entrecruzamiento

entre las cadenas poliméricas, lo que puede aumentar la rigidez del material, disminuyendo su ductilidad.

La irradiación UV puede causar mudanza de polaridad de las cadenas poliméricas. Esta alteración aumenta la reticulación, disminuyendo la ductilidad del material, haciéndolas menos capaces de deformarse plásticamente antes de romperse. La reducción observada en la magnitud de estas propiedades puede ser asignada al proceso de degradación que experimenta el material, lo que lleva a la modificación química con cambio en las propiedades asociadas.

## **6.9 COMPOSTAJE**

Para determinar el efecto de la composición de las mezclas preparadas sobre la propiedad de biodegradación del material, se realizaron ensayos de compostaje. Para esto, se aplicó la norma ISO 20200, la cual detalla el procedimiento que se utilizó para determinar la capacidad de desintegración de los materiales en un ambiente de compostaje. La Figura 48 esquematiza el procedimiento general para la preparación y monitoreo de la prueba de compostaje. El método consiste en introducir fragmentos del material en un reactor de polipropileno con composta y someter esta mezcla a condiciones controladas de temperatura y humedad. Durante un período de 90 días, se incuba el reactor a 58°C para simular un proceso de compostaje acelerado. A lo largo de este tiempo, se realiza un monitoreo, ajustando la humedad y mezclando el contenido periódicamente para garantizar condiciones aeróbicas óptimas. Al finalizar la prueba, el residuo se seca y tamiza para su caracterización. El objetivo principal de este protocolo es evaluar la pérdida de masa que es asociada a la biodegradabilidad de los materiales preparados.

La preparación de compostas



El monitoreo del peso (90 días)



Películas al finalizar la prueba



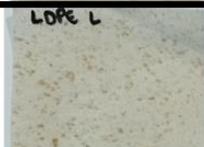
**Figura 48.** Preparación de la prueba de características de biodegradabilidad.

### ***6.9.1 Determinación del grado de desintegración bajo compostaje.***

Durante las pruebas de compostaje (Tabla 21), todas las composiciones de LDPE/EVA presentaron adhesión de material orgánico en la superficie de las muestras. Esta característica es interpretada como resultado del efecto del crecimiento microbiano en la superficie de los compuestos. Esta interacción sugiere que las composiciones evaluadas pueden actuar como un sustrato favorable para el desarrollo de los microorganismos. Esta interpretación también es evidenciada por el amarillamiento de las muestras, característico del proceso de oxidación. Los resultados obtenidos indican que las diferentes composiciones del LDPE/EVA experimentaron cambios químicos durante el proceso de compostaje y el efecto de composición determina la intensidad de los cambios. Por lo tanto, la adhesión de material orgánico a la superficie de las

muestras, junto con el amarillamiento observado, es indicativo de que la matriz polimérica es susceptible a la actividad microbiana. Lo que, a su vez, comprueba que los aditivos utilizados mejoran la capacidad de la resina LDPE/EVA de ser biodegradada, bajo estas condiciones de compostaje. Aht-Ong et al. afirman que para que el LDPE, así como el LDPE/EVA presenten biodegradabilidad, la adhesión de materia orgánica a superficie de las muestras es favorable a la biodegradación; además mencionan que la absorción de humedad también está relacionada a este proceso. El EVA favorece las interacciones con la materia orgánica [94]. Zan et al. reportan que diversos autores mencionan que el  $\text{TiO}_2$  funciona como fotocatalizador promoviendo la formación de especies activas, por lo que comprobaron con resina del PS [95]. Por otro lado, Yan et al. [96] proporcionaron un mecanismo de hidrólisis para el APP, en cuanto que Yuan et al. publicaron los mecanismos de liberación de fósforo en un suelo calcáreo [97]. En la misma línea, Ramesh et al., describen la utilización de zeolitas en la liberación lenta y controlada de fósforo y nitrógeno en el suelo [98].

Tabla 21. Fotografías de día 0, y día 90 de los sistemas analizados por las pruebas ISO 20200.

Muestra	Inicio	Final
100 % LDPE/EVA		
62 % LDPE/EVA 25 % APP 10 % StVTz 3 % ZeoChem		
70 % LDPE-EVA 20 % APP 10 % StVTz		
90 % LDPE-EVA 10 % APP		
77.5 % LDPE-EVA 10 % APP 10 % StVTz 2.5 % TiO <sub>2</sub>		

Los valores iniciales de la masa (antes y después del compostaje) son utilizados para determinar el grado de desintegración (factor D), de acuerdo con la ecuación 1:

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} * 100 \quad (Ec. 7)$$

Donde:

$m_i$  = Es la materia seca inicial del material de prueba.

$m_r$  = Es la materia seca del residual del material de prueba recuperado en el tamizado.

Los datos obtenidos del grado de desintegración para cada una de las muestras evaluadas se presentan en la Tabla 22.

**Tabla 22. Masa inicial, final y factor de desintegración de los sistemas analizados por la prueba ISO 20200.**

Muestra	Composición	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Factor D de Desintegración promedio (%)
D	LDPE/EVA	10.00	12.85	-28.50
G	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	10.00	11.35	-13.50
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	10.00	10.00	0.00
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	10.00	10.85	-8.58
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	10.00	11.45	-14.50
I	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	10.40	10.33	0.58
E	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	9.50	9.73	-2.46
J	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	10.20	10.70	- 4.98
H	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	10.00	11.25	-12.50
O	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	10.00	11.50	-15.00
M	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)	10.20	10.17	0.20
P	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	10.10	11.04	-9.39
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	10.00	10.85	-8.50

El material de referencia empleado es la resina LDPE/EVA pura (muestra D), que presenta un factor de desintegración del 28.5%. Un aumento en la masa durante el proceso de compostaje sugiere una contaminación o absorción de material, típico del proceso de hidratación.

Para la muestra F ((LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)) un valor de factor de desintegración de -14.5, valor mayor al presentado por la resina pura, indicando que, a pesar de que el APP es higroscópico, la disminución de masa implica que hay un proceso concurrente. Es probable que, a pesar de la hidratación, también esté ocurriendo degradación/desintegración.

Para la muestra M ((LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)), se observa que el factor de desintegración aumenta sensiblemente (0.20). Es probable que la composición favorezca más la desintegración del material comparada a las composiciones anteriores descritas.

Para la muestra I ((LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) el valor es de 0.58. Para la muestra E ((LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) el valor es de -2.46. Se observa que el aumento de TiO<sub>2</sub> no favorece la desintegración del material. Lo mismo comportamiento puede ser observado para las muestras J ((LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), H ((LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y O ((LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)), donde se observa una disminución en el factor de desintegración con el aumento de la concentración de TiO<sub>2</sub>. Obviamente, es posible que para estas composiciones el factor hidratación sea más pronunciado.

Para la muestra P (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)) el factor de desintegración es de -9.39 en cuanto que, para la muestra G (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)) presenta un factor de desintegración de -13.50 y para la muestra N ((LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) es de -8.50. Al incrementar la concentración de TiO<sub>2</sub> produce efecto distinto en el incremento de la desintegración.

Para la muestra A ((LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)) el factor es de 0. Se observa que la adición de StVTz promueve el aumento más significativo en el factor de desintegración. A medida en que aumentamos la concentración de TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, la observación visual de cambios en la adhesión de la composta asociados a la higroscopicidad de los aditivos y de la resina oxidada puede validar el efecto microbiano sobre el proceso de compostaje. Por lo cual, se requieren estudios complementarios para validar los datos.

Considerando que durante la degradación debe haber liberación de nitrógenos provenientes del APP y del StVTz, el análisis de concentración de nitrógeno en la composta (C/N) es indicativo de la biodegradabilidad del material. El estudio del análisis de concentración de nitrógeno se encuentra en fase final de realización y se espera tener estos resultados para la presentación del examen de grado.

## 6.10 PROPIEDADES MICROBIOLÓGICAS DE LOS COMPUESTOS

El ensayo de halo de inhibición es una técnica microbiológica que evalúa la sensibilidad de una bacteria en presencia de determinadas sustancias. Se inocula una caja Petri con un medio de cultivo y la bacteria de interés gram negativo (*E. coli*) y gram positivo (*Staphylococcus aureus*). Posteriormente, las muestras en formato de disco, con diámetro de 1 cm, son utilizadas para analizar el crecimiento de microorganismos en el medio de cultivo previamente preparado. Las muestras son incubadas por 24 horas y se evalúa la formación de halo de inhibición y/o crecimiento de microorganismos sobre las muestras. Con este ensayo se determina si la bacteria es susceptible (inhibida por la concentración del material) o resistente (no es inhibida). Esta información es crucial para determinar si el material presenta actividad microbiológica. Los resultados de este ensayo son presentados en la Tabla 22. Los resultados muestran que no hay formación de halo de inhibición; tampoco se observa el crecimiento de microorganismos sobre las muestras. Bekhit et. al.[66] reportaron una zona de inhibición de 7 mm contra *E. coli* y *Staphylococcus aureus* para mezclas de LDPE/EVA tratadas con irradiación. Roszkowsk et. al. [67] reportaron que híbridos imida-tetrazol exhibieron inhibición al crecimiento de microorganismos contra diversas cepas de bacterias, incluyendo *E. coli* y *Staphylococcus aureus*. Maryani et. al. [68] reportaron que el polvo de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa también exhibe características antibacterianas para bacterias del tipo *E. coli* y *Staphylococcus aureus*. Por lo tanto, se espera que para las composiciones de LDPE/EVA con tetrazol y  $\text{TiO}_2$  presenten actividad antimicrobiana.

Las muestras sometidas a compostaje también fueron evaluadas para determinar actividad antimicrobiana. Estas muestras presentaron una disminución de la zona de inhibición, caracterizada por la no formación del halo de inhibición. Hasta el momento, no ha sido posible determinar si hubo crecimiento de microorganismos sobre las muestras.

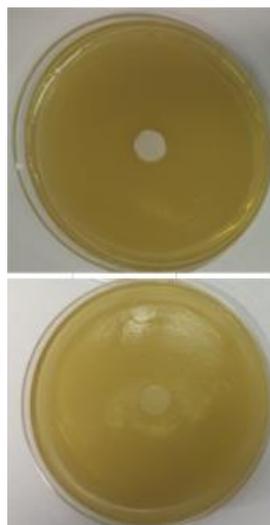
**Tabla 23. Resultados de las propiedades microbiológicas.**

Muestra	Composición	Resultados	
		E. coli	Staphylococcus aureus
D	LDPE/EVA	Negativo	Negativo
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	Negativo	Negativo
G	LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	Negativo	Negativo
C	LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	Negativo	Negativo
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	Negativo	Negativo
B	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	Negativo	Negativo
J	LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	Negativo	Negativo
H	LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Negativo	Negativo
O	LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	Negativo	Negativo
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	Negativo	Negativo
I	LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	Negativo	Negativo
E	LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Negativo	Negativo
K	LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	Negativo	Negativo
M	LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), 10 % StVTz	Negativo	Negativo
P	LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (0.5 %)	Negativo	Negativo
Q	LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (1.5 %)	Negativo	Negativo
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	Negativo	Negativo

Como se presenta en la Figura 49, todas las composiciones evaluadas no presentaron formación de halo de inhibición, siendo consideradas.

**LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %),  
StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)**

**LDPE/EVA**

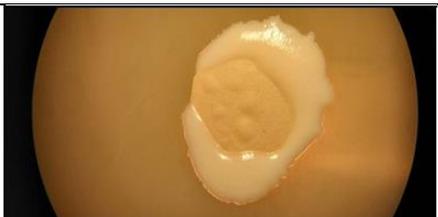


**Figura 49.** Ejemplo de halo de inhibición.

En la Tabla 24 se muestran imágenes de los sustratos de las composiciones **D** y **N** contra *Staphylococcus Aureus* (SA) a los 15 días de realizados los ensayos. Para la muestra **D**, en la condición sin tratamiento, se observa la formación de bacterias sobre el sustrato de la muestra. Después del tratamiento por compostaje, se observa que hubo un crecimiento de bacterias más acentuado. Para la muestra sometida a envejecimiento acelerado, después de 600 horas de irradiación, visualmente se observa tanto el crecimiento superficial de microorganismos como la formación de núcleos (dominios o islas) internos con crecimiento de microorganismos.

