



Escola Técnica Superior de Enxeñaría

Traballo Fin de
Mestrado

Inclusión do fin de vida na
avaliación ambiental dos
(bio)plásticos

Autor: **Titora:**

Brais Vázquez Vázquez

Almudena Hospido Quintana

Cotitor:

Massimo Lazzari

Mestrado Universitario en Enxeñaría Ambiental

Curso académico 2022-23

Santiago de Compostela

Almudena Hospido Quintana, Profesora Titular do Departamento de Enxeñaría Química e membro adscrito do Centro Interdisciplinario de Investigación en Tecnoloxías Ambientais (CRETUS) e **Massimo Lazzari**, Catedrático do Departamento de Química Física e membro adscrito do Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS) da Universidad de Santiago de Compostela,

INFORMAN

Que a presente memoria, titulada “**Inclusión do fin de vida na avaliación ambiental dos (bio)plásticos**” constitúe o Traballo Fin de Mestrado realizado por **D. Brais Vázquez Vázquez** baixo a nosa dirección co obxectivo de obter o título de Mestrado en Enxeñaría Ambiental.

E para que así conste, firman a presente autorización en Santiago de Compostela, a 15 de xuño de 2023.

*“A niña ‘mai’ e meu pai por dar-me os medios
e a S. M. por dar-me a forza nestes meses”*

ÍNDICE

RESUMO.....	7
1. OBXECTIVO.....	8
2. INTRODUCCIÓN	9
2.1. Biopolímeros plásticos	9
2.2. Polihidroxialcanoatos (PHA).....	10
2.3. ECOPOLYVER	11
2.4. Retos na avaliación ambiental da produción de biopolímeros plásticos a partir de cultivos mixtos	12
2.5. Fin de vida dos biopolímeros plásticos.....	13
2.6. Degradación de biopolímeros plásticos en condicións non controladas	21
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1. Estudo da fotooxidación	24
3.2. Mostras de bioplásticos.....	24
3.3. Equipos empregados e medidas analíticas realizadas	27
4. RESULTADOS	32
4.1. Perda de masa.....	32
4.2. FTIR.....	33
4.3. DSC	40
4.4. TGA.....	42
4.5. Cor.....	43
5. DISCUSIÓN DOS RESULTADOS	44
6. CONCLUSIÓN	50
7. BIBLIORAFÍA.....	51
Anexo I. Preparación das mostras de biopolímeros plásticos	58
Anexo II. Cronograma de experimentación.....	60
Anexo III. Medidas de masa das mostras de biopolímeros plásticos durante o transcurso da fotooxidación	65
Indícanse en verde as mostras coas que se seguiu o % de perda de masa, empregadas tamén para as medidas non destructivas.	65
Anexo IV. Apariencia das mostras tras o comezo da degradación.....	67
Anexo V. Estructuras químicas das mostras empregadas	69
Anexo VI. Termogramas dsc das mostras de biopolímeros plásticos a 0, 1000 e 2278 h	70
ANEXO VII. Reacción de degradación do PHA	75
ANEXO VIII. Reacción de degradación do PLA	76

RESUMO

Galego

Este traballo céntrase naqueles biopolímeros plásticos non xestionados tras a súa fase de uso, e en particular ao efecto que ten a radiación UV sobre eles. Mediante o deseño previo da experimentación oportuna acadáronse datos e información extrapolables á realidade sobre o comportamento destes no medio. Dita información é necesaria para poder avaliar a sustentabilidade ambiental dos biopolímeros plásticos baixo unha perspectiva de ciclo de vida completa, é dicir, incluíndo tamén o seu fin de vida a través de metodoloxías como a Análise de Ciclo de Vida (ACV).

