



Fotodegradación de microplásticos *Photodegradation of microplastics*

Edgar Catarí¹, Franklin Ramón Vargas²* & Beatriz Celeste Angulo³

Recibido: 03/05/2023 – Recibido en forma revisada: 03/09/2023 – Aceptado: 03/12/2023 – Publicado: 19/03/2024

*Autor para la correspondencia.

Resumen: Se describen los procesos de degradación ambiental que sufren los plásticos en el medio ambiente generando así fragmentos de menor tamaño, conocidos como microplásticos. Se describirán los diversos mecanismos químicos mediante los cuales éstos microplásticos se pueden descomponer por efecto de la luz y el oxígeno ambiental (fotooxidación de polímeros). Se hace énfasis en el rol de la fotoquímica en los procesos de degradación de los microplásticos hasta transformarlos en compuestos inofensivos para el ambiente, es decir, hasta llevarlos a su mineralización (HCO_3 , CO_2 , etc.). Se presentan además algunos avances en el desarrollo de fotocatalizadores heterogéneos basados en metales de transición, empleados en la degradación de los microplásticos, incluyendo un particular e interesante sistema de foto-catalizador microrobot autónoma basado en $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, el cual ha demostrado ser efectivo en la degradación de microplásticos de poliácido láctico (PLA), policaprolactona (PCL), tereftalato de polietileno (PET) y polipropileno (PP) a escala de laboratorio.

Palabras claves: Fotodegradación, microplásticos, fotoquímica, polímeros, fotooxidación.

Abstract: The environmental degradation processes that plastics suffer in the environment are described, thus generating minor fragments known as microplastics. The various chemical mechanisms by which these microplastics can be decomposed by the effect of light and environmental oxygen (photo-oxidation of polymers) will be described. Emphasis is placed on the role of photochemistry in the degradation processes of microplastics until they become compounds that are harmless to the environment, that is, until they are mineralized (HCO_3 , CO_2 , etc.). Some advances in the development of heterogeneous photocatalysts based on transition metals used in the degradation of microplastics are also presented, including a particular and interesting automated microrobot photocatalyst system based on $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, which has proven to be effective in the degradation of polylactic acid (PLA), polycaprolactone (PCL), polyethylene terephthalate (PET) and polypropylene (PP) microplastics on a laboratory scale.

Key words: Photodegradation, microplastics, photochemistry, polymere, photooxidation.

1. Introducción

Hoy en día, los plásticos son unos de los materiales más versátiles y utilizados por el ser humano, sus dos principales componentes son una matriz de polímeros (macromoléculas) y cierta cantidad de aditivos (protectores UV, plastificantes, colorantes, otros polímeros, etc.). El primer polímero totalmente sintético fue obtenido a principios del siglo XX por Leo Baekeland, sin embargo, el verdadero inicio de la producción industrial de los polímeros ocurrió a comienzos de la década de 1950, desde entonces la fabricación de polímeros ha crecido exponencialmente llegando a las 380 toneladas métricas por año (2015) [1]. La mayoría de los polímeros producidos en el mundo son del tipo termoplástico, este tipo de materiales son de bajo costo, sus materias primas son de fuentes no renovables (petróleo) y comúnmente se les identifica simplemente como “plásticos”. Entre estos plásticos tenemos el polietileno (PE), polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta, baja y lineal-baja densidad (HDPE, LDPE y LLDPE), cloruro de polivinilo (PVC), polipropileno (PP), policarbonato (PC), poliestireno (PS), etc. [2-5].

Los plásticos han permitido el desarrollo y evolución de diversas áreas tecnológicas, por ejemplo, el sector

automotriz, electrónica, alimentos, medicinas, aeroespacial, transporte marítimo, ropa, calzado, construcción, etc. La mayoría de los plásticos de uso común son muy duraderos debido a su inercia química y biológica la cual es el resultado de su alta masa molecular, hidrofobicidad y ausencia de grupos químicos funcionales susceptibles al ataque de microbios, enzimas, luz, agua, etc [6, 7]. La gran durabilidad, inercia e impermeabilidad de los plásticos los hacen materiales ideales para el envasado de alimentos, artículos médicos estériles, sector de la construcción, entre otros, sin embargo, estas características también hacen que los plásticos sean particularmente longevos cuando se descartan después de su vida útil. Ciertos aditivos incorporados a los plásticos, tales como los antioxidantes y estabilizadores, incrementan la vida útil de estos materiales ya que reducen su velocidad de su degradación en ambientes naturales [6-9].

La gran durabilidad, inercia e impermeabilidad de los plásticos los hacen materiales ideales para el envasado de alimentos, artículos médicos estériles, sector de la construcción, entre otros, sin embargo, estas características también hacen que los plásticos sean particularmente longevos cuando se descartan después de su vida útil. Ciertos aditivos incorporados a los plásticos, tales como los

¹ Laboratorio de Polímeros, Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC. <https://orcid.org/0000-0002-6558-9237>, ecatari@gmail.com; Caracas; Venezuela.

² Laboratorio de Fotoquímica, Centro de Química “Dr. Gabriel Chuchani” Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC. <https://orcid.org/0000-0001-8170-7793>, vargas2212@gmail.com; Caracas; Venezuela.

³ Laboratorio de Biogeoquímica, Centro de Ciencias Atmosféricas y Biogeoquímica, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas – IVIC. <https://orcid.org/0000-0002-7138-7797>, angulobcs@gmail.com; Caracas; Venezuela



antioxidantes y estabilizadores, incrementan la vida útil de estos materiales ya que reducen su velocidad de su degradación en ambientes naturales [6-9].

De acuerdo con la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OECD) [10], actualmente son comercializadas en el mundo más de 100.000 sustancias y compuestos químicos distintos incluyendo diversos tipos de plásticos. Muchas de estos plásticos, luego de su utilización o vida útil, terminan depositados en sistemas naturales (tierra, agua y aire), en donde lentamente comienzan a biodegradadas mediante diversos y complejos procesos químicos y biológicos que en muchos casos se inician o activan con la participación de la energía solar. Para comprender como ocurren estos procesos de foto-degradación de los plásticos, la fotoquímica brinda los conceptos básicos que los describen adecuadamente, y más específicamente las reacciones de fotooxidación de polímeros permiten dar explicaciones plausibles a dichos procesos de foto-degradación [5, 11, 12].

Los plásticos post-consumo pueden ser degradados mediante las siguientes vías: (1) fotooxidación, (2) térmica, (3) inducido por ozono, (4) mecano-químico, (5) catalítico y (6) biodegradación. A su vez, la velocidad de degradación de los plásticos depende de su composición química, masa molecular, carácter hidrofóbico, presencia de grupos funcionales, aditivos, tipos de enlace presentes en la cadena principal del polímero, método de síntesis del polímero, morfología del polímero, condiciones ambientales donde se coloca el plástico, tamaño y forma de la pieza plástica [13]. Durante la degradación de los plásticos, estos materiales experimentan fragmentación y consecuentemente una reducción de sus dimensiones llegando a adquirir tamaños micro (0.1–5000 μm) y nanométricos (1-100 nm) [12]. Hoy en día diversos estudios han encontrado micro/nanoplásticos en mares, ríos, océanos, hasta en las cimas de las montañas, incluso en los órganos internos de muchos organismos vivos, sorprendentemente existe evidencia de la presencia de micro/nanoplásticos en placenta humana [14]. Los micro/nanoplásticos presentes en mares y océanos pueden ser ingeridos por organismos tan pequeños como el zooplancton y transferidos a especies animales mayores, como los peces, cuando este zooplancton es ingerido por éstos. Diversas sustancias tóxicas presentes en el ambiente pueden adherirse a la superficie de los micro/nanoplástico siendo luego ingeridos y transportados por organismos vivientes.

El uso de fotocatalizadores para acelerar la degradación de los plásticos se muestra como una vía eficiente para reducir la cantidad de estos contaminantes ambientales. La fotocatalisis emplea una fuente de energía renovable e inagotable como lo es la luz del sol. Adicionalmente, la degradación de los plásticos, inducida por fotocatalizadores, puede generar productos intermediarios de menor masa molecular que en algunos casos pueden utilizarse como

materia prima para la industria química, síntesis orgánica y en la producción de nuevos productos químicos e inclusive nuevos plásticos [15].

En el presente capítulo se proporciona una visión general de los diversos procesos de foto-degradación de los plásticos en presencia de oxígeno, sus mecanismos de reacción, los factores que gobiernan sus velocidades de reacción y algunos sistemas foto-catalíticos que se investigan en la actualidad para la degradación de los micro/nanoplásticos presentes en el medio ambiente.

Los plásticos y su impacto en el ambiente

Los plásticos son materiales basados en matrices poliméricas mezclados homogéneamente con diversos tipos de aditivos, tales como: colorantes, antioxidantes, plastificantes, sílice, negro de humo, sulfato de calcio, carbonato de calcio, talco, etc. El uso de los plásticos se remonta al siglo XIX con el descubrimiento de la reacción de vulcanización del caucho natural por Charles Goodyear [4, 16]. Los polímeros pueden ser de origen natural o sintético, éstos últimos son fabricados a partir de compuestos químicos de baja masa molecular y de origen fósil (petróleo) denominados monómeros. En un polímero sintético, estos monómeros se encuentran unidos entre sí por enlaces covalentes conformando largas cadenas macromoleculares de formas y composiciones químicas muy diversas. A lo largo del siglo XIX se desarrollaron los primeros polímeros sintéticos, mientras que durante el siglo XX se produjo el desarrollo de una gran diversidad de materiales poliméricos, ver Tabla 1:

Tabla 1. Línea de tiempo del desarrollo de los plásticos [4].