Para la muestra **N**, en la condición sin tratamiento, no hubo crecimiento de bacterias en el sustrato. Esto se justifica por los efectos antimicrobianos asociados al heterociclo tetrazol. Sin embargo, para las condiciones de compostaje y envejecimiento acelerado, se observa un aumento significativo de crecimiento de microorganismos, en comparación con la muestra **D**. Adicional al crecimiento de microorganismos, se observa la presencia de hongos lo que demuestra mayor biodegradabilidad para estas composiciones.

**Tabla 24. Crecimiento de bacterias por halo de inhibición contra SA a los 15 días.**

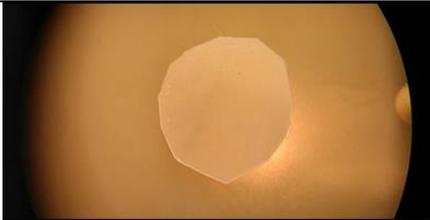
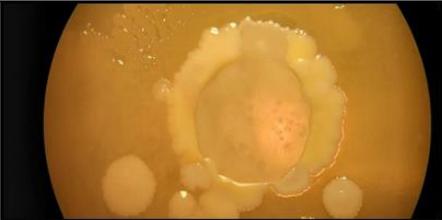
Condición	Composición	
	D (LDPE/EVA)	N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %))
Sin tratamiento		
Después del compostaje		
Después de 600 h de exposición		

En la Tabla 25 se muestran imágenes de los sustratos de las composiciones **D** y **N** contra *Escherichia Coli* (E. Coli.) a los 15 días de realizados los ensayos.

Para la muestra **D**, en la condición sin tratamiento, no se observa la formación de bacterias sobre el sustrato de la muestra. Después del tratamiento por compostaje, se observa hubo un crecimiento de bacterias. Para la muestra sometida a envejecimiento acelerado, después de 600 horas de irradiación, visualmente se observa tanto el crecimiento superficial de microorganismos como la formación de núcleos (dominios o islas) internos con crecimiento de microorganismos.

Para la muestra **N**, en la condición sin tratamiento, hubo crecimiento de bacterias en el sustrato, lo que demuestra que el tetrazol no es activo para este tipo de bacteria. Sin embargo, para las condiciones de compostaje y envejecimiento acelerado, se observa un aumento significativo de crecimiento de microorganismos, en comparación con la muestra **D**. Adicional al crecimiento de microorganismos, se observa la presencia de hongos sobre la muestra sometida al compostaje, lo que demuestra mayor biodegradabilidad para estas composiciones.

**Tabla 25. Crecimiento de bacterias por halo de inhibición contra E-coli a los 15 días.**

Condición	Composición	
	D (LDPE/EVA)	N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %))
Sin tratamiento		
Después del compostaje		
Después de 600 h de exposición		

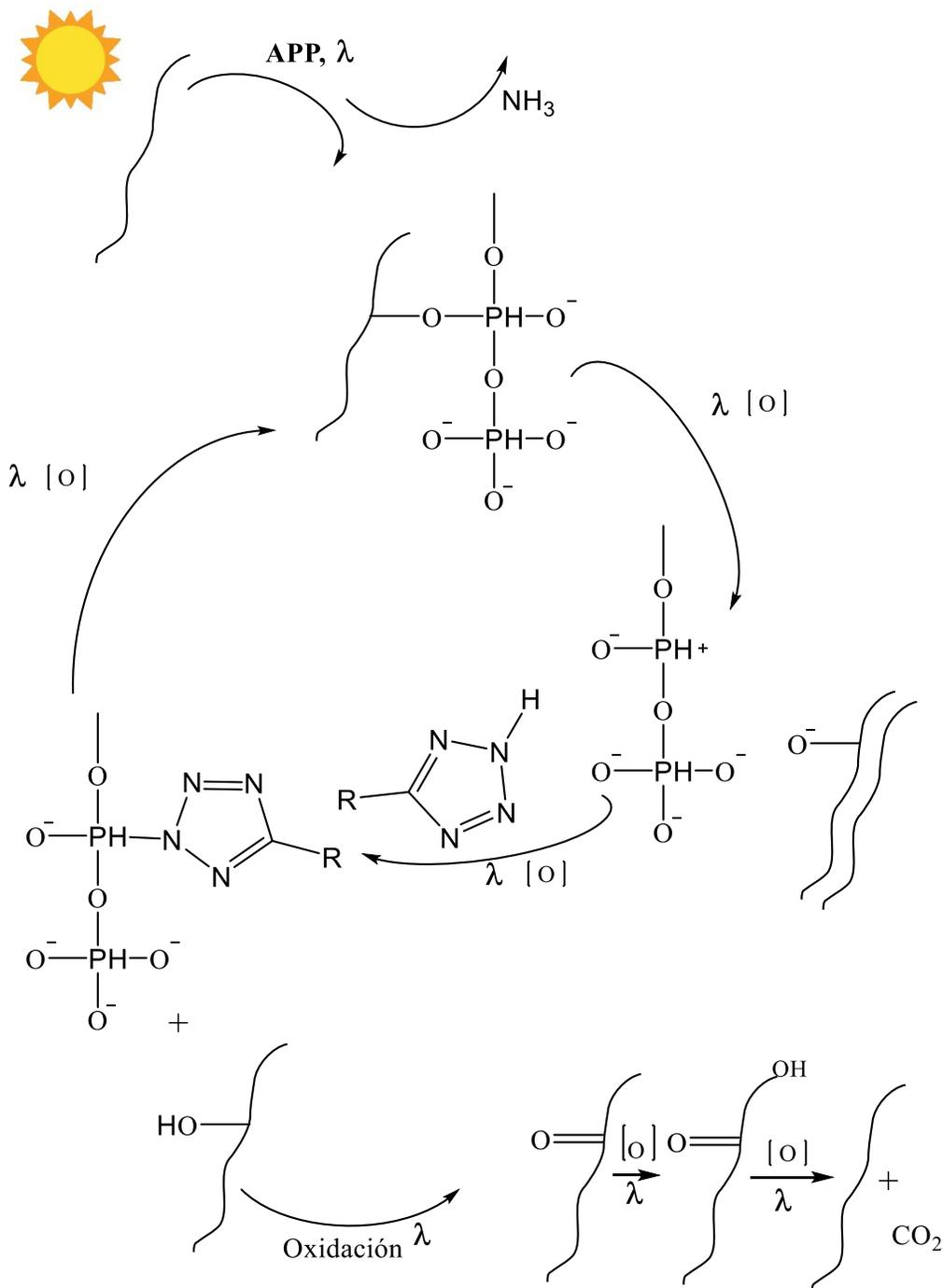
## 6.11 MECANISMO PROPUESTO DE FOTODEGRADABILIDAD

Basándonos en los resultados e información obtenidos a lo largo de todo este estudio, y considerando la estructura química de los compuestos sintetizados, así como los demás aditivos (APP, TiO<sub>2</sub> y/o ZeoChem) y las condiciones experimentales empleadas, es posible proponer que:

- Las propiedades FR de las composiciones evaluadas no fueron comprometidas por la adición de TiO<sub>2</sub> o Zeochem. La extensión de la propiedad FR es dependiente de la composición de la muestra.
- Se observa un aumento en la concentración de oxígeno para todas las composiciones irradiadas con luz UV. Nuevamente, la extensión de la concentración de oxígeno es dependiente de la composición.
- La exposición a la radiación UV promueve efectos diversos en las propiedades térmicas y mecánicas de las composiciones irradiadas, pero es posible establecer una relación con las composiciones de las muestras.
- En IR para todos los compuestos que tienen APP se observa pérdida de N-H, pérdida de NH<sub>3</sub> (amoníaco). Segundo la fotodegradación no depende de la presencia del dióxido de titanio. Por lo que lo primero que ocurre es la liberación de amoníaco. Por lo que se propone que la resina se une con un éster fosfato. Formando intermediarios. El intermediario rompe transfiriendo oxígeno a la cadena carbónica. Generando 2 especies una positiva que es la del fósforo y una negativa que es la del oxígeno. La propuesta es que en ese momento en presencia del APP ocurre eso pero que en presencia de tetrazol se acentúa el efecto. Por lo que se propone que al formar el intermediario el tetrazol (ácido) transfiere un hidrógeno para el oxígeno y ataca al fósforo estabilizando oxígeno y fósforo al estabilizar el oxígeno se va para H, empezando un proceso de oxidación hasta liberar CO<sub>2</sub>. la otra parte forma una especie intermediaria que activa otro oxígeno para la reacción. En la presencia de tetrazol se va a formar un fósforo ligado al nitrógeno lo cual sigue para oxidación y puede regresar al proceso de oxidación. Transfiriendo oxígeno para la cadena polimérica.

Basado en estos resultados, es posible que el APP actué como fuente interna de oxígeno para la oxidación de la resina. Entretanto, necesita ser estabilizado para continuar a promover el proceso. Para estabilizar el APP, la adición de StVTz promueve el entrecruzamiento con APP, liberando nuevos sitios de oxígeno para participar del proceso de degradación. El TiO<sub>2</sub> en baja

concentración y en condición de exposición de luz UV (alta energía) es responsable por promover la formación de especies oxidantes activas. En estas premisas, el mecanismo propuesto para el proceso de fotodegradación (que puede ser extendido para el proceso de biodegradación) de las composiciones evaluadas se muestra en la Figura 50.



**Figura 50.** Mecanismo propuesto de foto degradabilidad.

## CONCLUSIONES

La conversión del SAN en StVTz aumenta significativamente la  $T_g$  del nuevo copolímero (de 113.58 a 149.87 °C), indicando a su vez un incremento en la rigidez de las cadenas poliméricas.

Las composiciones preparadas de LDPE/EVA mostraron una estabilidad térmica, proporcional a la composición de acuerdo con los termogramas de DSC y TGA.

Los FTIR de las composiciones preparadas no muestran indicios de reacciones químicas para las 16 composiciones.

Para todas las composiciones preparadas los aditivos influyen significativamente en las propiedades mecánicas de los compuestos de LDPE/EVA.

Todas las composiciones evaluadas demostraron una mejora significativa en el desempeño de FR en comparación con la resina comercial LDPE/EVA. Específicamente, las composiciones N, A y L lograron cumplir con la clasificación UL-94 HB. Además, esas composiciones presentaron una reducción del pHRR cercana al 60 %.

La comprobación de formación de enlaces C-O (mediante FTIR) se observa en los compuestos comerciales de LDPE/EVA para los diferentes tiempos de exposición. Los anterior demuestra que los aditivos presentes inducen cambios estructurales (proceso oxidativo) en el material irradiado.

Los cambios estructurales provocados por la exposición a la radiación son caracterizados por cambios de coloración (colorimetría), un aumento de la estabilidad térmica (TGA) y una modificación en las propiedades mecánicas (tensión de película delgada) y antimicrobianas para los compuestos evaluados (halo de inhibición).

Los ensayos de compostaje muestran procesos simultáneos de hidratación y desintegración.

Existe una relación entre los aditivos, la retardancia a la flama y la degradación y de los compuestos de LDPE/EVA.

Se propone que el APP pudiera aportar oxígeno en ambos procesos. Con base en esto se propone un mecanismo de fotodegradación aplicado a los compuestos estudiados.

La composición N (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)), cumple mejor con los requisitos de retardancia a la flama y degradabilidad de los compuestos estudiados.