Castelán

Este trabajo se centra en aquellos biopolímeros plásticos no gestionados tras su fase de uso, y en particular al efecto que tiene la radiación UV sobre ellos. Mediante el diseño previo de la experimentación oportuna se generaron datos e información extrapolables a la realidad sobre el comportamiento de estos en el medio. Dicha información es necesaria para poder evaluar la sostenibilidad ambiental de los biopolímeros plásticos bajo una perspectiva de ciclo de vida completa, es decir incluyendo también su fin de vida, a través de metodologías como el Análisis de Ciclo de Vida (ACV).

Inglés

This master's thesis focuses on unmanaged plastic biopolymers after their use phase, particularly on the effect that UV radiation has on them. By means of the previous design of the appropriate experimentation, experimental data were generated and extrapolated to reality on the behaviour of these polymers in the environment. The generation of these data is necessary to be able to assess the environmental sustainability of plastic biopolymers in a full life cycle perspective, that is also including their end of life, through methodologies such as Life Cycle Assessment (LCA).

1. OBXECTIVO

O obxectivo xeral deste traballo fin de mestrado (TFM) é estudar a degradación acelerada de biopolímeros plásticos para poder incorporar dun xeito máis completo a etapa de fin de vida nas avaliacións ambientais destes materiais.

Xéranse como obxectivos específicos :

- Revisar o estado da arte respecto da inclusión da etapa de fin de vida dos materiais plásticos na súa avaliación ambiental.
- Revisar o estado da arte no ámbito da degradación de biopolímeros plásticos¹.
- Diseñar a estratexia experimental para o estudo da fotooxidación de biopolímeros plásticos de forma acelerada.
- Estudar os cambios presentes nos biopolímeros plásticos no transcurso da experimentación.
- Extrapolar os resultados obtidos a tempos de degradación reais.

¹ Se ben na proposta inicial do TFM o termo seleccionado foi o de *bioplásticos*, no documento optouse por substituílo por *biopolímeros plásticos* por ser este máis correcto e preciso.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Biopolímeros plásticos

Os plásticos tal e como se coñecen actualmente, existen dende o ano 1907 (Hendrick, 1993), cando o químico belga Baekeland por medio dunha reacción de condensación entre fenol e formaldehído, descubriu a baquelita. Este foi o primeiro material creado totalmente polo ser humano, así como o primeiro plástico sintético. Deuse paso así á creación da industria do plástico e ao período denominado como: A era do plástico. Os plásticos evolucionaron ata o que son na actualidade, materiais xerados a partir de combustibles fósiles, con excelentes propiedades para o seu uso: baixa densidade, impermeables, illantes, moldeables...

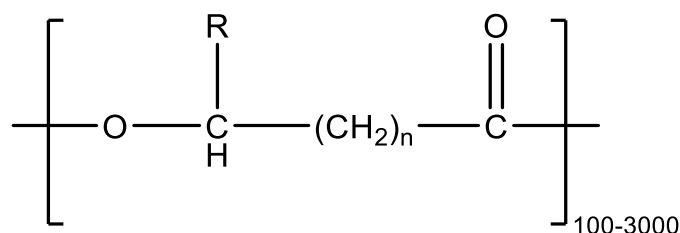
Os plásticos supuxeron un abaratamento de innumerables procesos industriais imprescindibles no día a día, facilitando a súa viabilidade económica e social. Porén, a súa mala xestión supuxo, e supón, un grave problema medioambiental. O 82% do lixo fluvial europeo é plástico (González-Fernández et al., 2021), sendo o 50% elementos dun só uso (bolsas, botellas e embalaxes, fundamentalmente). Como resposta a isto, prohíbese no 2019 a comercialización de plásticos de un só uso na Unión Europea (Directiva (UE) 2019/904). A normativa actual, afecta só aos plásticos de un só uso, mais avánzase na dirección dunha diminución xeral de materiais plásticos. Buscando así alternativas a estes materiais para seguir mantendo os servizos que nos outorgan.