En 1907 se sintetizó el primer polímero sintético: la baquelita, posteriormente en 1926 se desarrolló industrialmente el cloruro de polivinilo o PVC, seguido por el poliuretano (PUR) (1937), el poliestireno (1938), el polietileno de alta densidad (HDPE) y el polipropileno (PP) (1951). Recientes avances tecnológicos han logrado desarrollar polímeros a partir de la fermentación bacteriana de azúcares y lípidos, estos materiales obtenidos a partir de fuentes naturales se denominan biopolímeros e incluyen los polihidroxicanoatos (PHA), el poli (ácido láctico) (PLA), los poliésteres alifáticos y los polisacáridos [4]. Los polímeros de origen natural, como el poli(isopreno) (caucho natural), se utilizan para la fabricación de caucho vulcanizado empleado en la manufactura de neumáticos, otro biopolímero el poli (ácido láctico) es usado como material para empaque de alimentos, blísters o suturas en los sectores médicos y farmacéuticos, en impresiones 3D, etc. [17]. En general, los polímeros sintéticos o naturales pueden clasificarse en: (i) termoplásticos: materiales que se pueden moldear prácticamente en cualquier forma deseada a través de procesos térmicos como el moldeo por rotación, inyección, extrusión, compresión, soplado o termoforado. (ii) elastómeros: son materiales que poseen cadenas



macromoleculares unidas entre sí mediante puentes y puntos de entrecruzamiento ubicados aleatoriamente, esta particular estructura macromolecular permite que los elastómeros puedan deformarse sin romperse ante esfuerzos externos, y luego al cesar éste esfuerzo el material retorna a tu tamaño y forma original, a estos materiales elastoméricos se les denomina comúnmente como gomas o cauchos, (iii) termoestables: son materiales cuyas macromoléculas se encuentran unidas entre sí mediante múltiples puentes moleculares cuya composición química puede o no ser diferente a la de la cadena macromolecular principal, este tipo de materiales son en su mayoría sólidos rígidos muy resistentes al calor, una vez formados los polímeros termoestables no pueden ser fundidos de nuevo [9, 18, 19].

Para el año 2015, la demanda mundial de polímeros fue de 388 millones de toneladas de las cuales el 99,5 % eran polímeros a base de petróleo y solo el restante 0,5% eran biopolímeros [20]. El polipropileno (PP) representó el 16% de la demanda mundial, mientras que el polietileno de baja densidad (PEBD) abarcó el 12%, el poli (cloruro de vinilo) (PVC) un 11%, el polietileno de alta densidad (PEAD) un 10 %, el polietileno tereftalato (PET) un 5%, el poliestireno (PS) un 5 %, otros termoplásticos un 3 %, elastómeros no-neumáticos un 2% y polímeros termoestables el 9% [20]. Los usos que se dan a los plásticos son muy diversos, en la Tabla 2 se resumen algunas de las aplicaciones de los principales polímeros comerciales.

Tabla 2. Aplicaciones de los polímeros comerciales más populares [4].

Una vez que los plásticos han cumplido su vida útil, los mismo son descartados por empresas, establecimientos comerciales, hospitales, hogares y demás locales. La basura plástica puede tomarse un gran problema ambiental debido a la ausencia de políticas y/o estrategias de recolección, clasificación y reaprovechamiento de estos desechos plásticos. Cantidades importantes de desechos plásticos pueden llegar a vertederos municipales, al mar o al suelo en donde permanecen indefinidamente. Otra vía de introducción de plásticos post-consumo en el medio ambiente es mediante su erosión mecánica, este proceso genera partículas finas de plástico que pueden ser transportadas grandes distancias por el aire o el agua, ejemplos de esta forma de generación de partículas plástico es el desgaste de los neumáticos durante el rodamiento de vehículos, o los trabajos de torneado de piezas plásticas, entre otros. La manera en que los plásticos son transportados y depositados en el medio ambiente va a depender de la ubicación geográfica de la fuente, del tipo de actividad que genera dichos desechos plásticos y de la existencia o ausencia de infraestructura adecuada para coleccionar y procesar estos materiales. Por ejemplo, los vertederos municipales que carecen de una infraestructura sanitaria urbana adecuada son señalados como una fuente

importante de generación de desechos plásticos al ambiente. Un ejemplo de contaminantes plásticos intencionalmente colocados en desagües urbanos, son las perlas microscópicas de PE contenidas en los exfoliantes faciales, estas partículas plásticas probablemente estén presentes con mayor frecuencia en países desarrollados en donde este tipo de productos son masivamente utilizados. De manera general, la obtención de datos exactos de las fuentes de los desechos plásticos presentes en los diferentes ecosistemas se ve obstaculizada debido a la dificultad en determinar el tiempo que dichos desechos han permanecido tanto en los cuerpos de agua (océanos, mares, ríos, etc.) como en tierra [11, 16, 18, 21].

Meteorización de los plásticos en ambientes naturales

Los residuos plásticos se consideran peligrosos para el medio ambiente debido a su capacidad de permanecer por mucho tiempo en grandes masas de agua (ríos, mares, océanos), estos residuos pueden fragmentarse en pequeños trozos y ser ingeridos por organismos vivientes causando su asfixia y/o intoxicación. La presencia de estos desechos plásticos representa una amenaza ambiental global con consecuencias nocivas para los ecosistemas y seres vivientes. Potencialmente, la descomposición química de los plásticos puede generar compuestos tóxicos, tales como los bifenilos policlorados, el bisfenol A, retardantes de llama, perfluorados, los ftalatos, los bisfenoles, los nonilfenoles, entre otros, Figura 1 [15].

Luego de que los plásticos post-consumo son desechados, parte de ellos son descargados en el medio ambiente, éstos plásticos experimentan procesos de meteorización física, química y biológica lo cual supone una lenta descomposición de las grandes piezas plásticas obteniéndose en el proceso microplásticos y nanoplasticos [11, 22-24]. Los microplásticos se pueden clasificar en primarios y secundarios.

Los microplásticos primarios son aquellos plásticos microscópicos fabricados para uso industrial o doméstico, por ejemplo, micropartículas de tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE) o metacrilato de polimetileno (PMMA) se dispersan en productos cosméticos como pastas dentales, cremas corporales, champús, exfoliantes, cremas para quemaduras solares, maquillaje y productos de higiene, para aumentar el efecto abrasivo y mejoran sus desempeños. Otros productos como las toallitas húmedas para bebés, desmaquillantes, entre otros emplean micropartículas de poliéster (PES), polietileno (PE) y polipropileno (PP), una vez empleados estos productos industriales y domésticos, las micropartículas plásticas contenidos en ellos son liberadas en el agua de lavado tornándose un pasivo ambiental. Además, grandes cantidades de microplásticos primarios son generados por la abrasión de los neumáticos de los automóviles durante la conducción, también durante el lavado de textiles sintéticos [25]. Los microplásticos se

han tomado en un problema global, desde el año 2010 se han detectado microplásticos en más de 200 especies de especies animales comestibles (164 peces de mar, 23 moluscos, 7 crustáceos, 2 aves, 2 peces de agua dulce, 2 tortugas, pollo), algunos productos alimenticios (sardinas en conserva, sal, azúcar y miel), así como en cerveza y agua [15, 26].

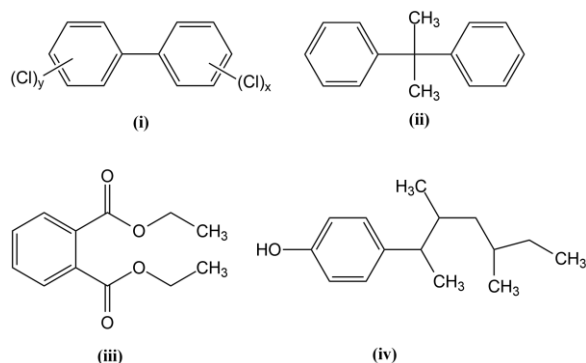


Figura 1. Algunos compuestos tóxicos generados por descomposición química de plásticos, (i) bifenilos policlorados, (ii) bisfenol A, (iii) ftalatos y (iv) nonilfenol.

Las micropartículas primarias sueltas en el ambiente pueden experimentar procesos de degradación causando así su fragmentación y generando microplásticos secundarios. Éstos son más reactivos y peligrosos para la fauna marina y los seres vivos que los microplásticos primarios. Los microplásticos secundarios se generan a partir del desgaste de redes de pesca, gránulos de resina industrial, artículos para el hogar y otros tipos de desechos plásticos. Diversos factores ambientales y químicos controlan los niveles de fragmentación (degradación) de los plásticos, por lo tanto, dependiendo del mecanismo de degradación que experimenten estos materiales podemos clasificar estos procesos de degradación en:

(i) biodegradación (acción de organismos vivos), (ii) fotodegradación (radiación de luz), (iii) degradación termo-oxidativa (descomposición oxidativa lenta a temperatura moderada), (iv) degradación térmica (alta temperatura), (v) hidrólisis (reacción con agua) [15, 26, 27].

Independientemente del proceso de degradación que experimenten los plásticos, los productos de degradación que se generan son incorporados al medio (agua, tierra, aire) aumentando así la concentración y variedad de las especies orgánicas disueltas, a su vez éste variado ambiente químico crea las condiciones adecuadas para que nuevos procesos degradativos tengan lugar hasta que las macromoléculas de polímeros llegan a su mineralización (formación de especies inorgánicas en CO₂, H₂O, N₂, H₂, CH₄, HCO₃-sales y minerales).