## TRABAJO FUTURO

Se realizaron diferentes concentraciones de LDPE/EVA, APP, TiO<sub>2</sub>, a futuro, se podría profundizar en la modificación de los aditivos para mejorar la compatibilidad, utilizando algún tratamiento químico y/o térmico; de igual manera, se puede estudiar la adición de un agente reticulante en los sistemas de retardación a la flama, además de estudiar la interacción con un aditivo retardante a la flama diferente al APP. Es necesario realizar ensayos de compostaje para las composiciones preparadas en cámara de envejecimiento a fin de conocer el efecto que genera en los materiales en cuanto a su capacidad de degradación. Es necesario discutir los resultados de las composiciones en cuanto a la concentración de nitrógeno en la composta, para determinar su viabilidad. Es necesario generar un diseño de experimentos efectivo para la selección de los compuestos o evaluar alguna alternativa, pues la exposición en cámara de envejecimiento acelerado representa mucho tiempo e infraestructura.

Una de las limitaciones de los compuestos preparados fueron los resultados mecánicos de los materiales. Si bien sus propiedades podrían hacerlo aplicable para algunas aplicaciones donde los requerimientos mecánicos lo permitan, sus propiedades mecánicas podrían mejorar si se mejora la dispersión y distribución del copolímero StVTz, además de mejorar sus propiedades finales para la aplicación.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. H. Nguyen et al., “A concept for the biotechnological minimizing of emerging plastics, micro- and nano-plastics pollutants from the environment: A review,” *Environ Res*, vol. 216, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.envres.2022.114342.
- [2] S. Das, C. Liang, and J. B. Dunn, “Plastics to fuel or plastics: Life cycle assessment-based evaluation of different options for pyrolysis at end-of-life,” *Waste Management*, vol. 153, pp. 81–88, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2022.08.015.
- [3] G. P. Karmakar, “Regeneration and Recovery of Plastics,” in *Encyclopedia of Materials: Plastics and Polymers*, Elsevier, 2022, pp. 634–651. doi: 10.1016/b978-0-12-820352-1.00045-6.
- [4] Z. Yao, H. J. Seong, and Y. S. Jang, “Environmental toxicity and decomposition of polyethylene,” Sep. 01, 2022, Academic Press. doi: 10.1016/j.ecoenv.2022.113933.

- [5] T. D. Nielsen, K. Holmberg, and J. Stripple, “Need a bag? A review of public policies on plastic carrier bags – Where, how and to what effect?,” *Waste Management*, vol. 87, pp. 428–440, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.02.025.
- [6] A. Sivan, “New perspectives in plastic biodegradation,” Jun. 2011. doi: 10.1016/j.copbio.2011.01.013.
- [7] P. Kaewklin, U. Siripatrawan, A. Suwanagul, and Y. S. Lee, “Active packaging from chitosan-titanium dioxide nanocomposite film for prolonging storage life of tomato fruit,” *Int J Biol Macromol*, vol. 112, pp. 523–529, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.01.124.
- [8] M. Mochizuki and M. Hiram, “Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters,” 1997.
- [9] Z. Cai, D. Čadek, P. Šmejkalová, A. Kadeřábková, M. Nová, and A. Kuta, “The modification of properties of thermoplastic starch materials: Combining potato starch with natural rubber and epoxidized natural rubber,” *Mater Today Commun*, vol. 26, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101912.
- [10] Y. Han et al., “Effects of tensile stress and soil burial on mechanical and chemical degradation potential of agricultural plastic films,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 12, no. 19, pp. 1–13, Oct. 2020, doi: 10.3390/su12197985.
- [11] A. ter Halle and J. F. Ghiglione, “Nanoplastics: A Complex, Polluting Terra Incognita,” Nov. 02, 2021, American Chemical Society. doi: 10.1021/acs.est.1c04142.
- [12] J. R. Jambeck et al., “Plastic waste inputs from land into the ocean,” *Science (1979)*, vol. 347, no. 6223, pp. 768–771, Feb. 2015, doi: 10.1126/science.1260352.
- [13] J. D. Drummond, H. A. Nel, A. I. Packman, and S. Krause, “Significance of Hyporheic Exchange for Predicting Microplastic Fate in Rivers,” *Environ Sci Technol Lett*, vol. 7, no. 10, pp. 727–732, Oct. 2020, doi: 10.1021/acs.estlett.0c00595.
- [14] A. Kukkola, S. Krause, I. Lynch, G. H. Sambrook Smith, and H. Nel, “Nano and microplastic interactions with freshwater biota – Current knowledge, challenges and future solutions,” Jul. 01, 2021, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.envint.2021.106504.
- [15] T. T. Awet et al., “Effects of polystyrene nanoparticles on the microbiota and functional diversity of enzymes in soil,” *Environ Sci Eur*, vol. 30, no. 1, Dec. 2018, doi: 10.1186/s12302-018-0140-6.

- [16] G. Meral, "Global Plastics Outlook POLICY SCENARIOS TOO2060," 2060.
- [17] A. Chamas et al., "Degradation Rates of Plastics in the Environment," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 9, pp. 3494–3511, Mar. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06635.
- [18] G. E. Luckachan and C. K. S. Pillai, "Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives," *J Polym Environ*, vol. 19, no. 3, pp. 637–676, Sep. 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- [19] M. Minatoya and R. Kishi, "A review of recent studies on bisphenol a and phthalate exposures and child neurodevelopment," Apr. 01, 2021, MDPI. doi: 10.3390/ijerph18073585.
- [20] I. Jakubowicz, "Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE)," *Polym Degrad Stab*, vol. 80, no. 1, pp. 39–43, 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00380-4.
- [21] S. Mangaraj, A. Yadav, L. M. Bal, S. K. Dash, and N. K. Mahanti, "Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review," *J Packag Technol Res*, vol. 3, no. 1, pp. 77–96, Mar. 2019, doi: 10.1007/s41783-018-0049-y.
- [22] S. Das, C. Liang, and J. B. Dunn, "Life Cycle Assessment of Polymers and Their Recycling," in *ACS Symposium Series*, vol. 1391, American Chemical Society, 2021, pp. 143–170. doi: 10.1021/bk-2021-1391.ch008.
- [23] J. R. A. Pires, V. G. L. Souza, and A. L. Fernando, "Valorization of energy crops as a source for nanocellulose production – Current knowledge and future prospects," *Ind Crops Prod*, vol. 140, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111642.
- [24] M. C. Zambrano, J. J. Pawlak, and R. A. Venditti, "Effects of chemical and morphological structure on biodegradability of fibers, fabrics, and other polymeric materials," *Bioresources*, vol. 15, no. 4, pp. 9786–9833, Sep. 2020, doi: 10.15376/biores.15.4.Zambrano.
- [25] W. C. Li, H. F. Tse, and L. Fok, "Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects," Oct. 01, 2016, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.05.084.
- [26] E. Yousif and R. Haddad, "Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review," *Springerplus*, vol. 2, no. 1, p. 398, Dec. 2013, doi: 10.1186/2193-1801-2-398.
- [27] S. S. Ali, I. A. Qazi, M. Arshad, Z. Khan, T. C. Voice, and C. T. Mehmood, "Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes,"

Environ Nanotechnol Monit Manag, vol. 5, pp. 44–53, May 2016, doi: 10.1016/j.enmm.2016.01.001.

[28] I. Nabi et al., “Complete Photocatalytic Mineralization of Microplastic on TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Film,” *iScience*, vol. 23, no. 7, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.isci.2020.101326.

[29] C. Maraveas, “Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste,” May 01, 2020, MDPI AG. doi: 10.3390/POLYM12051127.

[30] P. Milani, D. França, A. G. Balieiro, and R. Faez, “Polymers and its applications in agriculture,” *Polimeros*, vol. 27, no. 3, pp. 256–266, Sep. 2017, doi: 10.1590/0104-1428.09316.

[31] L. da Silva et al., “Synthesis and characterization of styrene-vinyl tetrazole copolymers for their application as a solid electrolyte,” *React Funct Polym*, vol. 167, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105007.

[32] A. F. Tarchoun, D. Trache, T. M. Klapötke, A. Abdelaziz, M. Derradji, and S. Bekhouche, “Chemical design and characterization of cellulosic derivatives containing high-nitrogen functional groups: Towards the next generation of energetic biopolymers,” *Defence Technology*, vol. 18, no. 4, pp. 537–546, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.dt.2021.03.009.

[33] C. Sareena, M. P. Sreejith, M. T. Ramesan, and E. Purushothaman, “Biodegradation behaviour of natural rubber composites reinforced with natural resource fillers - Monitoring by soil burial test,” *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 33, no. 5, pp. 412–429, Mar. 2014, doi: 10.1177/0731684413515954.

[34] Y. Zhong, P. Godwin, Y. Jin, and H. Xiao, “Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review,” Jan. 01, 2020, KeAi Communications Co. doi: 10.1016/j.aiepr.2019.11.002.

[35] R. Scaffaro, A. Maio, F. Sutura, E. ortunato Gulino, and M. Morreale, “Degradation and recycling of films based on biodegradable polymers: A short review,” Apr. 01, 2019, MDPI AG. doi: 10.3390/polym11040651.

[36] H. Chakhtouna, H. Benzeid, N. Zari, A. el kacem Qaiss, and R. Bouhfid, “Recent progress on Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, no. 33, pp. 44638–44666, Sep. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-14996-y.

[37] X. Zhou et al., “Electrochemical oxidation of pyrrole, pyrazole and tetrazole using a TiO<sub>2</sub> nanotubes based SnO<sub>2</sub>-Sb/3D highly ordered macro-porous PbO<sub>2</sub> electrode,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 826, pp. 181–190, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.08.039.

[38] M. A. Barakat and R. Kumar, “SPRINGER BRIEFS IN MOLECULAR SCIENCE GREEN CHEMISTRY FOR SUSTAINABILITY Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles Degradation of Pollutants in Wastewater.” [Online]. Available: <http://www.springer.com/series/10045>

[39] M. Mesgari, A. H. Aalami, and A. Sahebkar, “Antimicrobial activities of chitosan/titanium dioxide composites as a biological nanolayer for food preservation: A review,” Apr. 15, 2021, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.099.

[40] V. D. Ghule, S. Radhakrishnan, and P. M. Jadhav, “Computational studies on tetrazole derivatives as potential high energy materials,” *Struct Chem*, vol. 22, no. 4, pp. 775–782, Aug. 2011, doi: 10.1007/s11224-011-9755-6.

[41] L. V. Myznikov, S. V. Vorona, and Y. E. Zevatskii, “Biologically active compounds and drugs in the tetrazole series,” *Chem Heterocycl Compd (N Y)*, vol. 57, no. 3, pp. 224–233, Mar. 2021, doi: 10.1007/s10593-021-02897-4.

[42] S. Dacrory and A. M. Fahim, “Synthesis, anti-proliferative activity, computational studies of tetrazole cellulose utilizing different homogenous catalyst,” *Carbohydr Polym*, vol. 229, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2019.115537.

[43] F. A. Pokatilov, V. N. Kizhnyaev, E. V. Akamova, and O. A. Edel'shtein, “Effect of Alkylation of Tetrazole Rings on the Properties of Carbochain and Heterochain Tetrazole-Containing Polymers,” *Polymer Science - Series B*, vol. 62, no. 3, pp. 190–195, May 2020, doi: 10.1134/S1560090420030124.

[44] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, “Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results,” 1995.

[45] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill, “Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films,” *Sci Rep*, vol. 4, Apr. 2015, doi: 10.1038/srep04043.

[46] M. C. Nevárez Martínez, P. J. Espinoza-Montero, F. Quiroz, and B. Ohtani, “Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO<sub>2</sub>,” 2017. [Online]. Available: [www.saber.ula.ve/avancesenquimica](http://www.saber.ula.ve/avancesenquimica)

[47] C. Feng, M. Liang, J. Jiang, J. Huang, and H. Liu, “Flame retardancy and thermal degradation behavior of efficient intumescent flame retardant LDPE composite containing 4A zeolite,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 118, pp. 9–19, Mar. 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2015.12.008.