Ora ben, os biopolímeros plásticos non son un material recente nin innovador. No 1932 a empresa estadounidense DuPont demostrou o método de polimerización do ácido láctico (Polimerización por apertura de anel) con cadeas poliméricas o suficientemente longas como para presentar aplicacións industriais. Así e todo, non se tentou a súa comercialización ata os anos 50 cando a norteamericana W. R. Grace Co. levou a cabo investigacións orientadas á produción de PHB (PHA máis común). Os altos custos de produción, foron e seguen a ser unha das súas principais trabas, 3.600-13.800 €/TM de biopolímero plástico fronte a 920-1.400 €/TM de plástico convencional (IndustryARC, 2022). Emporiso, os plásticos convencionais e os biopolímeros plásticos no só distan nos custos de produción, a biodegradabilidade tras uso destes últimos é unha das súas características máis destacables. Na actualidade, non adoitan terse en conta nos Análises de Ciclo de Vida (ACV) por falla de desenrolo de metodoloxía, o que supón un gran erro. A inclusión do fin de

vida dos biopolímeros plásticos na comparativa fronte aos plásticos convencionais é chave para a inclusión dos primeiros no mercado.

2.2. Polihidroxicanoatos (PHA)

Os polihidroxicanoatos (PHA) son unha familia de poliésteres (Imaxe 1). Existen numerosos tipos de PHA en función do número de carbonos presentes na súa cadea lateral (R), así como do número de carbonos presentes na cadea principal (n) entre o grupo carbonilo e o carbono unido á cadea lateral. Entre a totalidade de PHAs existentes, o máis común é o poli(3-hidroxiбутирато) (R=CH₃, n=1) (Greene, 2019).



Imaxe 1. Estrutura xeral dos PHA. Fonte: elaboración propia

A produción destes polímeros lévase a cabo a través de bacterias, as cales sintetizan e acumulan PHA como fonte de carbono e enerxía. Os últimos traballos orientados á produción de PHA empregan un cultivo microbiano mixto (MMC) mediante o cal se poden reducir os custos de produción. O proceso lévase a cabo en 3 fases (Fra-Vázquez et al., 2019):

- 1) Fase de acidificación do substrato alimentado, rico en materia orgánica biodegradable, para maximizar a produción de ácidos graxos volátiles (AGV).
- 2) Fase de enriquecemento onde se consume o carbono orgánico presente gracias á selección dos microorganismos óptimos para a acumulación de PHA.
- 3) Fase de acumulación que busca maximizar o contido de PHA na biomasa presente, estando a referencia fixada en 0,40 g PHA/ g SSV para ser un proceso industrialmente competitivo en (Valentino et al., 2017).

As investigacións máis recentes buscan xuntar as 3 etapas en 1, tal e como demostrou Argiz Montes no quinto capítulo da súa tese doutoral. Unha vez acumulados deben ser extraídos e purificados para a obtención final do PHA, que tras ser moldeado e aditivado alcanza as características dun material plástico susceptible de ser incorporado á nosa vida diaria.

2.3. *ECOPOLYVER*

Os biopolímeros plásticos tal e como se explicitou anteriormente prodúcense polo sometemento de microorganismos a condicións de estrés. Nos primeiros estudos, a produción de PHAs baseábase no emprego de substratos puros, obtendo altos porcentaxes de acumulación a costa duns tamén, altos custos de produción (Roibás-Rozas, 2022). Para reducir os custos de produción, xunto cun aumento da viabilidade do proceso, as investigacións van cara a substitución dos cultivos puros por substratos mixtos con preferencia por aqueles que sexan de balde, tales como correntes residuais.