Al llegar a mares y océanos, los microplásticos se distribuyen según su flotabilidad, la cual está determinada

por su densidad e interacción superficial (mojabilidad). Hoy en día existe una enorme cantidad de plástico post-consumo en el mar, y se ha reportado la formación de islas de plástico de hasta 3 km de longitud y de zonas del fondo marino con altas concentraciones de plástico sumergido de hasta 1,9 millones de piezas/m². A medida que el tamaño de la partícula plástica disminuye, estas pueden ser ingeridas por microalgas o invertebrados marinos causando su intoxicación e incluso su muerte, es por ello que se ha señalado a los microplásticos como agentes que incrementan la ecotoxicidad del medio y afectan la cadena trófica [11]. La meteorización del plástico se produce debido a muchos procesos diferentes, además causa alteraciones de las propiedades químicas de los contaminantes generados por el plástico [22]. Los efectos de la meteorización de los plásticos sobre el medio ambiente incluyen la aceleración de la liberación de plastificantes y aditivos tóxicos. La meteorización y sus consecuencias sobre los plásticos son: (1) la fragmentación de desechos plásticos más grandes aumentando así el área de superficie específica; (2) modulación de las propiedades de los polímeros (p. ej., cristalinidad); (3) los grupos funcionales que contienen oxígeno cambian las propiedades superficiales de los microplásticos al disminuir su hidrofobicidad; y (4) las biopelículas adheridas sobre los microplásticos aumentan su capacidad de adsorción de toxinas [15].

Degradación fotoquímica de los plásticos

Las reacciones fotoquímicas básicamente ocurren como resultado de la activación de una molécula desde su estado fundamental (S₀) hasta un estado electrónicamente excitado denominado singlete (S*) y/o triplete (T*), esta transición electrónica ocurre debido a la absorción de un fotón (luz). Si esta transición energética ocurre sin que se produzca un cambio de spin electrónico en la molécula, el estado electrónico excitado que se alcanza se denomina singlete (S₁), en el caso de que la molécula absorba energías mayores en las frecuencias apropiadas, entonces mayores estados excitados singletes podrán ser alcanzados (S₂, S₃, ..., S_i) [31]. Cuando la transición electrónica, causada por la absorción de un fotón, produce un cambio del spin electrónico en la molécula (desapareado de dos spines electrónicos), el estado excitado que se obtiene se denomina triplete (T₁), además, si la energía absorbida es lo suficientemente elevada, se podrán alcanzar estados energéticos tripletes mayores (T₂, T₃, ..., T_i).

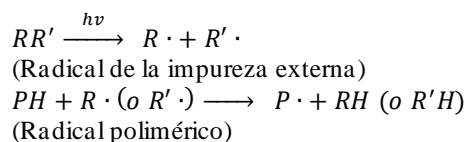
Cuando la reacción de degradación de un polímero se realiza en un ambiente libre de radiación (hν), bajo atmósfera inerte (vacío, nitrógeno o argón) y sin la intervención de otros mecanismos como mecánicos o biológicos, los únicos cambios en la microestructura del material que ocurren son la ruptura y entrecruzamiento de cadena. Por otro lado, cuando el proceso de degradación de un polímero se desarrolla en presencia de luz y bajo un



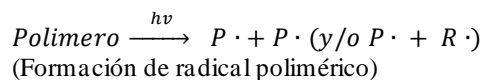
ambiente oxidante (aire, oxígeno), se produce entonces la degradación foto-oxidativa del material. En la degradación foto-oxidativa de casi todos los polímeros se pueden considerar los siguientes pasos [9, 19]:

Fotoiniciación

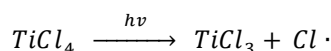
Los polímeros (PH) pueden contener impurezas intramoleculares como ciertos grupos cromóforos (grupos funcionales que absorben luz), tales como: C=O, C=C, ROOH y/o impurezas externas que absorben luz (RR') (impurezas intermoleculares), tales como: trazas de catalizador, solvente, aditivos, contaminantes atmosféricos, partículas metálicas, etc. Estas impurezas pueden generar radicales poliméricos (P) y hidroperóxido (HO₂ ·) en presencia de aire (oxígeno) y bajo los efectos de la radiación UV/VIS (visible), a continuación se muestra el esquema de reacción general de formación de estos radicales [19]:



Cuando la luz actúa sobre las impurezas intramoleculares en el polímero antes descritas, se produce la fragmentación de la cadena y la formación de radicales de diversos tamaños (R: metilo, etilo, etc.), el alcance de este tipo de reacciones dependerá de otros factores asociados a las propiedades del material.



Un contaminante muy comúnmente encontrado en polímeros son los residuos de catalizadores, estos pueden ser generadores de radicales iniciadores de reacciones de degradación de polímeros. Muchos polímeros comerciales contienen residuos de compuestos metálicos y determinadas cantidades de aditivos que son incorporados deliberadamente en el material, inclusive la presencia de partículas y trazas metálicas puede deberse al desgaste mecánico sufrido por los diferentes sistemas de producción de esos polímeros (paredes de reactores, aspas, tuberías, etc.). Catalizadores basados en metales de transición como el titanio o el circonio son ampliamente empleados en la síntesis de PE y el PP, luego de la síntesis del polímero, residuos de estos metales de transición pueden quedar ocluidos en el material en concentraciones de alrededor de 2-100 ppm. Estos residuos metálicos son asociados a problemas de estabilidad térmica y foto-degradación de los plásticos.

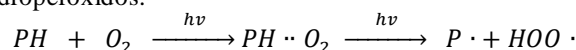


La generación de agentes fotosensibilizadores se inicia con absorción de un fotón de luz ($h\nu$) por el TiO₂ y la promoción de un electrón del metal de transición desde su banda de valencia (BV) hacia su banda de conducción (BC), formándose así un par positivo hueco-electrón.

La proporción relativa de las especies reactivas formadas en la fotosensibilización dependerá de la presencia de agua y oxígeno en el sistema de reacción, por lo tanto, el TiO₂ no promoverá fotosensibilización sin la presencia de oxígeno y agua. A continuación, la Tabla 3 muestra algunos compuestos foto-iniciadores de las reacciones de foto-degradación de polímeros:

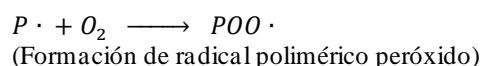
Tabla 3. Varios foto-iniciadores para acelerar la degradación de diferentes polímeros

A su vez, la radiación fotónica puede catalizar la formación de complejos de transferencia de carga (CTC) entre el oxígeno ambiental y el polímero (PH·O₂), este tipo de complejos son muy inestables y generalmente se descomponen fácilmente generando radicales poliméricos e hidroperóxidos:

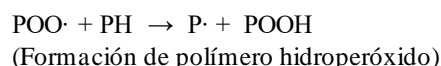


Propagación de cadena

La propagación de cadena es la reacción en donde se inserta un grupo radical peróxido (POO·) a la cadena principal del polímero, partiendo de un radical polimérico y de oxígeno atmosférico:



Esta reacción es muy rápida y propicia la formación de polímeros hidroperóxidos (POOH) y radicales (P·) a partir de abstracción de hidrógeno de una cadena polimérica (PH):



La abstracción de átomos de hidrógenos de las cadenas poliméricas, promovida por los radicales peróxidos (POO·), ocurre preferencialmente sobre los carbonos terciarios de la cadena, sin embargo, se ha reportado que esta abstracción de hidrógenos puede también darse sobre carbonos secundarios [19].

La abstracción de átomos de hidrógenos durante la prolongación de cadena puede también ocurrir de forma intramolecular, para ello debe existir el arreglo estereoquímico favorable entre el grupo peróxido (POO·) y el átomo de hidrógeno a ser abstraído.

Además de promover la formación de radicales poliméricos (P·), los radicales peróxidos (POO·) participan en las

reacciones de terminación, las cuales compiten con la propagación de cadena, formando en el proceso polímeros peróxidos (POOP), éteres poliméricos (POP) y liberan en el proceso de oxígeno molecular [31].

Reacciones Norrish del tipo I y II

Los polímeros que contienen grupos oxigenados del tipo cetónico pueden sufrir dos tipos de reacciones fotoquímicas:

a) Reacción Norrish del tipo I (radical), también conocida como reacción de α -escisión, genera radicales (P·) y monóxido de carbono (CO), Figura 2.

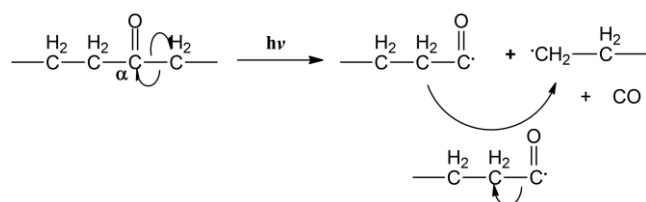


Figura 2. Reacción de Norrish tipo I

b) Reacción Norrish del tipo II (no radical), este tipo de ruptura de cadena involucra la abstracción de hidrógeno intermolecular mediante un intermediario cíclico de seis miembros el cual sufre un rearrreglo que da como resultado un grupo cetona sobre la cadena polimérica y una olefina de cadena corta, Figura 3.