[48] E. R. Ghomi et al., “The Flame Retardancy of Polyethylene Composites: From Fundamental Concepts to Nanocomposites,” Nov. 01, 2020, MDPI. doi: 10.3390/molecules25215157.

[49] A. I. Al-Mosawi, “Flammability of Composites,” in *Lightweight Composite Structures in Transport: Design, Manufacturing, Analysis and Performance*, Elsevier Inc., 2016, pp. 361–371. doi: 10.1016/B978-1-78242-325-6.00014-1.

[50] J. Mosnáček, A. A. Basfar, T. M. Shukri, and M. A. Bahattab, “Poly (ethylene vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE)/ammonium polyphosphate (APP) composites cross-linked by dicumyl peroxide for wire and cable applications,” *Polym J*, vol. 40, no. 5, pp. 460–464, 2008, doi: 10.1295/polymj.PJ2007153.

[51] S. Fu, P. Song, and X. Liu, “Thermal and flame retardancy properties of thermoplastics/natural fiber biocomposites,” in *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Elsevier Inc., 2017, pp. 479–508. doi: 10.1016/B978-0-08-100411-1.00019-4.

[52] Zuluaga Parra, Jose David (2022). Estudio de la modificación de hueso de aguacate y su incorporación en una matriz de PLA/EVA y polifosfato de amonio compatibilizado, para la mejora en las propiedades de retardancia a la flama [Tesis doctoral]. CIQA.

[53] Y. Liu, D. Y. Wang, J. S. Wang, Y. P. Song, and Y. Z. Wang, “A novel intumescent flame-retardant LDPE system and its thermo-oxidative degradation and flame-retardant mechanisms,” *Polym Adv Technol*, vol. 19, no. 11, pp. 1566–1575, 2008, doi: 10.1002/pat.1171.

[54] Y. Guo, J. Guo, Z. Huang, and L. Teng, “LDPE/LLDPE/APP intumescent flame retardant systems: Molding parameters and properties,” in *Advanced Materials Research*, 2011, pp. 112–115. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.317-319.112.

[55] Fordyce, R. G. and E. C. Chapin: /. *Am. Chem. Soc.*, 69, 581 (1947).

[56] Hatate, Y., T. Hano, T. Miyata, F. Nakashio and W. Sakai: *Kagaku Kogaku*, 35, 903

(1971).

[57] Miyata, T. and F. Nakashio: *Kagaku Kogaku*, 37, 607 (1973).

[58] K. Jetsrisuparb, H. Ben Youcef, A. Wokaun, and L. Gubler, “Radiation grafted membranes for fuel cells containing styrene sulfonic acid and nitrile comonomers,” *J Memb Sci*, vol. 450, pp. 28–37, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.memsci.2013.08.037.

[59] Y. W. Kim, J. T. Park, J. H. Koh, D. K. Roh, and J. H. Kim, “Anhydrous proton conducting membranes based on crosslinked graft copolymer electrolytes,” *J Memb Sci*, vol. 325, no. 1, pp. 319–325, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.07.043.

[60] J. Li, J. Wang, X. Chen, Z. Lv, T. Chen, and T. Wang, “A highly conductive proton exchange membrane for high temperature fuel cells based on poly(5-vinyl tetrazole) and sulfonated polystyrene,” *Solid State Ion*, vol. 255, pp. 128–134, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.ssi.2013.12.014.

[61] Francisco Vieira, Luana (2017). *Síntesis y Caracterización de Copolímeros de Estireno-Acrilato de Butilo y Estireno-Acrilonitrilo como Membranas para su Uso en Celdas de Combustible* [Tesis de maestría]. CIQA.

[62] H. J. Mencer and M. Rogosic, “Change of Molecular Weight Distribution of Statistical Poly(Styrene-co-Acrylonitriles) With Composition of Copolymer.”

[63] W. Zeng, Y. Du, Y. Xue, and H. L. Frisch, “Solubility Parameters.”

[64] E. Bin Ko, D. E. Lee, and K. B. Yoon, “Electrically conductive nanocomposites composed of styrene-acrylonitrile copolymer and rGO via free-radical polymerization,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.3390/POLYM12061221.

[65] A. L. A. Silva, I. Takase, R. P. Pereira, and A. M. Rocco, “Poly(styrene-co-acrylonitrile) based proton conductive membranes,” *Eur Polym J*, vol. 44, no. 5, pp. 1462–1474, 2008, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2008.02.025.

[66] F. Kanwal, A. Batool, M. Yaseen, and M. Imran, “Synthesis and characterization of copolymer of styrene and acrylonitrile by emulsion and microemulsion polymerization using different emulsifiers,” *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 8, pp. 4419–4422, 2013, doi: 10.14233/ajchem.2013.14000.

[67] Y. Furushima, M. Nakada, H. Takahashi, and K. Ishikiriyama, "Study of melting and crystallization behavior of polyacrylonitrile using ultrafast differential scanning calorimetry," *Polymer (Guildf)*, vol. 55, no. 13, pp. 3075–3081, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.polymer.2014.05.015.

[68] Eguiazábal, J. I., & Iruin, J. J. (1989). Glass transition temperatures in blends of polyarylate and a styrene/acrylonitrile copolymer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 27(9), 1951–1953. doi:10.1002/polb.1989.090270912

[69] B. E. Tiganis, L. S. Burn, P. Davis, and A. J. Hill, "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends." [Online]. Available: [www.elsevier.com/locate/polydegstab](http://www.elsevier.com/locate/polydegstab)

[70] R. Vishwakarma, C. Gadipelly, and L. K. Mannepalli, "Advances in Tetrazole Synthesis – An Overview," Aug. 05, 2022, John Wiley and Sons Inc. doi: 10.1002/slct.202200706.

[71] L. da Silva et al., "Synthesis and characterization of styrene-vinyl tetrazole copolymers for their application as a solid electrolyte," *React Funct Polym*, vol. 167, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105007.

[72] D. Sinirlioglu, A. E. Muftuoglu, and A. Bozkurt, "5-(Methacrylamido)tetrazole and vinyl triazole based copolymers as novel anhydrous proton conducting membranes," *Journal of Polymer Research*, vol. 20, no. 9, Sep. 2013, doi: 10.1007/s10965-013-0242-1.

[73] M. Begtrupi et al., "Effect of N-Substituents on the <sup>13</sup>C NMR Parameters of Azoles\*" 1988.

[74] S. V Levchik, A. I. Balabanovich, A. Ivashkevich, and P. N. Gaponik, "Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5aminotetrazole," 1995.

[75] M. R. Huang, X. G. Li, S. X. Li, and W. Zhang, "Resultful synthesis of polyvinyltetrazole from polyacrylonitrile," *React Funct Polym*, vol. 59, no. 1, pp. 53–61, 2004, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2003.12.007.

[76] Melo Lopez, Leticia (2016). Desarrollo de Membranas poliméricas sulfonadas de poli(estireno-co-ácido acrílico) y su modificación con partículas de platino para su aplicación en celdas de combustible [Tesis doctoral]. CIQA.

[77] J. A. De Morais, R. Gadioli, and M. A. De Paoli, "Curaua fiber reinforced high-density polyethylene composites: Effect of impact modifier and fiber loading," *Polimeros*, vol. 26, no. 2, pp. 115–122, Jan. 2016, doi: 10.1590/0104-1428.2124.

[78] M. Bekhit, S. H. El-Sabbagh, R. M. Mohamed, G. S. El-Sayyad, and R. Sokary, "Mechanical, Thermal and Antimicrobial Properties of LLDPE/EVA/MMT/Ag Nanocomposites Films Synthesized by Gamma Irradiation," *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 32, no. 2, pp. 631–645, Feb. 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02137-4.

[79] A. Sherief, A. A. Hanna, A. S. Abdelmoaty, and M. Sherief, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NANOSIZED AMMONIUM POLYPHOSPHATE Marwa," 2016. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/283016486>

[80] Z. Jiang and G. Liu, "Microencapsulation of ammonium polyphosphate with melamine-formaldehyde-tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate resin and its flame retardancy in polypropylene," *RSC Adv*, vol. 5, no. 107, pp. 88445–88455, 2015, doi: 10.1039/c5ra14586d.

[81] W. Ghann et al., "Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell," *Sci Rep*, vol. 7, Jan. 2017, doi: 10.1038/srep41470.

[82] M. Król, J. Minkiewicz, and W. Mozgawa, "IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite," *J Mol Struct*, vol. 1126, pp. 200–206, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.02.027.

[83] J. M. Chalmers, "Infrared Spectroscopy in Analysis of Polymers and Rubbers," in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley, 2000. doi: 10.1002/9780470027318.a2015.

[84] B. (Barbara H. ) Stuart, *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*. J. Wiley, 2004.

[85] A. Coimbra, J. Sarazin, S. Bourbigot, G. Legros, and J.-L. Consalvi, "A semi-global reaction mechanism for the thermal decomposition of low-density polyethylene blended with ammonium polyphosphate and pentaerythritol," 2022.

[86] D. Li, L. Zhou, X. Wang, L. He, and X. Yang, "Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property," *Materials*, vol. 12, no. 11, Jun. 2019, doi: 10.3390/ma12111746.

[87] J. Wang, H. Shi, P. Zhu, Y. Wei, and J. Hao, "Ammonium polyphosphate with high specific surface area by assembling zeolite imidazole framework in EVA resin: Significant mechanical properties, migration resistance, and flame retardancy," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 3, Mar. 2020, doi: 10.3390/polym12030534.

[88] A. A. Hanna, M. A. Nour, E. R. Souaya, M. A. Sherief, and A. S. Abdelmoaty, "Studies on the flammability of polypropylene/ammonium polyphosphate and montmorillonite by using the cone calorimeter test," *Open Chem*, vol. 16, no. 1, pp. 108–115, Mar. 2018, doi: 10.1515/chem-2018-0013.

[89] P. Wang, L. Chen, and H. Xiao, "Flame retardant effect and mechanism of a novel DOPO based tetrazole derivative on epoxy resin," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 139, pp. 104–113, May 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.01.015.

[90] C. Ma et al., "Economical and environment-friendly synthesis of a novel hyperbranched poly(aminomethylphosphine oxide-amine) as co-curing agent for simultaneous improvement of fire safety, glass transition temperature and toughness of epoxy resins," *Chemical Engineering Journal*, vol. 322, pp. 618–631, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.04.070.

[91] C. Feng, M. Liang, J. Jiang, J. Huang, and H. Liu, "Preparation and characterization of oligomeric char forming agent and its effect on the thermal degradation and flame retardant properties of LDPE with ammonium polyphosphate," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 119, pp. 75–86, May 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.03.015.

[92] "International Alloy Designations and Chemical Composition Limits for Wrought Aluminum and Wrought Aluminum Alloys Use of the Information," 2018, [Online]. Available: [www.aluminum.org](http://www.aluminum.org)

[93] A. Martínez-Romo, R. González-Mota, J. J. Soto-Bernal, and I. Rosales-Candelas, "Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation," *Journal of Spectroscopy*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/586514.

[94] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, and C. Cagnani, "Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)." [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/polydegstab](http://www.elsevier.nl/locate/polydegstab)

[95] F. Gugumus, "MECHANISMS OF PHOTOOXIDATION OF POLYOLEFINS," 1990.

[96] D. Aht-Ong and K. Charoenkongthum, "Thermal Properties and Moisture Absorption of LDPE/Banana Starch Biocomposite Films," 2002.

[97] L. Zan, L. Tian, Z. Liu, and Z. Peng, "A new polystyrene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite film and its photocatalytic degradation," *Appl Catal A Gen*, vol. 264, no. 2, pp. 237–242, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2003.12.046.