Nesta liña realízanse os proxectos; *ECOPOLYVER*, proxecto no que se enmarca este TFM, liderado polas investigadoras da Universidade de Santiago de Compostela (USC) e de CRETUS, Anuska Mosquera e Almudena Hospido; e *BIOCEN+* (2021-PN070) (en curso), composto por ANFACO-CECOPECA (coordinadores do proxecto e encargados do desenrolo de extracción de PHA, biopolímeros plásticos e validación dos produtos alimentarios da pesca), CETAQUA (encargado da xestión dos efluentes das empresas pesqueiras para preconcentrar a materia orgánica, reducindo volume e custos lóxicos, e de transformalos en ácidos graxos volátiles (AGV) avaliando finalmente a biodegradabilidade dos biopolímeros plásticos) e CRETUS-USC (encargados da elección da mellor mestura de AGV para a produción do copolímero PHBV, substituínte do PP).

En *ECOPOLYVER* dásele continuidade ao traballo realizado no proxecto *TREASURE*, no que se demostrou a viabilidade de produción de PHAs e triacilglicéridos (TGAs) a partires de correntes de augas residuais ricas en lípidos. Preténdese así a produción final do copolímero PHBV (con un 88% de butirato e un 12 % de valerato). En *TREASURE* demostrouse a posibilidade disto empregando correntes procedentes de industrias conserveiras, así e todo o proceso necesita ser avaliado con diferentes correntes lipídicas para outorgarlle unha robustez e versatilidade axeitadas. Alén diso, o proceso debe ser escalado a escala piloto para a identificación dos puntos críticos a mellorar para a súa introdución no mercado a gran escala.

Deste xeito, é necesaria a inclusión da perspectiva de ciclo de vida dende tres posturas: ambiental, económica e social. Na primeira delas, na ambiental, faise importante ter en conta o fin de vida (con siglas en inglés EoL) dos biopolímeros plásticos. Esta será chave para marcarlles unha posición no mercado atendendo á súa biodegradabilidade.

2.4. Retos na avaliación ambiental da produción de biopolímeros plásticos a partir de cultivos mixtos

A avaliación ambiental dos biopolímeros plásticos fíxose necesaria debido a que a inclusión destes no mercado para a substitución de polímeros petroquímicos é viable. Para elo é necesario realizar estudos de ACV, rexidos polas normas ISO ligadas á xestión ambiental e ACV. Na 14040² recóllense os principios e o marco de referencia e na 14044³ os requisitos e directrices. A metodoloxía ACV, require dos seguintes 4 pasos:

- 1) Definición do obxectivo e alcance.
- 2) Análise do inventario (ICV).
- 3) Avaliación do impacto ambiental (EICV).
- 4) Fase de interpretación do ACV.

Dacordo con Roibás-Rozas et al. (2022), a maior parte dos estudos de ACV sobre PHA realizados (65 %) son de berce á porta, non considerando así unha parte fundamental dos biopolímeros plásticos como é o seu fin de vida (EoL). A inclusión deste faise chave para o bo posicionamento dos biopolímeros plásticos fronte aos plásticos petroquímicos, xa que os primeiros presentan unha biodegradabilidade da que carecen os últimos. A non inclusión do EoL fai que os estudos comparativos carezan de rigor científico e non amosen a realidade, comparando as fases na vida dos produtos en vez dos produtos.

Déixanse fora de estudo, os biopolímeros plásticos non xestionados tras uso (diana neste TFM). Estes presentan problemas tanto na fase de inventario, por descoñecemento da súa localización, como na fase de EICV, por descoñecemento do seu impacto no medio ambiente. Existe unha evidente falla de datos relacionada cos biopolímeros plásticos, facendo así difícil o desenvolvemento da metodoloxía relacionada. A inclusión do impacto do lixo mariño en análises de ciclo de vida é o obxectivo de MarLLCA⁴, os modelos e metodoloxías que están desenrolando precisan de datos experimentais de degradación de polímeros, non estando aínda dispoñibles para biopolímeros plásticos. Nacen así iniciativas como Plastic Leak Project (PLP)⁵, que ofrecen a primeira metodoloxía de mapeado, medición e previsión das fugas de plástico ao longo da súa cadea de valor. Os esforzos depositados