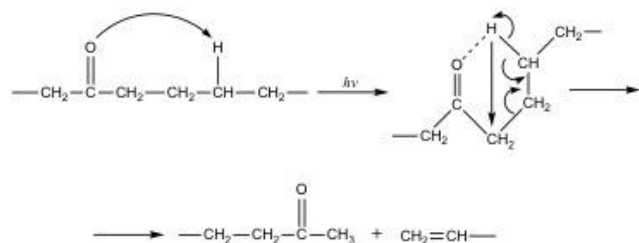


Figura 3. Reacción de Norrish tipo II

Las reacciones de Norrish del tipo I y II dependen de la estructura del polímero, por ejemplo, la reacción de ruptura de cadena Norrish del tipo I en polímeros de etileno y monóxido de carbono se produce en muy bajo rendimiento, ya que este tipo de polímeros posee un fuerte efecto jaula (protección de solvente) y una alta reactividad de los radicales primarios producidos en la reacción. Por otra parte, la reacción Norrish del tipo II en los copolímeros de etileno y monóxido de carbono no ocurren debido a la ausencia de γ -hidrógenos.

Debido a la rápida difusión del pequeño radical acetil ($\text{CH}_3\text{-}\dot{\text{C}}=\text{O}$), éste se aleja de radical (P·) recién formado, esta situación incrementa la efectividad de la fotólisis Norrish tipo I. La reacción Norrish tipo II depende del tiempo de vida del estado excitado triplete, además esta especie excitada debe ser lo suficientemente estable para permitir el

rearrreglo cíclico de la cadena, el cual puede ser un intermediario de seis o siete miembros. Los intermediarios cíclicos de seis miembros se forman en polímeros fenil vinil cetona (PPVK), mientras que los intermediarios cíclicos de siete miembros se producen en copolímeros metil metacrilato y metil vinil cetona (MVK-MMA).

El desarrollo de la foto-escisión Norrish tipo II de macromoléculas difiere significativamente de la foto-escisión de moléculas pequeñas. La difusión de pequeñas moléculas controla parcialmente el proceso de transferencia de energía, mientras que en un medio polimérico la migración de la energía de excitación depende enteramente de la viscosidad de la macromolécula. En macromoléculas, el desarrollo de las reacciones Norrish tipo I y tipo II es muy limitado cuando se realiza por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g), ya que a esta temperatura no hay movimiento molecular importante, mientras que por encima de T_g , los rendimientos cuánticos de las reacciones de Norrish en polímeros son casi idénticos a las reacciones realizadas en solución a la misma temperatura (aumento de la movilidad molecular) [19].

Foto-degradación de polímeros clorados

La deshidrocloración es la reacción más característica de polímeros clorados como el PVC durante la radiación UV, esta reacción conduce a la formación de secciones de cadena insaturadas ($-\text{CH}=\text{CH}-$) $_n$ en el polímero, n puede variar de 2 a 13. Estas reacciones de deshidrocloración son las responsables de la aparición de una coloración amarillo-roja en el PVC. Además de las reacciones de deshidrocloración, el PVC al ser sometido a irradiación UV ($h\nu$) en presencia de agua y humedad, puede sufrir reacciones típicas de fotooxidación con la formación de grupos carbonilos, ácidos carboxílicos, hidróxido e hidroperóxidos, tal y como ya ha sido descrito en secciones anteriores. En el caso específico del policloruro de vinilo clorado (CPVC), su foto-deshidrocloración induce la formación de secuencias de polienos clorados.

Los polímeros obtenidos de la deshidrocloración del CPVC pueden llegar a deshidroclorarse completamente cuando se emplea una radiación laser, generando de esta manera estructuras de grafeno.

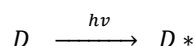
Foto-degradación de polímeros inducida por colorantes o tintes

Prácticamente todos los materiales plásticos comerciales poseen en su composición tintes o colorantes. La foto-degradación inducida por los tintes es un fenómeno que se encuentra comúnmente en diversos sectores industriales, tales como en el transporte terrestre, aéreo y marítimo, en el sector de la construcción, electrónica, y muchas más.

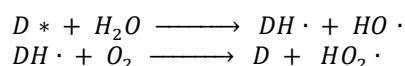
Una molécula de tinte (D) es capaz de absorber luz y activarse energéticamente hasta alcanzar un estado excitado



singlete (1D) y/o triplete (3D) (denotaremos ambos estados excitados como D*).

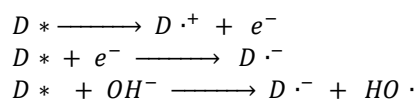


La molécula de tinte fotoactivada (D*) puede entonces abstraer un átomo de hidrogeno del polímero (PH) y producir un radical (P·) junto con un radical hidrogenado de tinte (DH·). En presencia de agua (humedad) y oxígeno molecular, o en el caso del uso de tintes húmedos, las moléculas de tinte fotoactivadas puede generar radicales hidróxidos (HO·) e hidroperóxidos (HOO·) y una especie radical hidrogenada del mismo tinte inicial (DH·).

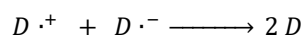


Los radicales hidróxidos (HO·) e hidroperóxido (HO₂·) son muy reactivos y abstraen rápidamente átomos de hidrogeno del polímero (PH) generando así radicales (P·) que posteriormente puede sufrir de reacciones de fotooxidación, tal y como de describió en la sección anterior.

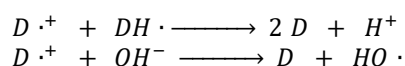
La desactivación de esta molécula de tinte fotoactiva (D*) puede generar un catión radical semi-oxidado (D^{·+}) o un anión radical semi-reducido (D^{·-}).



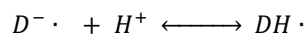
La reacción de desproporcionamiento de los dos iones de tinte (D^{·+} y D^{·-}), conduce a la regeneración de dos moléculas de tinte:



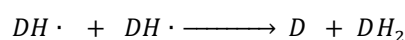
Ambos radicales de tinte pueden además participar en las siguientes reacciones:



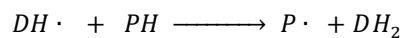
El anión radical del tinte (D^{·-}) frecuentemente posee una fuerte tendencia a tomar un protón del entorno y/o establecer un equilibrio químico con este.



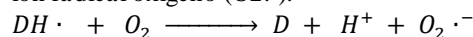
Ambas especies D^{·-} y DH·. representan formas semi-reducidas de la molécula de tinte en el estado fundamental (S0), el radical de tinte DH·. es una especie muy reactiva y genera un producto incoloro (DH₂) conocido como el leucoformo del tinte derivado su reacción de desproporcionamiento:



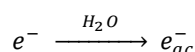
Este leucoformo también puede ser formado a partir de la abstracción de un átomo de hidrogeno del polímero:



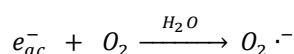
En un medio oxigenado el radical de tinte DH·. produce un ion radical oxígeno (O₂^{·-}).



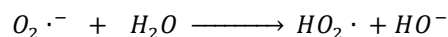
En presencia de agua, un electrón (e⁻) puede ser solvatado generando una especie (e_{ac}⁻) que puede reaccionar con el oxígeno molecular y el agua del entorno.



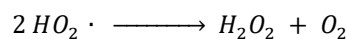
Solvatación de un electrón



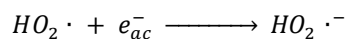
Formación del ion radical oxígeno



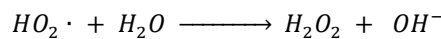
Radical hidroperóxido y anión hidróxido



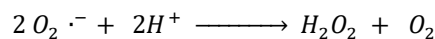
Peróxido de hidrogeno



Anión radical hidroperóxido

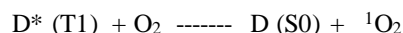


Peróxido de hidrogeno y anión hidróxido



Formación de peróxido de hidrógeno

Otra reacción que puede producirse es la transferencia de energía entre la molécula de tinte excitada con oxígeno molecular formando de esta manera oxígeno singlete (1O₂):



Formación de oxígeno singlete

A continuación, la Tabla 4 muestra diversos tipos de tintes comúnmente empleados en la industria del plástico y que producen oxígeno singlete (¹O₂) mediante transferencia de energía, las energías de sus estados tripletes (ET) están en el rango de 30-56 kcal mol⁻¹.

Tabla 4. Tintes que promueven la fotodegradación de plásticos [31]

Todas estas reacciones de fotoiniciación de tintes pueden causar la decoloración de los tintes contenidos en los plásticos. Los mecanismos de decoloración del tinte son complejos y a menudo dependen de la estructura del tinte y de la naturaleza química y/o física del polímero. El deterioro



de los plásticos por la fotosensibilización de los tintes ocurre cuando un tinte acelera el rompimiento de la estructura molecular de un polímero, todo ello en presencia de oxígeno molecular y agua. El grado de foto-degradación de los plásticos debido a los tintes puede ser disminuido mediante la adición de estabilizantes [33].

Degradación foto-catalítica de plásticos

La degradación foto-catalítica del plástico puede describirse como todo el conjunto de reacciones que sufren las cadenas de polímeros, promovidas por un catalizador fotosensibilizador, y que dan como resultado la descomposición o degradación del polímero junto con la generación de gases, minerales, monómeros, oligómeros y otros diferentes químicos [34]. La difusión de las especies reactivas, a través de la matriz del polímero, aumentan su degradación macromolecular, entre las reacciones que se producen están las reacciones de oxidación, ruptura de cadena y entrecruzamiento.