[98] Z. Yan et al., “Hydrolysis Mechanism of Water-Soluble Ammonium Polyphosphate Affected by Zinc Ions,” *ACS Omega*, vol. 8, no. 20, pp. 17573–17582, May 2023, doi: 10.1021/acsomega.2c07642.

[99] T. Yuan et al., “Mechanism of increased soil phosphorus availability in a calcareous soil by ammonium polyphosphate,” *Biol Fertil Soils*, vol. 58, no. 6, pp. 649–665, Aug. 2022, doi: 10.1007/s00374-022-01650-z.

[100] K. Ramesh and D. D. Reddy, “Zeolites and Their Potential Uses in Agriculture,” in *Advances in Agronomy*, vol. 113, Academic Press Inc., 2011, pp. 219–241. doi: 10.1016/B978-0-12-386473-4.00004-X.

[101] M. Bekhit, S. H. El-Sabbagh, R. M. Mohamed, G. S. El-Sayyad, and R. Sokary, “Mechanical, Thermal and Antimicrobial Properties of LLDPE/EVA/MMT/Ag Nanocomposites Films Synthesized by Gamma Irradiation,” *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 32, no. 2, pp. 631–645, Feb. 2022, doi: 10.1007/s10904-021-02137-4.

[102] P. Roszkowski et al., “Novel tetrazole-based antimicrobial agents targeting clinical bacteria strains: Exploring the inhibition of staphylococcus aureus dna topoisomerase iv and gyrase,” *Int J Mol Sci*, vol. 23, no. 1, Jan. 2022, doi: 10.3390/ijms23010378.

[103] E. Maryani, N. S. Nurjanah, E. P. Hadisantoso, and R. B. Wijayanti, “The Effect of TiO<sub>2</sub> additives on the antibacterial properties (*Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*) of glaze on ceramic tiles,” in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing Ltd, Dec. 2020. doi: 10.1088/1757-899X/980/1/012011.

## ANEXOS

### 10.1 COMPARACIÓN DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE ZEOCHEM Y TiO<sub>2</sub>

Las propiedades de retardancia a la flama entre las composiciones con ZeoChem (G, C y A) y las composiciones con TiO<sub>2</sub> (P, Q, N, J, H y O) son tanto en porcentual de reducción del pHRR como en el calor total liberado (THR). Para las propiedades mecánicas, en la comparación entre el esfuerzo máximo, observamos que la adición del TiO<sub>2</sub> incrementa el valor. El mismo comportamiento puede ser observado para las muestras C y A con ZeoChem. Comportamiento diferente fue observado para la muestra G, pero el efecto de la concentración del APP justifica dicha diferencia. Sin embargo, para las evaluaciones de envejecimiento acelerado con luz UV, las composiciones con TiO<sub>2</sub> presentan indicios de fotodegradación más acentuados, aunque las composiciones de LDPE/EVA sean diferentes entre las muestras.

### 10.2 APP EN FERTILIZANTES

McBeath et al. estudiaron la hidrólisis de especies de fósforo condensado en fertilizantes de APP en función del tiempo, la temperatura y la acidez de la solución. Las altas temperaturas y el pH bajo promueven la hidrólisis de las especies de fósforo condensado a ortofosfato (OP). Por lo tanto, es importante evitar almacenar fertilizantes de polifosfato en lugares expuestos a altas temperaturas para minimizar la hidrólisis. La adición de ácido fosfórico al APP puede aumentar la solubilidad de los oligoelementos a corto plazo, pero es necesario considerar el impacto de esta mezcla en la hidrólisis y los efectos resultantes del aumento de las concentraciones de OP con el tiempo en la solubilidad de los metales [1].

Khourchi et al. publicaron que los polifosfatos (PolyP) son fertilizantes prometedores para mantener la productividad de los cultivos, pero su uso global está limitado por la falta de conocimiento sobre su comportamiento en suelos agrícolas y las respuestas de los cultivos. Este estudio destaca que tanto factores biológicos como químicos influyen en la hidrólisis de PolyP, con un mayor enfoque en los biológicos, aunque aún poco estudiados. La hidrólisis es un proceso debatido debido a la falta de estudios sobre los efectos fisicoquímicos y el papel de la rizosfera [2].

### **10.3 APP EN RETARDANCIA A LA FLAMA**

Considerando que el polifosfato de amonio (APP) está compuesto de ácido polifosfórico y amoníaco, durante el calentamiento, la principal función del APP está relacionada con la deshidratación de la fuente de carbono y formación de éster fosfato. La liberación de residuos de deshidratación en la forma de gases no inflamables contribuyó para diluir los gases inflamables. Los estudios suelen centrarse en la tasa de liberación de calor máxima (p-HRR), la liberación total de calor (THR) y el tiempo de ignición (TTI). El APP no tiene un efecto consistente en el TTI en los compuestos de madera y plástico (WPC) [3].

### **10.4 ZEOCHEM EN RETARDANCIA DE FLAMA**

Delobeltd et al. realizaron un estudio de los sistemas polímero-APP/PER-4A encontrando que la zeolita tipo 4A mejora significativamente las propiedades ignífugas de los materiales, aunque su eficiencia depende del polímero. Comparando diferentes co/terpolímeros etilénicos, se observó que la matriz polimérica tiene un efecto importante. La naturaleza química y la cantidad de comonomero influyen en las propiedades ignífugas. Los análisis térmicos confirman el efecto en la matriz polimérica y la participación del oxígeno en la formación del recubrimiento intumescente. Además, la zeolita ayuda a formar un material protector a base de carbono sin oxígeno. Las pruebas con calorímetro de cono indican que la zeolita altera la degradación de la capa intumescente, creando un material más estable térmicamente. La zeolita siempre mejora el rendimiento de las formulaciones, pero el “poder ignífugo” depende de la naturaleza química de los comonomeros [4].

### **10.5 COMPOSICIONES DE SAN COMERCIAL**

Para evaluar el efecto de intumescencia, necesitamos generar volúmenes de gases suficientes para promover la expansión de la capa externa expuesta al calentamiento. Para tanto se requiere un volumen significativo de grupos tetrazol. Los SAN comerciales presentan la composición de acrilonitrilo entre 25 y 30% (Sigma Aldrich). Estudios preliminares demuestran que se requiere un mínimo de 40% de nitrilos para poder convertir a tetrazol y tener eficiencia en la expansión de la capa. Por otro lado, la utilización del poliacrilonitrilo para convertir en polivinil tetrazol puede representar un riesgo de seguridad. De acuerdo con Benz et. al. [73].

la relación N:C es de 0.5 o superior puede ser suficiente para tener un material explosivo hasta 3, posterior a eso se tiene un material altamente explosivo.

## **10.6 EVIDENCIA DE DEGRADACIÓN**

La evidencia de degradación puede ser comprobada tanto por FTIR como por colorimetría. Estos resultados nos permiten asegurar que hubo degradación de la mezcla por efecto fotocatalítico. Las pruebas de compostaje realizadas nos permiten afirmar que ocurre degradación por efecto termocatalítico para las composiciones evaluadas en cuanto que las evaluaciones microbiológicas nos informan que las composiciones evaluadas permiten el crecimiento de microorganismos sobre las muestras, confirmando que son biodegradables.

## **10.7 LIBERACIÓN DE NUTRIENTES PARA PLANTAS**

No es posible determinar la liberación de nutrientes para plantas. Debido a que la evaluación de relación C/N de las compostas se encuentran pendientes, por lo cual, no ha sido posible determinar la intensidad de los cambios.

## **10.8 REQUERIMIENTOS PARA REVESTIMIENTO DE CABLES**

Para evaluar si los compuestos son o no aptos como recubrimiento de cables, se recomienda evaluar las propiedades de los materiales posterior a los tratamientos de irradiación por haz de electrones. Entre las principales propiedades evaluadas en formulaciones de revestimiento de cables están esfuerzo de tensión, alargamiento, densidad, dureza shore D 15", índice de oxígeno, envejecidos en horno, emisión reducida de humos (Dm, VOF4), envejecidos en aceite, acidez, pH de volátiles, así como, conductividad eléctrica.

Considerando que, para estos conjuntos de evaluaciones, nosotros hicimos solamente propiedades mecánicas y propiedades de retardancia a la flama. Los resultados obtenidos para la muestra N son los más cercanos a los parámetros de la composición original, lo que habilita esta composición a estudios de irradiación por haz de electrones para evaluar el efecto de entrecruzamiento y las propiedades resultantes.

Kerekes et al. mencionaron [6] que el criterio de clasificación de resistencia al fuego es que no debe haber rotura del cable ni cortocircuito en el sistema de cables. Por lo tanto, la norma DIN 4102-12 distingue las clases de resistencia al fuego. El propósito de las pruebas descritas en las series de normas (EN 50200, EN 50362 e IEC 60331) relacionadas con el mantenimiento del aislamiento es certificar que, si un cable ignífugo se ve afectado por el fuego, con una pequeña carga mecánica simultánea, seguirá siendo operativo durante un tiempo. El requisito de clasificación es que un cable mantenga su conductividad eléctrica durante el período de prueba.

Lafleur et al. [7] expusieron que el proceso de coextrusión se emplea ampliamente para recubrir alambres metálicos y aislar cables, siendo fundamental para la producción de cables telefónicos, eléctricos y de comunicación submarina. Durante la producción, el alambre se desenrolla y se alimenta a una matriz de cabeza cruzada mediante un cabrestante que lo tensa, se precalienta para mejorar la adherencia del polímero y eliminar la humedad, y luego se recubre con polímero fundido proveniente de un extrusor. Después de recubrirse, el alambre entra en tanques de enfriamiento cuya longitud depende del diámetro del alambre, el grosor de la capa de polímero y la velocidad del proceso. La línea de producción debe adaptarse al producto final deseado, considerando el tamaño de los cables en las bobinas de alimentación y enrollado.

Goethals reportó que la industria de cables utiliza principalmente tres métodos de reticulación: con peróxido (vulcanización continua), con silano (reticulación por humedad) y con haz de electrones (radiación beta). Los compuestos de cables deben adaptarse al proceso de reticulación para cumplir con las normas. Estos compuestos suelen incluir de 5 a 15 ingredientes, como polímeros para resistencia a la temperatura y químicos compatibilizantes para mejorar la mezcla de aditivos y polímeros, antioxidantes para resistencia al calor y UV, retardantes de flama para reducir la inflamabilidad, lubricantes para mejorar la flexibilidad, rellenos para ajustar la dureza y reducir costos, y aceleradores para controlar la velocidad de reticulación. El principio de un haz de electrones (e-beam) es sencillo: los electrones libres se producen en un entorno de alto vacío y se manipulan con campos eléctricos y magnéticos para formar un haz fino. La potencia del e-beam depende del número de electrones y su velocidad, determinada por la diferencia de voltaje entre el emisor y el ánodo. Los e-beams impactan un objetivo, generando calor o energía cinética. Sus ventajas incluyen la ausencia de quemaduras durante la extrusión, la posibilidad de detener el extrusor sin reticulación interna, la reutilización del material de desecho, mayor velocidad de reticulación y producción, y un proceso más limpio y ecológico. Además, la reticulación ocurre

rápidamente a temperatura ambiente, facilitando el diseño de compuestos y permitiendo altos rendimientos. Sin embargo, presenta desventajas como una alta inversión inicial, la necesidad de conocimientos científicos para su operación y protección contra rayos X. La capacidad de un equipo industrial oscila los 1100 kg/h para un polímero, valor de referencia [8].

Luo et al. [13] estudiaron el polietileno reticulado el cual se utiliza ampliamente en la fabricación de recubrimientos aislantes para cables de alta tensión debido a su excelente conductividad, resistencia dieléctrica y a la tensión, facilidad de fabricación, buena resistencia al calor y fácil instalación. Este estudio evaluó estas propiedades y encontró que la conductividad aumenta con la temperatura y la intensidad del campo eléctrico, debido a la ruptura de enlaces entre macromoléculas y la acumulación de cargas libres.