² <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:14040:ed-2:v1:es>

³ <https://www.iso.org/obp/ui#iso:std:iso:14044:ed-1:v1:es>

⁴ <https://marilca.org/>

⁵ <https://quantis.com/who-we-guide/our-impact/sustainability-initiatives/plastic-leak-project/>

neste TFM irán cara a xeración de parte destes datos experimentais podendo deste xeito axudar ao desenvolvemento da metodoloxía. A inclusión dos datos experimentais de EoL en estudos de ACV, levarase a cabo mediante o desenvolvemento de Factores de Caracterización (CF) (Haya Leiva, 2016) que traducen a contribución potencial dun composto nun impacto ambiental (Ecuación 1) (Rosenbaum et al., 2007, 2008):

$$CF = FF \cdot XF \cdot EF \quad (1)$$

O FF (Fate Factor) representa o factor destino que indica a cantidade de químico que acaba nun lugar. Exprésase como masa do químico que chega ao compartimento [kg] entre a emisión do compartimento [kg/día], quedando finalmente en unidades de [días].

O XF (Exposure Factor) representa o factor de exposición que indica a exposición de seres vivos a elementos químicos ou físicos nun compartimento ambiental dado. A exposición pode ser directa (aire, auga...), indirecta por biomagnificación en tecidos animais (carne, peixe, leite...) ou por contacto dérmico. Realízase unha matriz na que as columnas marcan os compartimentos destino e as filas as rutas de exposición, expresando finalmente o XF en [días⁻¹].

O EF (Effect Factor) expresa o factor de efecto que indica a cantidade absorbida do contaminante a través dunha exposición. Cuantifícase mediante unha matriz na que as columnas indican rutas de exposición (inhalación, ingestión ou dérmica) e as filas tipos de efecto (canceríxeno, non canceríxeno...). O EF para toxicidade humana vai presentar unidades de [nº de casos/kg consumido] e para ecotoxicidade [Potentially Affected Fraction of species (PAF) · m³/kg].

Os resultados xerados neste TFM irán destinados ao desenvolvemento de FF, que á súa vez desenvolverán CF e contribuirán na terceira fase dos estudos de ACV, na avaliación de impacto ambiental (EICV). Os datos xerados estarán ligados a aqueles biopolímeros plásticos non xestionados tras a súa fase de uso.

2.5. Fin de vida dos biopolímeros plásticos

Un biopolímero plástico, dende que adopta dita acepción conta con diferentes etapas. Unha vez se produce a partir de materias primas de orixe natural, entra na etapa de vida útil, etapa para a que foi creado e máis importante a efectos do consumidor. O tempo de vida útil dependerá de moitos factores, así como do material e do tipo de uso que se lle dea. Así e todo, a vida útil do produto é normalmente moi pequena se se compara co seu ciclo de

vida total. Por norma xeral, o máis lonxevo no tempo é o fin de vida. Este, comprende o período dende que remata a súa vida útil ata que se degrada por completo no medio ambiente. Sendo os factores máis influíntes; o tratamento que reciba tras a fase de uso, lugar no que resida e o tipo de polímero. No caso dos biopolímeros plásticos suponse que o seu fin de vida é menor no tempo que o dos plásticos petroquímicos debido á súa biodegradabilidade. Con todo, e como xa se comentou, non todos os bioplásticos teñen a capacidade de biodegradarse, si a teñen, esta estudouse baixo condicións ideais (van Rooijen & Miller, 2022), é dicir, recibiron un tratamento tras a fase de uso. Todos eses tratamentos inflúen de maneira directa no EoL dos bioplásticos xa que favorecen a súa futura degradación. Destacan entre eles: reciclaxe termomecánica, incineración, compostaxe, dixestión anaerobia e deposición en vertedoiros.

É chave ter métodos e alternativas de tratamento destes biopolímeros plásticos tras a fase de uso para poder diminuír o seu EoL. Así e todo, moitos destes biopolímeros plásticos ao igual que os plásticos convencionais non son tratados tras a fase de uso e son depositados directamente no medio ambiente. No ano 2022 o 22% dos plásticos non foron xestionados tras a fase de uso, valor elevado tendo en conta que tan so o 9% dos plásticos foron reciclados.