Los plásticos son difíciles de degradar debido a su pobre solubilidad en el agua, alta estabilidad estructural y carácter no-biodegradable. La fotocatálisis ha demostrado ser un método eficaz para la degradación del plástico. La fotosensibilización es el proceso en el cual una especie química absorbe un fotón de luz en presencia de agua y/o oxígeno, y forma en el proceso especies reactivas, tales como radical hidroxilo (HO.) y superóxido (HOO.), estas especies inician la degradación del plástico mediante reacciones de ruptura de la cadena, formación de ramificación, entrecruzamiento y finalmente la mineralización del polímero en forma de H₂O, CO₂ y otros compuestos. En la siguiente Tabla 5 se muestran algunos estudios de degradación foto-catalítica de plásticos [35].

Para que un catalizador sea activo en la foto-degradación de plásticos, este debe estar constituido por un metal semiconductor que absorbe energía radiante o luz (hv) tornándose así en una especie fotosensibilizadora que acelera la velocidad de la degradación del plástico. Un fotocatalizador ideal debería absorber luz a temperatura ambiente, ser altamente estable a la foto-corrosión y al mismo tiempo no debe ser tóxico para el ambiente ni los seres vivos. La efectividad de un fotocatalizador depende de su potencial de óxido-reducción, en este sentido se muestran a continuación los potenciales de óxido-reducción de diversos compuestos usados como fotocatalizadores en la degradación de plásticos. Los valores del potencial normal de oxidación están referenciados al potencial de oxidación normal del hidrógeno [36].

Si un fotocatalizador (semiconductor) posee una banda de valencia máxima (VBM) más positiva que 1,23 eV (del O₂/H₂O), significa que su capacidad de oxidación es suficiente para promover la oxidación del agua, por lo tanto,

a medida que el valor de VBM de determinado fotocatalizador es más positiva significa que la capacidad de oxidación de dicho fotocatalizador será mayor. Un orden en capacidad de oxidación de algunos fotocatalizadores estudiados sigue la siguiente tendencia: ZnS > ZnO - TiO₂ > WO₃ > CdS.

Por el contrario, si el semiconductor exhibe una banda de conducción mínima más negativa que el potencial normal de reducción de hidrógeno, significa que ese fotocatalizador será capaz entonces de promover la reducción del agua, y cuanto mayor sea el valor de esa banda de conducción, el foto-catalizador tendrá una mayor capacidad de reducción (ZnS - CdS - CdSe > ZnO > TiO₂ - Si) [36].

Uno de los fotocatalizadores más empleados en la reacción de degradación de plásticos es el TiO₂, este compuesto posee un elevado potencial de óxido-reducción, gran estabilidad química y térmica, bajo costo y es ambientalmente amigable (no tóxico). Por otra parte, el óxido de zinc (ZnO) posee una separación de bandas semejante a la del TiO₂ y a menudo es usado como alternativa al TiO₂. Otros semiconductores empleados como fotocatalizadores en la degradación de plásticos son: óxido de hierro (Fe₂O₃), Sulfuro de cadmio (CdS), sulfuro de zinc (ZnS), óxido de tungsteno (WO₃), óxido de estaño (SnO), vanadato de bismuto (BiVO₄), y nitruros de carbono no metálicos (N₃C₄) [36]. A continuación, la tabla 5 muestra un resumen de los distintos sistemas foto-catalíticos heterogéneos que se han estudiado en la degradación de diversos tipos de plásticos.

Tabla 5. Estudios de degradación foto catalítica de diversos tipos de plásticos [35].

Microrobots foto-catalíticos autónomos degradadores de microplásticos

Una de las características importantes que debe poseer un fotocatalizador es una gran área superficial, no obstante, los métodos de síntesis clásicos de fotocatalizadores heterogéneos involucran procesos de deposición física bajo una agitación constante, este tipo de métodos de síntesis son costosos y no generan partículas lo suficientemente pequeñas para alcanzar una gran área superficial por gramo de material. Adicionalmente, la mayoría de los fotocatalizadores son tóxicos y no se pueden reutilizar luego de su uso en la reacción de foto-degradación del plástico.

En el 2021, Pumera et al., [37] reportaron la síntesis de unos novedosos sistemas foto-catalíticos autómatas denominados por sus creadores como microrobots basados en vanadato de bismuto (BiVO₄), estos fotocatalizadores heterogéneos son capaces de desplazarse por ambientes acuáticos de forma automática, emplean poca energía e interactúan con los microplásticos del entorno para posteriormente foto-degradarlos en el interior de su



estructura. Estos microrobots nadadores pueden ser impulsados por campos magnéticos, eléctricos, ultrasonido y la luz del entorno, además, estos microrobots contiene óxido de hierro (Fe_3O_4) lo cual permite recuperar los microrobots del medio de reacción mediante el uso de un imán. Los aspectos resaltantes de este particular sistema foto-catalítico son los siguientes:

- I. Una separación de bandas de potenciales adecuada.
- II. Una baja velocidad de recombinación del par de carga.
- III. Una forma física asimétrica.
- IV. Fácil interacción con la luz visible.
- V. La foto-reacción con el agua del medio genera productos de forma desproporcionada, lo cual promueve su movimiento (autómata).

Los microrobots de $\text{BiVO}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$ se alojaron en el túnel de hospedaje junto con cierta cantidad de microplásticos, inicialmente los microrobots no estaban en contacto con los microplásticos, posteriormente el experimento se inicia permitiendo a los microrobots se muevan a lo largo del túnel huésped mientras se aplica luz solar al sistema. La luz promueve las foto-reacciones en el microrobots permitiendo que este se mueva hasta absorberse sobre la superficie de los microplásticos. Para confirmar la fuerza de adhesión de los microrobots sobre los microplásticos, se aplica un campo magnético (imán) al sistema para separar los microplásticos con microrobots adheridos de los microplásticos sin microrobots adheridos [37]. La adhesión de los microrobots sobre la superficie de los microplásticos se atribuye a mecanismos de adsorción/precipitación previamente observados en el anclaje de metales pesados y contaminantes orgánicos sobre microplásticos oceánicos.

Los microrobots utilizan H_2O_2 como combustible para generar asimétricamente productos como H^+ y O_2 , la formación de estos productos impulsa los microrobots en medio acuoso haciendo que éstos contacten los microplásticos iniciando de esta forma las reacciones de degradación de estos. Las reacciones de fotodegradación de los microplásticos involucran la formación de radicales libres, rompimiento de enlaces C-C y/o N-C y C-O, entre otras reacciones que ocurren simultáneamente.

Este estudio logro demostrar que los microrobots fotocatalíticos autómatas son capaces de degradar eficientemente diferentes tipos de microplásticos, en particular al ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL), esto debido a su capacidad de movimiento automática el cual permite una interacción efectiva entre el microplásticos y el fotocatalizador sin necesidad de usar agitadores mecánicos externos. Estos microrobots fotocatalizadores autómatas han demostrado por primera vez que es posible foto-degradación eficientemente micropartículas de plástico en espacios complejos confinados, lo que puede impulsar notoriamente las investigaciones sobre tratamientos de microplásticos

ambientales en aras de reducir la cantidad de estos contaminantes en el medio ambiente.

Conclusiones

En los últimos 20 años, la detección de los microplásticos en ambientes acuáticos, terrestres y en el aire, ha encendido las alarmas del sector científico e industrial, los efectos nocivos de estos materiales micrométricos sobre la salud de los seres vivos han sido corroborados científicamente. Por lo tanto, se han iniciado importantes proyectos en el mundo para estudiar este fenómeno artificial creado para así minimizar sus efectos sobre los ecosistemas del planeta y los seres vivos. La fotoquímica provee las herramientas conceptuales necesarias para entender y desarrollar estrategias tecnológicas mediante las cuales sería posible descomponer los microplásticos al grado de llevarlos a compuestos minerales inocuos. Las reacciones de fotodegradación de los plásticos dependen mayormente de la presencia de agua, luz solar, imperfecciones y/o contaminantes en el plástico y además de la composición química del polímero a ser degradado.

Los tiempos de las reacciones de foto-degradación de los plásticos son muy grandes, por lo que el uso de fotocatalizadores heterogéneos para acelerar estos procesos de foto-degradación constituye una estrategia tecnología con gran potencial de éxito a considerar en el futuro. Grandes avances se han realizado en el desarrollo de fotocatalizadores para la degradación de los microplásticos, se estima que dentro de pocas décadas estaremos en presencia del surgimiento de importantes tecnologías de descontaminación ambiental de los microplásticos, y sin duda la fotocatalisis tendrá un rol protagónico en la depuración de mares, ríos e incluso del aire y la tierra de nuestro planeta.

Referencias

- [1] Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J., Abu-Omar, M., Scott, S., Suh, S. ACS Sustainable Chemistry Engineering vol. 8, pp. 3494-3511, 2020.
- [2] Gewert, B., Plassmann, M., Macleod, M. Environmental Science Processes & Impact Vol. 17(9), pp. 1513-1521, 2015.
- [3] Sen, S. K., Raut, S. Journal Environmental Chemical Engineering vol. 3, pp.462-473, 2015.
- [4] Lambert, S. Environmental Risk of Polymer and their Degradation Products pp. 1-198, 2013.
- [5] Webb, H., Arnott, J., Crawford, R., Ivanova, E. Polymers. vol. 5, pp. 1-18, 2013.
- [6] Yousif, E., Haddad, R. Springerplus. vol. 2, pp. 1-32, 2013.
- [7] Niaounakis, M. Management Mar Plastic Debris. pp. 127-142, 2017
- [8] Daglen, B. C, Tyler, D. R. Green Chemistry Letters and Reviews. vol. 3, pp. 69-82, 2010.
- [9] Rabek, J. F. in Photodegradation of Polymers, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg pp. 51-97. 1996.
- [10] OECD Environment Directorate. 168, 2021.
- [11] Andradý, A. Marine Pollution Bulletin. vol. 62(8), pp. 1596–1605, 2011.