Para determinar los tiempos de exposición a la radiación en este trabajo se consideró lo siguiente: i) recomendaciones del técnico del orden de 1000 horas de exposición en radiación UV para polietilenos; ii) Miranda et al. [14] emplearon tiempos de envejecimiento para LDPE, PET y uPVC en UV de 0 a 120 horas, para posteriormente emplear tiempos de exposición de hasta 13 semanas; iii) Ainali et al. [15] emplearon tiempos de envejecimiento para LDPE de 5, 30 y 60 días; iv) Rodriguez et al. [16] emplearon tiempos de irradiación de hasta 250 h; v) Yao et al. realizaron la recopilación de los métodos más comunes de degradación no biológicos encontrando que se han empleado tiempos de irradiación desde 50 horas hasta 6.5 meses [17]. Hedir et al. estudiaron el comportamiento del aislamiento de polietileno reticulado en cables de potencia de media y alta tensión bajo radiaciones UV. Los tiempos que emplearon fueron menores de 250 h; sin embargo, comentan que se han estudiado a tiempos mayores. Por todo lo anterior, se optó por envejecimientos de 200, 400 y 600 h.

## **10.9 DIFERENCIAS EN LAS COMPOSICIONES DE StVTz POR LAS METODOLOGÍAS DE TGA Y NMR**

Debido a la naturaleza de la técnica de resonancia magnética nuclear, se requiere utilizar un disolvente para solubilizar el material que se desea evaluar. Esta disolución es sometida a un campo magnético que orienta los átomos (hidrógeno o carbono) para identificar el tipo de concentración del elemento. No obstante, considerando la naturaleza de la estructura del copolímero, la diferencia de polaridad entre comonomeros de estireno y de vinil tetrazol, es posible

que determinados grupos sean enmascarados por la cadena y no sean sensibilizados. Como resultado, se obtiene un espectro que no corresponde a la composición real.

Sin embargo, las evaluaciones térmicas por análisis termogravimétrico (TGA) son evaluaciones destructivas y, salvo que la orientación de la cadena molecular sea compleja, todos los grupos son termodegradados. Como consecuencia, los resultados obtenidos deben ser más fidedignos.

### **10.10 NMR PARA COMPROBAR DEGRADACIÓN**

La técnica de NMR requiere disolución de un soluto en un disolvente deuterado. Considerando que este trabajo fue realizado con mezclas de LDPE/EVA y aditivos, la caracterización de la resina postratamiento requiere la solubilización completa de todos los elementos que fueron oxidados, lo que dificulta el ensayo. Por otra parte, la utilización de NMR en estado sólido requiere pureza para poder ser utilizado y, nuevamente, tenemos el efecto de composición. Por lo tanto, utilizar la técnica de NMR para caracterizar estos procesos involucrando mezclas orgánico-inorgánico, es un tanto cuestionable.

### **10.11 CAMBIOS DE CRISTALINIDAD DEL LDPE/EVA**

Para entender los cambios de cristalinidad del LDPE/EVA se realizó la revisión de la literatura. De acuerdo con Jin et. al., las unidades de vinil acetato (VAc) en la cadena principal determinan la capacidad de cristalización del copolímero. Considerando que el proceso de envejecimiento consiste en la degradación fotoquímica y las variaciones físicas en la cristalización, un menor contenido de unidades de VAc en la cadena principal del copolímero conduce a segmentos de cadena de etileno más largos y cristalizables, lo cual es positivo para el crecimiento de esferulitas y la perfección cristalina [1].

Durante todo el proceso de envejecimiento, la reticulación y la degradación compiten entre sí. La reticulación es resultado del aumento de la interacción intra e intermolecular, resultados del proceso de injerto de átomos de oxígeno en la cadena. Por su parte, la degradación involucra los grupos ésteres del VAc, por lo tanto, un mayor contenido de VAc significa más puntos débiles distribuidos aleatoriamente en las moléculas. Considerando que son procesos concurrentes, solo una fracción limitada de reticulación existe al final del proceso de envejecimiento. Un mayor contenido de VAc en el copolímero resulta en escisiones de cadenas más severas al final de una

irradiación continua. Dado que las escisiones de cadena durante el envejecimiento se inician principalmente a partir de productos de oxidación de las unidades de VAc, las cadenas principales residuales de menor peso molecular implican más residuos de terminales activos en el material a largo plazo. La literatura ha informado que la estabilidad térmica del EVA podría mejorarse debido a la reacción de reticulación; los resultados anteriores prueban que la escisión de cadena es la causa principal de la disminución en la estabilidad térmica subsecuente [1].

La reorganización en la región cristalina provoca grietas en la superficie del material. La combinación del aumento en la cristalinidad y la escisión de cadenas genera una concentración de esfuerzos y la propagación de grietas en el material, lo que conduce a una disminución adicional en las propiedades mecánicas [9].

La espectroscopía infrarroja confirma la oxidación fotoinducida preferencial en la superficie del compuesto de LDPE/EVA. Un crecimiento intenso de índice de carbonilo (CI) indica que la formación de carbonilos (cetonas o aldehídos) precede a la generación de lactonas, especialmente en EVA. En comparación con las secuencias de cadenas de etileno dispuestas en la región cristalina, las unidades de VAc y sus productos de oxidación en la región amorfa, representan los puntos de inicio de la escisión irreversible de cadenas en el EVA. El efecto de recocido en el cristal defectuoso también mejora las propiedades mecánicas del EVA al inicio del envejecimiento. Sin embargo, dicha reorganización también conduce a la concentración de esfuerzos e incluso a la propagación de grietas en el material.

Por otro lado, el resultado de la degradación fotoinducida demuestra la disminución dramática en la resistencia a la tracción, elongación a la ruptura como resultado de los cambios estructurales. La disminución en la estabilidad térmica subsecuente concuerda con la tendencia dominante del proceso oxidativo producido durante el envejecimiento por UV[1].

Ranjan et al. estudiaron el comportamiento de película de LDPE expuesta a irradiación UV. Los resultados mostraron que la fotooxidación del LDPE es indicada por la formación de grupos hidroxilo y carbonilo. La rugosidad superficial aumentó debido a las reacciones fotoinducidas que causaron fracturas y agujeros. La degradación fue más significativa en aire, destacando la importancia del oxígeno en la degradación fotooxidativa del LDPE [2].

Fasce et. al. estudiaron la degradación del EVA. La banda aguda característica alrededor de  $1740\text{ cm}^{-1}$ , asociada con el grupo carbonilo del copolímero de EVA, se ensanchó con el tiempo de exposición, debido a la formación de diferentes tipos de carbonilo. Las películas irradiadas

mostraron parámetros de fractura mejorados debido al endurecimiento de la fase amorfa a través de reacciones de reticulación [10].

Guadagno et. al. expusieron películas de LLDPE a radiación UV acelerada a 60°C. El análisis IR mostró que, tras la producción inicial de hidroperóxidos, la degradación se centra en la formación de especies carbonilo y vinilo. Este proceso es lento hasta las 150 horas de irradiación, después de lo cual se acelera, degradando completamente el material. Las muestras expuestas más de 150 horas se vuelven muy frágiles y fallan rápidamente. La escisión de cadenas debido a la foto-oxidación hace que las cadenas amorfas sean más móviles y libres para cristalizar más [11].

Rodríguez-Vázquez et al. [12] estudiaron algunas propiedades importantes del LDPE modificado con mezclas de EVA e irradiación con haz de electrones. Durante la modificación de LDPE y mezclas de LDPE/EVA, se encontró que la irradiación con haz de electrones y el contenido de EVA tienen un efecto considerable en las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas del LDPE. Los resultados de las pruebas de contenido de gel mostraron que, bajo las condiciones de irradiación empleadas, la muestra de LDPE se reticuló mediante la irradiación con haz de electrones. Los cambios significativos en las propiedades mecánicas de las mezclas se deben al EVA y a la interacción entre el EVA y el LDPE durante la irradiación, lo que puede estar relacionado con la densidad de reticulación [13].

## 10.12 EXPLICACIÓN DE CRISTALINIDAD DE ALGUNOS COMPUESTOS

En la Figura A se muestran los espectros FTIR de los compuestos **D**, **G**, **A**, **B** y **C**. Se muestra el espectro de la blenda LDPE/EVA (muestra **D**) como referencia. En comparación con la muestra **D**, la muestra **B** (10 % de StVTz) exhibe un ligero cambio de forma en las bandas asociadas a grupos C-O (resultado del proceso oxidativo) que pudo tener lugar durante el procesamiento. Para la muestra **G** (25 % de APP y 3 % de ZeoChem) se observa un comportamiento similar a la muestra **B**. Para la muestra **C** (25 % de APP, 5 % de StVTz y 3 % de ZeoChem), se observa un aumento en las bandas asociadas a grupos C-O, lo que permite sugerir efecto sinérgico entre los aditivos durante el proceso oxidativo. Para la muestra **A** (25 % de APP, 10 % de StVTz y 3 % de ZeoChem) se observa un mayor efecto sinérgico entre los aditivos, lo que sugiere mayor dependencia con la concentración del tetrazol.

En la Figura B se presentan los termogramas de DSC de los compuestos **D**, **G**, **A**, **B** y **C**. Se observa una disminución en la entalpía de fusión asociada al EVA lo que presupone una disminución de la cristalinidad del EVA ( $X_{c1}$ ). Los valores de porcentajes de cristalinidad de dichos compuestos se presentan en la Tabla A. Se observa que para la muestra **G** ocurrió un incremento de la cristalinidad. La adición de tetrazol provocó que la cristalinidad disminuyera significativamente (muestra **C** y **A**), lo que presupone aumento del efecto oxidativo. Los procesos de oxidación alteran la estructura química de los compuestos, pero, considerando que el punto más frágil del sistema es el grupo éster del EVA, los cambios producidos por la oxidación ocurren preferencialmente sobre el EVA disminuyendo el porcentaje de cristalinidad del EVA.

La Figura C muestra el TGA de los compuestos **D**, **G**, **A**, **B** y **C**. Se observa que las muestras **D** y **B** presentaron el mismo comportamiento térmico. Por otro lado, la adición del ZeoChem (muestra **A**, **C** y **G**) produjo aumento de la estabilidad térmica proporcional a la cantidad de tetrazol utilizada, lo que nos indica la participación del tetrazol en la formación de entrecruzamiento durante el proceso de combustión.

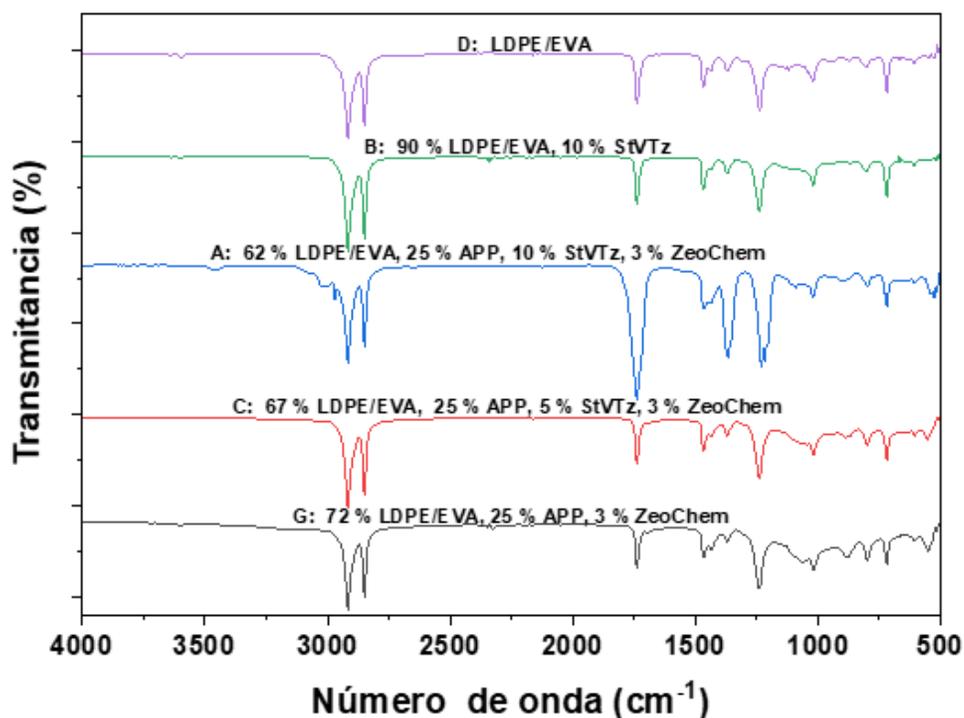
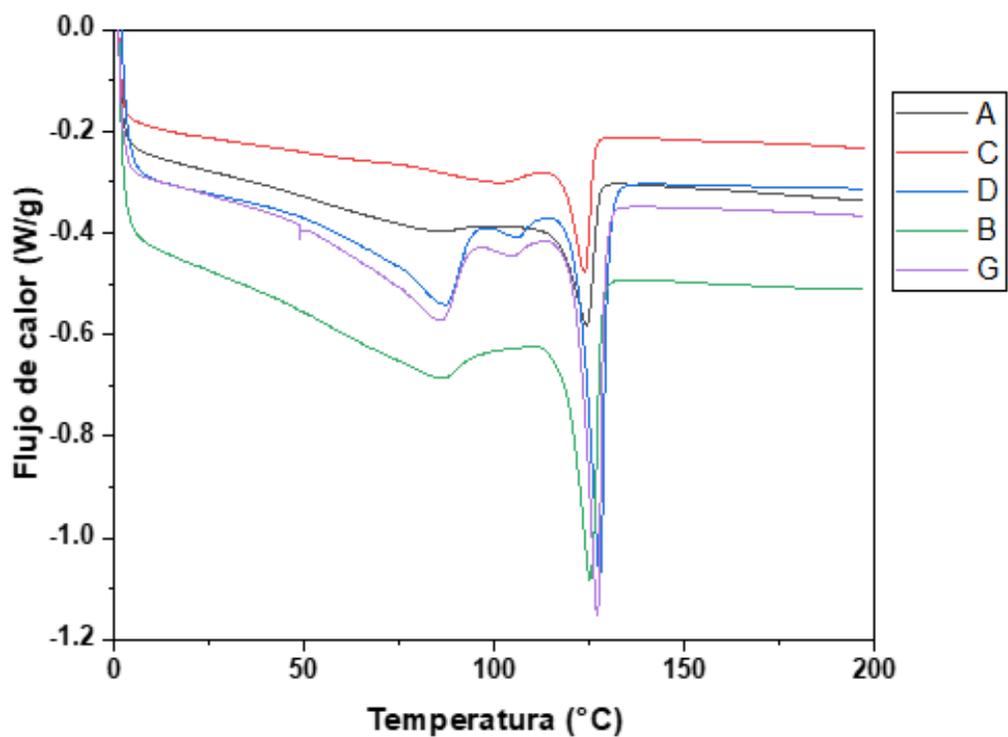


Figura A. FTIR de los compuestos.



**Figura B.** DSC de los compuestos.

**Tabla A.** Porcentajes de cristalinidad por DSC.

Composición	Muestra	X <sub>c1</sub> (%)	X <sub>c2</sub> (%)
LDPE/EVA	D	4.8989	8.0180
LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)	G	7.2058	7.5007
LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)	C	1.2081	2.5042
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	A	1.3113	4.0014
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	2.0383	7.3440

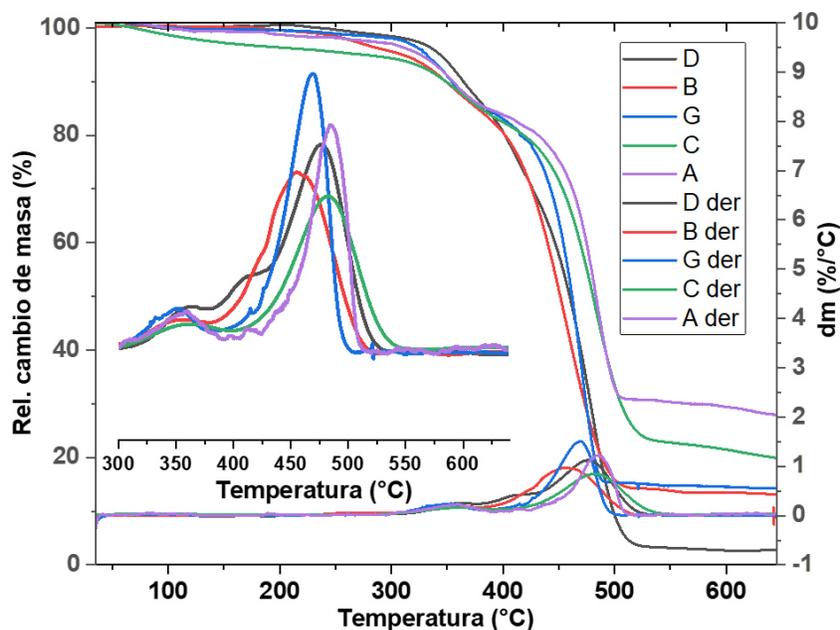


Figura C. TGA de los compuestos.

### 10.13 COMENTARIOS SOBRE CAMBIOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS/PROTECCIÓN

El incremento de las propiedades mecánicas en las muestras envejecidas puede deberse a varios factores:

- Primero, durante el envejecimiento por irradiación UV, las cadenas poliméricas pueden reorganizarse, aumentando la cristalinidad y mejorando la rigidez y resistencia del material. La exposición a la radiación UV puede inducir reticulación en los compuestos, creando una red más densa y resistente que mejora las propiedades mecánicas. Además, los aditivos como APP, StVTz y TiO<sub>2</sub> mejoran la interacción con el proceso oxidativo de la matriz, incrementando la estabilidad térmica y mecánica del material.

- Segundo, para las muestras envejecidas se utilizó una velocidad de ensayo de 20 mm/min, en cuanto que para muestras no envejecidas se utilizaron velocidades de 50 mm/min. Considerando que en condición de menor velocidad de prueba es posible tener mayor deformación antes de la fractura, esto puede ser un efecto de interferencia en los resultados obtenidos para los valores de esfuerzo máximo, módulo de Young y elongación.

La rigidez observada en la Muestra N tras el envejecimiento puede atribuirse a formación de entrecruzamiento y/o aumento de la interacción molecular producida por la oxidación. El efecto de la composición puede estar asociado a la presencia del catalizador TiO<sub>2</sub>. La exposición

prolongada a la radiación ultravioleta catalizada por la presencia del  $\text{TiO}_2$  puede degradar los enlaces poliméricos, resultando en una estructura más rígida y quebradiza. Además, el envejecimiento puede inducir procesos de oxidación que alteran la estructura química del polímero, lo que puede provocar una mayor reticulación del polímero, contribuyendo a su endurecimiento.

#### **10.14 ESTRUCTURA COLOR AMARRILLO**

El cambio de color en los compuestos poliméricos, como los observados en las muestras evaluadas, puede atribuirse a formación de grupos cromóforos. En un proceso oxidativo, los carbonilos son cromóforos que pueden ser formados. Rodríguez-Vázquez et al. [12] reportaron que el cambio de color se debe a la formación de cetonas y dobles enlaces insaturados, y está principalmente vinculado a la cadena del polímero. Los estudios de FTIR presentados mostraron la pérdida de la funcionalidad éster y la formación de lactonas, junto con cetonas y carbonilos insaturados.

#### **10.15 COMPARACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS ENTRE EVALUACIÓN DE PLACA Y PELÍCULAS**

La muestra D muestra una disminución del 77.15% en el esfuerzo máximo, una disminución del 36.40% en el módulo de Young y una disminución del 5.75% en la elongación en película en comparación con la placa.

La muestra A muestra una disminución del 70.74% en el esfuerzo máximo, una disminución del 52.47% en el módulo de Young y una disminución del 71.05% en la elongación en película en comparación con la placa.

La muestra F muestra una disminución del 42.14% en el esfuerzo máximo y una disminución del 32.87% en el módulo de Young en película en comparación con la placa. Sin embargo, la elongación aumenta significativamente en un 80.83%. Esto indica que, aunque la resistencia y rigidez de la muestra F disminuyen, su capacidad de estiramiento mejora considerablemente en película en comparación con la placa.

La muestra B muestra una disminución del 16.91% en el esfuerzo máximo, una disminución del 40.16% en el módulo de Young y una disminución del 83.32% en la elongación en película en comparación con la placa.

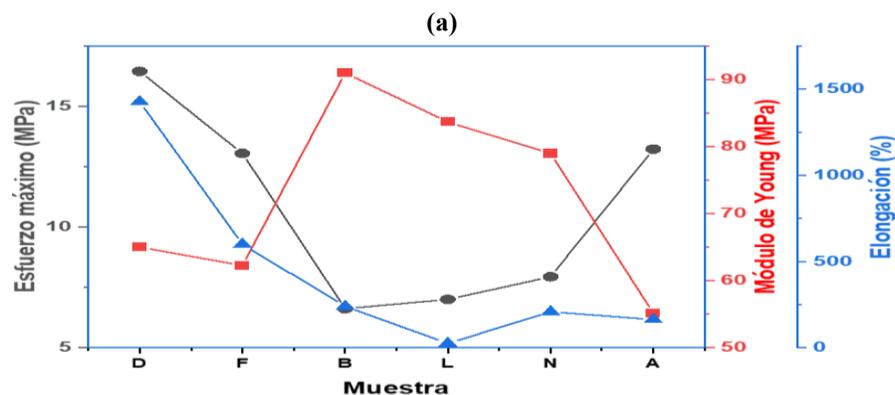
La muestra L muestra una disminución del 73.29% en el esfuerzo máximo, una disminución del 71.82% en el módulo de Young y una disminución del 30.00% en la elongación en película en comparación con la placa.

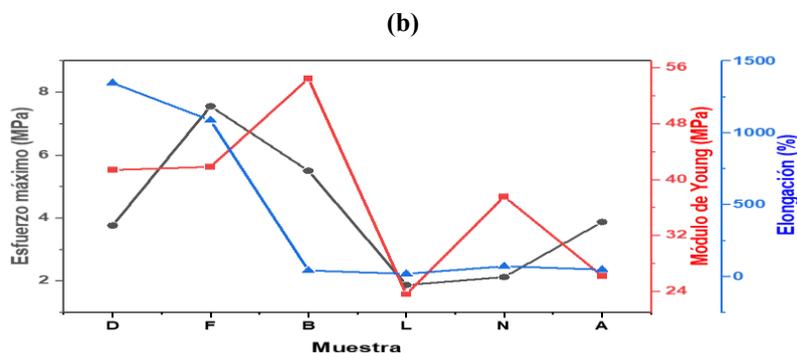
La muestra N muestra una disminución del 73.29% en el esfuerzo máximo, una disminución del 52.43% en el módulo de Young y una disminución del 66.41% en la elongación en película en comparación con la placa.

La adhesión interfacial y la composición de los materiales influyen significativamente en sus propiedades mecánicas y térmicas. Las muestras contienen diferentes porcentajes de LDPE/EVA, APP, StVTz, ZeoChem y TiO<sub>2</sub>, lo que afecta su comportamiento. Por otro lado, la incompatibilidad entre la matriz y los aditivos lleva a formación de dominios de diferentes tamaños, lo que influncia más significativamente en películas, lo que justifica los menores valores obtenidos para películas.