- [12] Auta, H. S., Emenike, C., Fauziah, S. *Environment International*. Vol. 102, pp. 165-176, 2017.
- [13] Singh, B., Sharma, N. (2008) *Polymer Degradation and Stability*. vol. 93(3), pp. 561-584, 2008.
- [14] Ragusa, A., Svelato, A., Santacroce, C., Catalano, P., Notarstefano, V., Carnevali, O., Papa, F., Rongioletti, M. C. A., Baiocco, F., Draghi, S., D'Amore, E., Rinaldo, D., Matta, M., Giorgini, E. *Plasticenta: Microplastics in human placenta*, bioRxiv, DOI:10.1101/2020.07.15.198325. 2020.
- [15] Bratovic, A. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology Applications*. vol. 3, pp. 304-312, 2019.
- [16] Crawford CB & B Quinn (2017) *Microplastic pollutants*. Amsterdam, Netherlands. Elsevier, 336.
- [17] Doble M & A Kumar (2005) in *Biotreatment of industrial effluents*, eds. M. Doble and A. Kumar. 101-110.
- [18] Webb, H. K., Arnott, J., Crawford, R. J., Ivanova, E. P. *Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)*, *Polymers (Basel)*. vol. 5, pp. 1-18, 2013
- [19] Rabek, J. F. (1995) in *Polymer Photodegradation*, Chapman & Hill.
- [20] Ryberg, M. W., Laurent, A., Hauschild, M. *Mapping of global plastics value chain*. Vol. 96, 2018.
- [21] Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, K. K. *Degradation of Various Plastics in the Environment*, *Handbook Environmental Chemistry* vol. 78, pp. 71-92, 2019.
- [22] Pickett, J. R. *Weathering of plastics*, Elsevier Inc., Third Edit, 2018.
- [23] Fabiyi J.S. & A.G. McDonald (2014) *Maderas, Ciencia y Tecnología*. 16:275–290.
- [24] Lambert, S., Sinclair, C. J., Bradley, E. L., Boxall, A. B. *Science Total Environmental*. Vol. 447, p.p. 225-234, 2013.
- [25] Crawford, C. B., Quinn, B. *Microplastic pollutants*. Amsterdam, Netherlands. Elsevier, pp. 336, 2017.
- [26] Wetherbee, G., Baldwin, A., Ranville, J. *It is raining plastic.: U.S. Geological Survey Open-File Report*. p.p. 1048, 2019. Disponible en <https://pubs.er.usgs.gov/publication/ofr2019104826/2020>.
- [27] Klein S, Dimzon I, Eubeler J & T Knepper (2018) *Analysis, Occurrence, and Degradation of Microplastics in the Aqueous Environment*. In: Wagner M., Lambert S. (eds) *Freshwater Microplastics. The Handbook of Environmental Chemistry* Springer, Cham, 58:302.
- [28] Menéndez-Pedriza, J. *Interaction of environmental pollutants with microplastics: A critical review of sorption factors, bioaccumulation and ecotoxicological effects*, 2020. DOI:10.3390/TOXICS8020040.
- [29] Fotopoulou, K. N., Karapanagioti, H. K. in *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment*, Springer International Publishing AG, 2017.
- [30] Canopoli, L., Coulon, F., Wagland, S. T. *Science Total Environmental* vol. 698, pp. 134125, 2020
- [31] Rabek, J. F. *Photodegradation of Polymers*, Springer International Publishing, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [32] Niki, E., Yamamoto, Y., Kamiya, Y. *Oxidative Degradation of Polymers*. vol. III, pp. 78-95, 1978.
- [33] Rabek, J. F. *Polymer Photodegradation*. pp. 24–66, 1995.
- [34] Malhotra, S. K., Pisharody, L., Karim, A. V. *Journal of Materials Research*. vol. 99, pp. 163-178, 2021.
- [35] Ouyang, Z., Yang, Y., Zhang, C., Zhu, S., Qin, L., Wang, W., He, D., Zhou, Y., Luo, H., Qin, F. *Journal of Materials Chemicals A*. vol. 9, pp. 13402-13441, 2021.
- [36] Lee, Q. Y., Li, H. *Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review*, *Micromachines*, 2021. DOI:10.3390/mi12080907.
- [37] Beladi-Mousavi, S. M., Hermanová, S., Ying, Y., Plutnar, J., Pumera, M. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. DOI:10.1021/acsmi.1c04559.



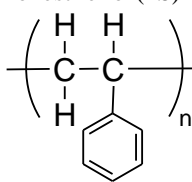
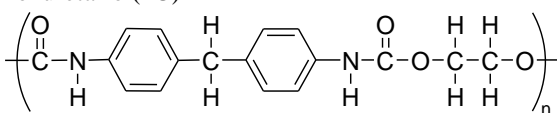
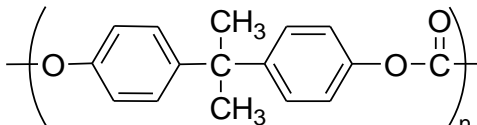
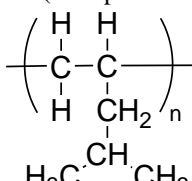

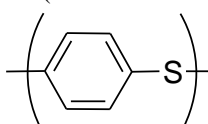
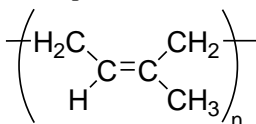
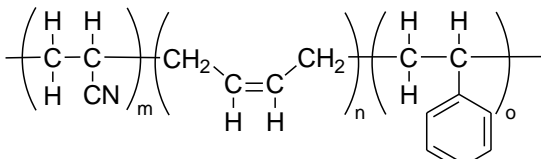
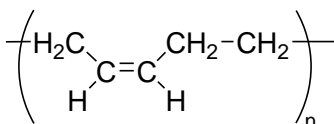
Tabla 1. Línea de tiempo del desarrollo de los plásticos [4].

Siglo XIX		Siglo XX	
Año/Polímero	Desarrollador	Año/Polímero	Desarrollador
1839/Látex de Caucho Natural	Charles Goodyear	1909/Baquelita	Leo Hendrik Baekeland
1839/Poliestireno	Edward Simon	1926/PVC plastificado	Walter Semon
1862/Parkesina	Alexander Parkes	1933/Poli (cloruro de vinilideno)	Ralph Wiley
1865/Acetato de Celulosa	Paul Schützenberger	1935/Polietileno de baja densidad	Reginald Gibson y Eric Fawcett
1869/Celuloide	Jhon Wesley Hyatt	1936/Poli (metil metacrilato)	Reginald Gibson y Eric Fawcett
1872/Poli(cloruro de vinilo)	Eugen Baumann	1937/Poliuretanos	Otto Bayer
1894/Rayón viscoso	Charles Frederick Cross	1938/Poliestireno	Hecho en forma comercial
		1938/Polietileno Tereftalato	John Whinfield y James Dickson
		1942/Poliéster Insaturado	John Whinfield y James Dickson
		1951/Polipropileno	Paul Hogan y Robert Banks
		1953/Policarbonato	Hermann Schnell
		1954/Espuma de poliestireno	Ray McIntire
		1960/Poli (ácido láctico)	Patrick Gruber
		1978/Polietileno lineal de baja densidad	DuPont

Tabla 2. Aplicaciones de los polímeros comerciales más populares [4].

Tipo de Polímero	Usos y aplicaciones
Polietileno (PE) $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	<i>PE de baja densidad:</i> botellas comprimibles, juguetes, bolsas de transporte, aislamiento eléctrico, revestimientos de tanques químicos, sacos de alta resistencia, empaques en general, tuberías de gas y agua. <i>PE de alta densidad:</i> bidones de productos químicos, juguetes, artículos de picnic, artículos para el hogar y la cocina, aislamiento de cables, bolsas de transporte y material para envolver alimentos.
Polipropileno (PP) $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	Envases de alimentos, bandejas de comida para microondas y en la industria automotriz.
Poli (Cloruro de vinilo) (PVC) $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	Aplicaciones de construcción, transporte, embalaje, sector eléctrico / electrónicas y sanitarias.
Polietileno Tereftalato (PET) $\left(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	Botellas de bebidas, forro de cables para bandejas de comida para el horno.



<p>Poliestireno (PS)</p> 	<p>Envases de comida, cajas para llevar, vasos de bebidas, cubiertos de plástico, embalaje protector y cajas de CD.</p>
<p>Poliuretano (PU)</p> 	<p>Rodillos de impresión, neumáticos macizos, ruedas, tacones de zapatos, parachoques de automóviles, como espumas en colchones y asientos de automóviles, y en aplicaciones biomédicas.</p>
<p>Policarbonato (PC)</p> 	<p>Botellas, utensilios, contenedores, láminas, artículos eléctricos y aplicaciones médicas.</p>
<p>Poli(metilpenteno) (PMP)</p> 	<p>Artículos médicos, jeringas, cubiertas de lámparas (buena resistencia al calor), aplicaciones de radar, encapsulación y envasado de alimentos para microondas.</p>
<p>Politetrafluoroetileno (PTFE)</p> 	<p>Revestimiento antiadherente, juntas, cojinetes, aplicaciones médicas y eléctricas de alta y baja temperatura, equipos de laboratorio, piezas de bombas y cinta de sellado de roscas.</p>
<p>Poli(Sulfuro de fenileno) (PPS)</p> 	<p>Aparatos eléctricos, automotrices, de cocina, equipos médicos, dentales y de laboratorio esterilizables, rejillas y componentes para secadores de cabello.</p>
<p>Poliisopreno (NR)</p> 	<p>Guantes, llantas, botas de goma, gomas elásticas, borradores de lápiz, mangueras, cinturones, pisos y aplicaciones médicas.</p>
<p>Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)</p> 	<p>Tuberías, instrumentos musicales, cabezas de palos de golf, automóviles, dispositivos médicos para el acceso a la sangre, dispositivos eléctricos, cascos de protección, canoas de aguas bravas, pequeños electrodomésticos de cocina y juguetes.</p>
<p>Polibutadieno</p> 	<p>Neumáticos, pelotas de golf y cámaras de aire.</p>

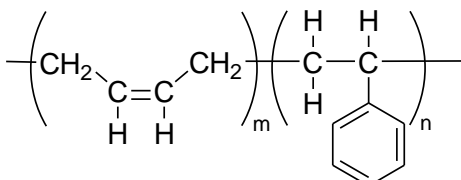
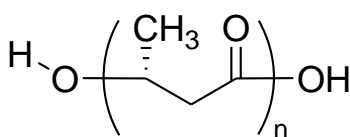
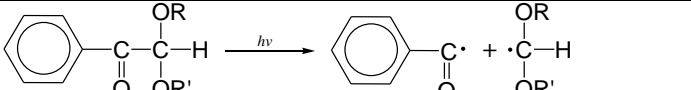
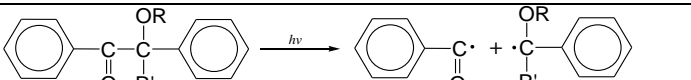
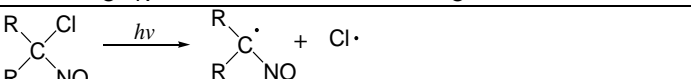
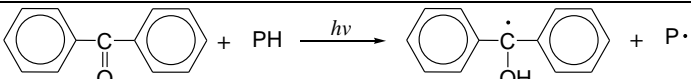
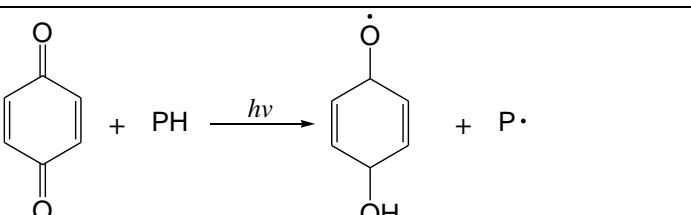
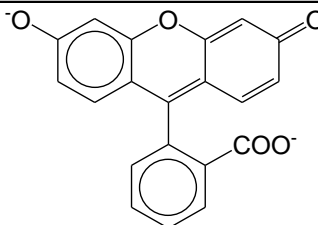
<p>Estireno-Butadieno (SBR)</p> 	<p>Neumáticos, calzado, aplicaciones de construcción y revestimiento de papel</p>
<p>Poli(hidroxicanoato) (PHA)</p> 	<p>Dispositivos médicos, como parches cardiovasculares, pasadores ortopédicos, barreras de adhesión, stents, dispositivos de reparación/regeneración de tejidos guiados, dispositivos de reparación de cartílago articular, material de implante óseo, sistema de liberación de fármacos, almacén para ingeniería de tejidos, agentes de carga y relleno.</p>

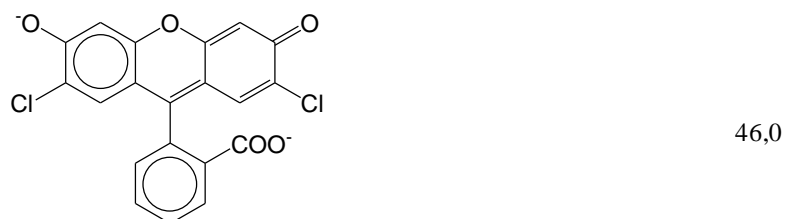
Tabla 3. Varios foto-iniciadores para acelerar la degradación de diferentes polímeros

Foto-iniciador	Reacción de fragmentación	Polímero
Derivador acetofenona		PE, EPDM B
Derivados benzoina		PE, PMMA, PVC, PS
Compuestos cloronitrosos		PI
Benzofenona		PE, PP, PS, PEP, PVAP, PEG, CA PAMS, PBD, EPDM B, PNR,
Quinonas		PE, PP, PVC, PS, PA, Celulosa

Nota: EPDM B: caucho de etileno-propileno-dieno tipo B, PE: polietileno, PMMA: polimetilmetacrilato, PVC: policloruro de vinilo, PS: poliestireno, PI: poli(isopreno), PEP: Poli(etileno-co-propileno), PVAP: Poli (vinil acetofenona), PEG: Poli(etileno-glicol), PAMS: Poli(□-metilestireno), PBD: polibutadieno, PNR: polinorborno, CA: celulosa, PA: poliamida.

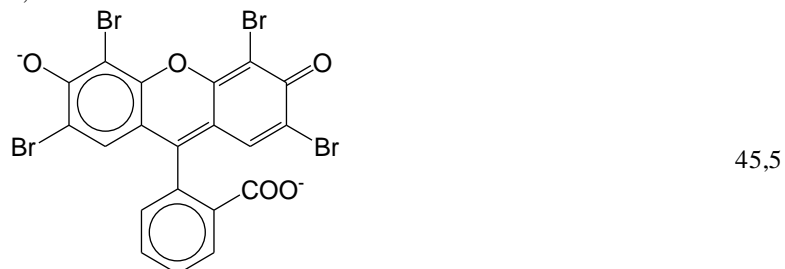
Tabla 4. Tintes que promueven la foto degradación de plásticos [31]