La velocidad de carga durante los ensayos de tensión también es crucial; una mayor velocidad (50 mm/min en la Tabla C) generalmente resulta en un mayor esfuerzo máximo y menor elongación en comparación con una menor velocidad (10 mm/min en la Tabla B). Además, el espesor de las muestras también juega un papel importante: las muestras de la Tabla B tienen un espesor de 0.5 mm, mientras que las de la Tabla C tienen un espesor de 2 mm. Un menor espesor puede contribuir a una menor resistencia y mayor deformación.

En resumen, tanto la composición, la velocidad de carga y el espesor determinan las propiedades finales del material. En la Figura D se muestra la comparación de placas y películas. Se puede observar un comportamiento similar más no igual, atribuido a lo comentado previamente.





**Figura D.** Comparación de las propiedades mecánicas: (a) placas y (b) películas.

**Tabla B.** Resultados del ensayo de tensión a las placas sin envejecer.

Composición	Muestra	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación (%)
LDPE/EVA	D	16.45	65.00	1427.00
LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %) ZeoChem (3 %)	A	13.23	55.14	163.33
LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	B	6.62	90.99	240.00
LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	F	13.05	62.27	600.00
LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	L	7.00	83.68	25.00
LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	N	7.94	78.96	208.33

**Tabla C.** Propiedades mecánicas de las películas sin envejecer.

Muestra	Composición	Esfuerzo máximo (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación (%)
D	LDPE/EVA	3.76	41.36	1345.00
A	LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)	3.87	26.21	47.29
B	LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)	5.50	54.45	40.04
F	LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)	7.55	41.81	1085.00
N	LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO <sub>2</sub> (2.5 %)	2.12	37.56	70.00
L	LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)	1.87	23.58	17.50

## 10.16 COMPORTAMIENTO DEL MÓDULO DE YOUNG DE LAS PLACAS SIN IRRADIAR

El módulo de Young, una medida de la rigidez de un material se define como la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante en la región elástica de la curva esfuerzo-

deformación. La deformación elástica en polímeros se debe a la capacidad de las cadenas moleculares para estirarse y alinearse bajo una fuerza aplicada. Un módulo de Young elevado indica que el material es rígido y presenta una limitada región de deformarse elásticamente. La movilidad de las cadenas poliméricas influye directamente en el módulo de Young, por lo que, si las cadenas pueden moverse y deslizarse con facilidad, el material será más flexible y presentará un módulo de Young más bajo. En contraste, si las cadenas se encuentran restringidas en su movimiento, el material será más rígido y tendrá un módulo de Young más alto. La dificultad o facilidad de movilidad de las cadenas depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares.

La Figura E muestra los resultados del módulo de Young para los compuestos en placa. Para las muestras **A** (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %) ZeoChem (3 %)), **J** (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), **H** (LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)), **F** (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)), **I** (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), **E** (LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)), **K** (LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) el módulo de Young disminuye. Para las demás composiciones incrementa con respecto a la resina LDPE/EVA (muestra **D**). Esto se atribuye principalmente a los cambios de composición. A continuación, se comenta sobre las composiciones.

Para la muestra **F** (LDPE/EVA (90 %), APP (10 %)), se presenta un módulo de Young similar al de la resina LDPE/EVA (muestra **D**). Este efecto se debe a que el APP presenta una estructura poco voluminosa, y en un alineamiento molecular, debe presentar no debe presentar un impedimento de movilidad significativo en la matriz. Además de que puede haber interacciones entre el APP y los oxígenos del EVA, lo que provocaría disminución de morbilidad.

Para la muestra **B** (LDPE/EVA (90 %), StVTz (10 %)) se observa un módulo de Young superior al presentado por la muestra **D**. Debido a su estructura voluminosa, el StVTz dificulta la movilidad de las cadenas poliméricas, contribuyendo a aumentar la rigidez del material. Aunado a esto, el StVTz puede generar interacciones con el hidrógeno del grupo tetrazol con la matriz, dificultando aún más la movilidad.

Para la muestra **M** (LDPE/EVA (80 %), APP (10 %), StVTz (10 %)) se tiene un módulo de Young intermedio con respecto a las muestras **F** y **B**. Lo anterior es atribuido a la combinación de los efectos de las interacciones de los aditivos.

En contraste, la muestra **L** (LDPE/EVA (70 %), APP (20 %), StVTz (10 %)) presenta un módulo de Young mayor con la mayor adición de APP con respecto a la muestra **M**. Lo que supone la posible formación de aglomerados.

Para las muestras **I** (LDPE/EVA (89.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), **E** (LDPE/EVA (88.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y **K** (LDPE/EVA (87.5 %), APP (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) se observan valores menores del módulo de Young en comparación con la muestra **F**. Lo que sugiere que el aumento de TiO<sub>2</sub> mascara el efecto del APP disminuyendo la interacción entre resina y cargas.

De forma similar, las muestras **J** (LDPE/EVA (89.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), **H** (LDPE/EVA (88.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y **O** (LDPE/EVA (87.5 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) presentan un módulo de Young menor al de la muestra **B**, corroborando con la propuesta de que el TiO<sub>2</sub> mascara el efecto de los aditivos en resina LDPE/EVA.

Para las muestras **P** (LDPE/EVA (79.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (0.5 %)), **Q** (LDPE/EVA (78.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (1.5 %)) y **N** (LDPE/EVA (77.5 %), APP (10 %), StVTz (10 %), TiO<sub>2</sub> (2.5 %)) se observan valores mayores del módulo de Young con respecto a la muestra **M**. Es probable que el efecto de concentración de los aditivos sea predominante en estas composiciones.

Para las muestras **G** (LDPE/EVA (72 %), APP (25 %), ZeoChem (3 %)), **C** (LDPE/EVA (67 %), APP (25 %), StVTz (5 %), ZeoChem (3 %)) y **A** (LDPE/EVA (62 %), APP (25 %), StVTz (10 %), ZeoChem (3 %)) no se presentan valores de módulo de Young que puedan ser correlacionados. Por otro lado, el hecho de que se desconoce la composición del ZeoChem (una zeolita comercial) no se puede evaluar efectos estructurales.

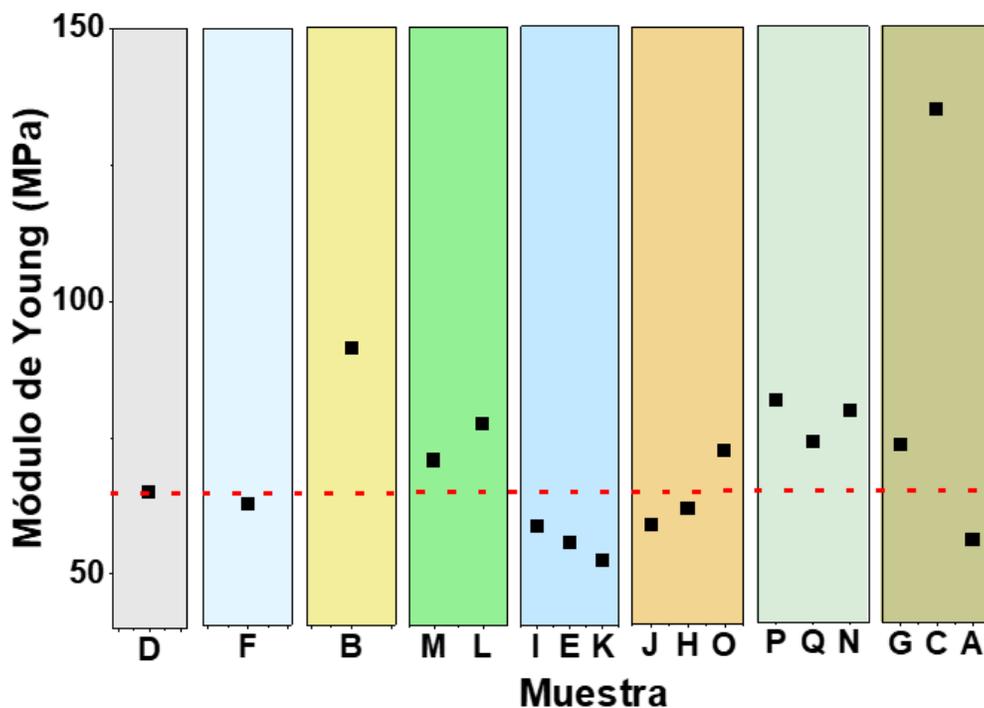


Figura E. Comparación del módulo de Young para las placas sin tratar.

## 11. BIBLIOGRAFÍA DE ANEXOS

[1] T. M. McBeath, E. Lombi, M. J. McLaughlin, and E. K. Bünemann, "Polyphosphate-fertilizer solution stability with time, temperature, and pH," *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 170, no. 3, pp. 387–391, Jun. 2007, doi: 10.1002/jpln.200625166.

[2] S. Khourchi, P. Delaplace, and A. Bargaz, "Polyphosphate fertilizer use efficiency strongly relies on soil physicochemical properties and root-microbial activities," *Geoderma*, vol. 429, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.geoderma.2022.116281.

[3] X. Yang and W. Zhang, "Flame retardancy of wood-polymeric composites," in *Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications*, Elsevier, 2018, pp. 285–317. doi: 10.1016/B978-0-12-815067-2.00011-1.

[4] P. Delobeltd, S. B&antb, "Bowbigot, M. Le Bras, ; Renc, and J.-M. Tremillon, "4A zeolite synergistic agent in new flame retardant intumescent formulations of polyethylenic polymers-study of the effect of the constituent mokomers," *Elsrvier Science Limited ELSEVIER*, 1996.

- [5] M. Benz, T. M. Klapotke, J. Stierstorfer, and M. Voggenreiter, "Synthesis and Characterization of Binary, Highly Endothermic, and Extremely Sensitive 2,2'-Azobis(5-azidotetrazole)," *J Am Chem Soc*, vol. 144, no. 14, pp. 6143–6147, Apr. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c00995.
- [6] Z. Kerekes, Á. Restás, and É. Lubl6y, "The effects causing the burning of plastic coatings of fire-resistant cables and its consequences," *J Therm Anal Calorim*, vol. 139, no. 2, pp. 775–787, Jan. 2020, doi: 10.1007/s10973-019-08526-9.
- [7] P. G. . Lafleur and Bruno. Vergnes, *Polymer extrusion*. ISTE-Wiley, 2014.
- [8] R. Goethals, "8 Crosslinking Technologies," 2021.
- [9] J. Jin, S. Chen, and J. Zhang, "UV aging behaviour of ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) with different vinyl acetate contents," *Polym Degrad Stab*, vol. 95, no. 5, pp. 725–732, May 2010, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.020.
- [10] L. Fasce, G. Chiaverano, R. Lach, and P. Frontini, "Essential work of fracture of photo-oxidized LDPE/EVA films," in *Macromolecular Symposia*, 2007, pp. 271–281. doi: 10.1002/masy.200750131.
- [11] L. Guadagno, C. Naddeo, V. Vittoria, G. Camino, and C. Cagnani, "Chemical and morphological modifications of irradiated linear low density polyethylene (LLDPE)." [Online]. Available: [www.elsevier.nl/locate/polydegstab](http://www.elsevier.nl/locate/polydegstab)
- [12] M. Rodríguez-Vázquez, C. M. Liauw, N. S. Allen, M. Edge, and E. Fontan, "Degradation and stabilisation of poly(ethylene-stat-vinyl acetate): 1 - Spectroscopic and rheological examination of thermal and thermo-oxidative degradation mechanisms," *Polym Degrad Stab*, vol. 91, no. 1, pp. 154–164, Jan. 2006, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.04.034.
- [13] M. B. Zarandi and H. A. Bioki, "Thermal and mechanical properties of blends of LDPE and EVA crosslinked by electron beam radiation," *EPJ Applied Physics*, vol. 63, no. 2, pp. 21101-p1-21101-p7, Aug. 2013, doi: 10.1051/epjap/2013130238.