Tinte	Energía triplete (E _T) (kcal mol ⁻¹)
 <p>Fluoresceína</p>	47,2



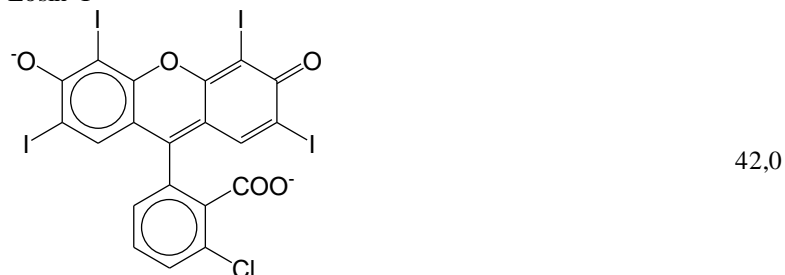
46,0

2,7-Diclorofluoresceína



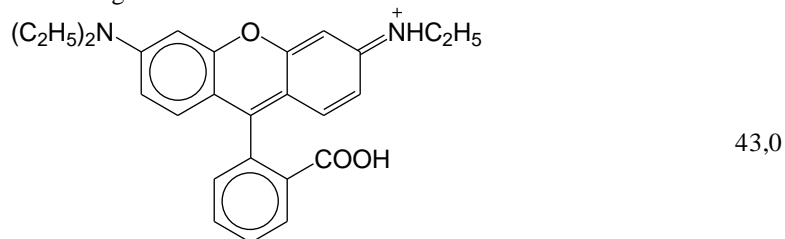
45,5

Eosin Y



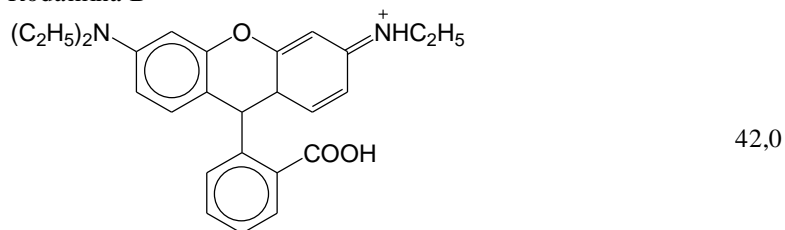
42,0

Rose Bengal



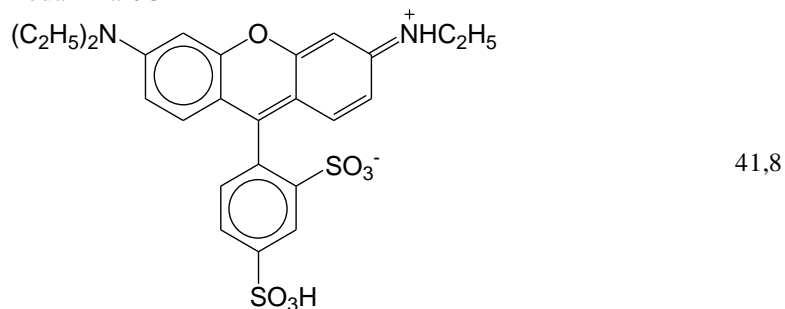
43,0

Rodamina B



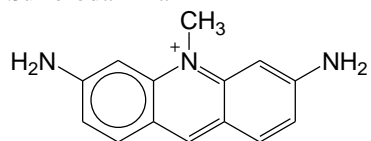
42,0

Rodamina 6G



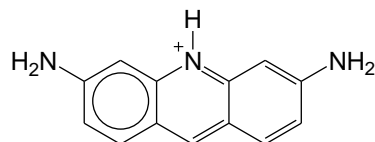
41,8

Sulforodamina B



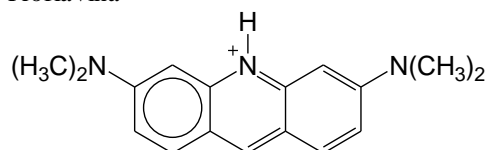
51,1

Acriflavina

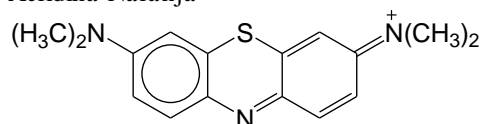


51,1

Proflavina

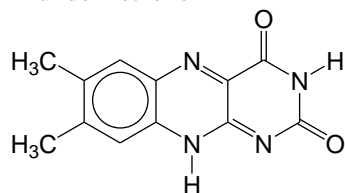


Acridina Naranja



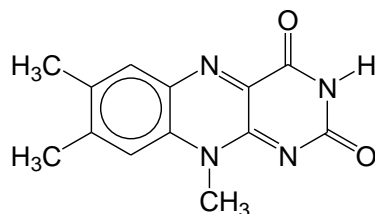
32,0

Azul de metileno



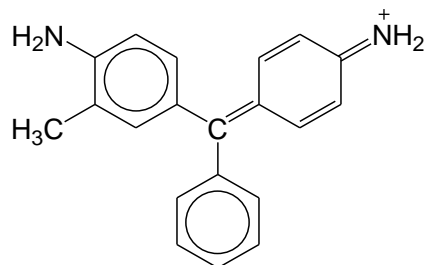
55,4

Lumicromo



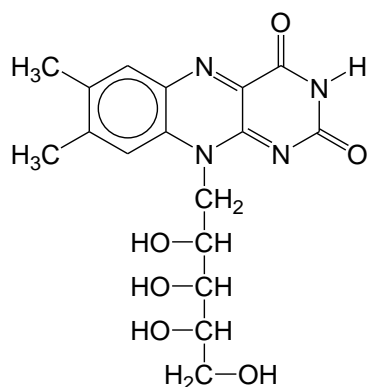
50,5

Lumiflavina



42,0

Violeta cristal



50,0

Riboflavina

Tabla 5. Estudios de degradación foto catalítica de diversos tipos de plásticos [35].

Polímero / Fotocatalizador	Detalles experimentales	Resultados experimentales
Residuos de micro plástico de PEBD / ZnO	Una lámpara halógena dicróica de 50 W en aire se empleó como fuente de luz visible ($\approx 60-70$ klux); 175 horas de iluminación; películas de tamaño 1 x 1 cm de PEBD y 20 mM de ZnO	El índice de carbonilos (CI) y el índice de vinilo (VI) mostraron un incremento del 30%; durante la fotodegradación se formaron nuevos grupos funcionales como hidropéroxido carbonilo y grupos insaturados, se observaron grietas y manchas en la película de PEBD luego de la foto-degradación.
Micro plástico de PEBD / Pt/ZnO	Una lámpara halógena dicróica de 50 W en aire generó la luz visible ($\approx 60-70$ klux); 175 horas de iluminación; se evaluó una película de PELD comercial con un espesor de 50 micras y dimensiones de 2,5 x 0,75 cm; sustratos de ZnO–Pt, con un diámetro y longitud promedio de 960 μ m se emplearon como fotocatalizador.	El VI y el IC aumentaron en un 15% y un 13% respectivamente; varias grietas, arrugas y cavidades de diferentes tamaños fueron detectadas en todas las películas fotodegradadas, a su vez se formaron compuestos orgánicos volátiles y grupos oxigenados.
Micro plástico de PEAD / C, N-TiO ₂	200 mg de microplásticos y 200 mg del fotocatalizador fueron añadido a 50 ml de una solución tampón por 50 h de agitación continua a 300 rpm; una lámpara LED de 50 W fue empleada como fuente de luz visible.	Una baja temperatura y pH tienen un efecto combinado sobre la degradación del microplástico. A pH = 3 y 0°C, la pérdida de masa, luego de las 50 h de irradiación, fue de 71%; la constante de velocidad de degradación, $k = 0,0237$.
Micro plástico de PEAD / N-TiO ₂	Se empleó una lámpara fluorescente de 27W como fuente de luz constante en el espectro de la luz visible durante 20 horas a temperatura ambiente.	La constante cinética de primer orden fue de $12,2 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ (medio sólido) y $38,2 \text{ h}^{-1}$ (medio acuoso).
Micro plástico de PE / película ultrafina de BiOCl rica en hidróxidos	Un sistema de circulación de agua bajo una lámpara Xe de 250 W; 1 g.L^{-1} de plástico grado micrométrico (PE-S) o 10 g.L^{-1} de plástico de grado milimétrico fueron dispersados en 100 mL de una solución acuosa; 1 g.L^{-1} de se fotocatalizador se agregó.	Los microplásticos de PE foto-degradados por BiOCl-1 mostraron una pérdida de masa del 5,38%, lo cual fue 134 y 24 veces mayor que la degradación obtenida solo con luz (0,04%) y BiOCl/luz (0,22%).
PE y PP / ZrO ₂ , TiO ₂	Se evaluó la degradación bajo un simulador de sol y bajo la luz solar real durante 20 horas; Películas de PE y PP de tamaño 1,5 x 1,5 cm; el fotocatalizador de ZrO ₂ , TiO ₂ en 10 000 ppm.	Los CI del PE original y PP fueron 0.0090 y 0.0072 respectivamente. Los IC promedio de PE y PP tratado con ZrO ₂ , bajo un simulador de sol y bajo la luz del sol real, fueron de 0.0244, 0.0382, 0.0149 y 0.0190 respectivamente. Los IC promedio de PE y PP tratado con TiO ₂ , bajo el simulador de sol y bajo la luz del sol real fueron de 0.0226, 0.0260, 0.0112 y 0,0124 respectivamente. El ZrO ₂ causar mayor efecto foto-catalítico sobre los polímeros.



PLA, PET y PUR / CdS/CdO _x	CdS de 0,5 μ M irradiados durante 4 h a 25°C con luz solar simulada (AM 1,5G, 100 mW cm ⁻²); el volumen de la solución fue de 2 ml de NaOH 10M en un foto-reactor sellado (volumen interno de 7,91 mL) en condiciones anaeróbicas; 50 mg mL ⁻¹ de PLA, 25 mg mL ⁻¹ de PET, 25 mg mL ⁻¹ de PUR.	Foto-reformado de PUR, PET y PLA generaron H ₂ con actividades de 0,85, 3,42 y 64,3 mmol H ₂ g.CdS ⁻¹ h ⁻¹ , respectivamente. PLA en NaOH(ac) hidrolizo a lactato de sodio, el cual fue oxidado formándose un compuesto basado en piruvato inducido alcalinamente. PET fue hidrolizado a tereftalato, etileno glicol e isoftalato, mientras que su fotooxidación produce formiato, glicolato, etanol, acetato y lactato. PUR primero hidrolizado a componentes alifáticos y aromáticos, donde el componente aromático permaneció intacto durante la foto-reforma, mientras que el componente alifático fue foto-oxidado a piruvato, acetato, formiato y lactato.
PE y PVC / Pt/TiO ₂	Lámpara Xe de 500 W, 10 h de irradiación; 300 mg Pt/TiO ₂ ; 150 mg de PE y PVC, 30 ml de agua desionizada	Foto-reformado de PE y PVC generó H ₂ con actividades de 0,015 y 0,031 mmol H ₂ g.cat ⁻¹ h ⁻¹ en NaOH al 5 M
PET /MoS ₂ /Cd _x Zn _{1-x} S	10 mg de MoS ₂ /Cd _x Zn _{1-x} S; 60 mL de la solución de sustrato de PET; se utilizó una lámpara Xe de 300 W con AM 1.5G como fuente de luz; en condiciones anaeróbicas.	4,3 % en peso de MoS ₂ en MoS ₂ /Cd _x Zn _{1-x} S exhibió la mejor tasa de evolución de H ₂ de 15,90 mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹ . El PET finalmente se oxidó a compuestos orgánicos de molécula pequeña, como metanol, formiato, etanol y acetato.
PP, PEBD/ NiAl ₂ O ₄	Como fuente de luz visible se utilizó una lámpara de halogenuros metálicos de 350 W; una película de PP de tamaño 3 x 3 cm; 30 mg de NiAl ₂ O ₄ ; DMSO como solvente (20 mL)	La pérdida de peso del PP, PEBD fue 12,5% y 10% respectivamente con NiAl ₂ O ₄ (preparada vía síntesis hidrotermica) y NiAl ₂ O ₄ (preparada vía co-precipitación) respectivamente.
PE y PLA / CN _x /Ni ₂ P	2 % en peso (3,2 mg) CN _x /Ni ₂ P ultrasonificado, 50 mg de polímero, KOH(ac) (1M o 10M, 2 mL), foto-reactor sellado (volumen interno 7,91 mL); condiciones anaeróbicas, luz solar simulada (AM 1.5G, 100 mW cm ⁻² , 25°C).	La conversión de H ₂ alcanzó 6,7% para PLA y 24,5% para PET a pH más alto (KOH, 10 M); los resultados mostraron que el H ₂ se generó continuamente durante 6 días consecutivos, la actividad fotocatalítica alcanzó 4,13 mmol H ₂ g.CdS ⁻¹ h ⁻¹ , la conversión fue de 5,15% y el rendimiento cuántico externo fue 2,17% en la degradación de botellas de agua de PET del mundo real. El PET hidrolizo a sus monómeros (etilenglicol y tereftalato) o fragmentos de oligómeros solubles. El PLA hidrolizo a lactato durante el pretratamiento, y luego se oxidó principalmente a CO ₃ ⁻² y a pequeñas cantidades de acetato, formiato y otros productos no identificados.