Imaxe 2. Distribución en porcentaxes dos tratamentos dos plásticos tras a fase de uso. Fonte: elaboración propia a partir dos datos presentes en <https://www.oecd.org/environment/plastic-pollution-is-growing-relentlessly-as-waste-management-and-recycling-fall-short.htm>

Suponse que os valores dos biopolímeros plásticos se asemellan aos dos plásticos convencionais xa que a súa vida útil é análoga. Tal e como se observa na Imaxe 2, o 22% é un valor o suficientemente alto como para non telo en conta. É por iso polo que é necesario

un estudo pormenorizado do EoL dos biopolímeros plásticos liberados directamente no medio ambiente. Por tanto, deben de terse diversos factores en conta:

- Lugar onde son liberados.
- Posición no que se atopa durante a maioría do seu EoL (non ten por que ser coincidente co lugar de liberación aínda que en moitas ocasións así o sexan).
- Coñecemento dos fenómenos que poden actuar sobre el unha vez liberado.
- Coñecemento da súa estrutura química, así como dos seus aditivos para entender o seu comportamento unha vez comeza a degradación.
- Coñecer os diferentes tipos de degradación que lle poden afectar:
 - Biótica: biodegradación.
 - Abiótica: fotooxidación, hidrólise, degradación mecánica e degradación térmica.

Táboa 1. Velocidades estimadas de degradación da superficie específica ($\mu \cdot \text{ano}^{-1}$), vida media estimada (anos) e os principais usos dos 6 plásticos petroquímicos máis empregados.
 Fonte: (Chamas, Moon, Zheng, Qiu, Tabassum, Hee Jang, et al., 2020)

Tipo de polímero	Velocidade estimada de degradación da superficie específica ($\mu\text{m ano}^{-1}$)				Vida media estimada (anos)				Principais usos
	Ambiente terrestre		Ambiente mariño		Ambiente terrestre		Ambiente mariño		
	Soterrado	Superficie (UV e T ^a)	Profundidade	Superficie (UV e T ^a)	Soterrado	Superficie (UV e T ^a)	Profundidade	Superficie (UV e T ^a)	
PET	0	-	-	110	>2500	-	-	2,3	Botellas de auga
HDPE	0,91-1,1	0,55-2,6	0-11	4,5-22	230-280 (botellas)	95-460 (botellas)	23-2500 (botellas)	12-55 (botellas)	Botellas e canalizacións
					4600-5500 (canalizacións)	1900-9000 (canalizacións)	450-2500 (canalizacións)	230-1100 (canalizacións)	
LDPE	11	1,6-83	0-37	9-12	4,6	0,6-32	1,4-2500	4,2-5,5	Bolsas de plástico
PVC	0	-	-	-	>2500	-	-	-	Canalizacións
PP	-	0,51	7,5	4,6	-	780	780	87	Friameiras
PS	0	-	-	-	>2500	-	-	-	Embalaxe de illamento

A non biodegradabilidade dos plásticos fai que supoñan un problema moito maior do que se espera. Tal e como se presenta na Táboa 1 os tempos aproximados de degradación dos principais tipos de plástico. Dos datos presentes na Táboa 1 pódense extraer varias conclusións:

- Os numerosos ámbitos nos que se empregan os plásticos están asociados ás súas magníficas propiedades.
- O tempo de degradación total dos polímeros non é nin un problema nin unha vantaxe por si mesmo.
 - o Se o tempo de degradación total é moi longo e a vida útil do material é curta, como o caso das botellas ou os embalaxes de illamento, entón é un problema. Se pola contra a vida útil do material debe ser longa, como o caso das canalizacións, entón é beneficioso que o polímero non se degrade facilmente para que manteña no tempo as propiedades adecuadas.
 - o Se o tempo de degradación total e a vida útil do material son breves no tempo, como no caso das bandexas e films que se esperan producir a partires de biopolímeros, sería unha vantaxe. Pola contra, se a vida útil do material debe ser longa e este comeza a degradarse e perder propiedades esenciais na etapa de uso, daquela é un problema que se degrade con facilidade.
- A degradación total dos materiais poliméricos depende fundamentalmente do tipo de polímero, así e todo, as condicións nas que se atopa este durante a súa degradación son chave para ela. Así é que no caso das botellas de plástico existe unha gran diferenza se incide ou non a radiación UV e o calor sobre elas.
- A forma e o grosor dos materiais afecta en gran medida sobre o tempo final de degradación dos materiais.

Tras o análise dos datos de degradabilidade dos principais materiais poliméricos poden facerse suposicións acerca dos biopolímeros plásticos deste estudo. Inicialmente debe destacarse a importancia do EoL dos materiais poliméricos para poder comparalos e avaliar a súa sustentabilidade. Faise necesaria a súa

inclusión no análise do ciclo de vida destes materiais biopoliméricos para poder así introducirse no mercado e contender con aqueles plásticos petroquímicos cos que compartan uso. Os biopolímeros plásticos teñen polo de agora diversas limitacións na súa fase de produción, polo que precisan da potenciación dos seus beneficios para a súa axeitada introdución no mercado.

Os tempos de degradación son os valores mediante os que se comparan os EoL dos diferentes materiais poliméricos. Con todo, estes valores non só achegan información acerca do tempo que os materiais tardan en degradarse. Estes aportan indirectamente información acerca dos problemas que poden ocasionar os plásticos mentres non desaparecen, debido aos cambios na forma e estrutura química que presentan co avance da degradación.

Unha vez comeza a degradación e a perda de propiedades, os polímeros comezan a fragmentarse e a diminuír o seu diámetro, pasando primeiramente a microplásticos (<5 mm) e finalmente a nanoplásticos (< 0,1 μm). Se os residuos plásticos non son xestionados de forma correcta, supoñen un problema no medio ambiente debido aos moitos perigos que levan canda si. Estes diferéncianse segundo o perímetro presentado:

- Os materiais poliméricos de maior tamaño nos que a súa degradación, non comezou ou está na fase inicial, o maior perigo presente lígase a fenómenos físicos. Dependentes do lugar no que se atopan os plásticos e da biodiversidade afectada. No caso dun ambiente mariño, o principal problema asóciase a enredos dos animais nos plásticos (Høiberg et al., 2022), producíndose a maior parte deles como consecuencia das redes de pesca desamparadas á deriva nos océanos. Nacen así iniciativas como a promovida por a organización WWF⁶, onde se calcula que as redes de pesca supoñen o 10% do total de plásticos liberados aos océanos e o 49% da “Gran Mancha de Lixo do Pacífico”, illa artificial lixo mariño situada entre Hawai e California no Océano pacífico. No caso dun medio terrestre, os plásticos son arrastrados a ambientes acuáticos (océanos, ríos ou lagos) por medio de fenómenos meteorolóxicos, suposición tomada polos estudos de ACV.

⁶ <https://www.wwf.es/?55546/No-mas-redes-fantasma-por-una-naturaleza-sin-plasticos>

- Se os plásticos presentan un tamaño menor, a probabilidade de que os animais os poidan inxerir consciente ou inconscientemente acrecéntase. Con todo, os animais son incapaces de degradalos debido aos fortes enlaces que os forman. Tan só algunhas bacterias (Ali et al., 2023) son capaces de romper estes enlaces e degradar os polímeros. No caso de que os polímeros non presenten cambios estruturais no interior dos animais, poderíase pensar que estes non lles poden causar danos, o que se afasta moito da realidade. A inxestión de plásticos polos animais carrea canda si numerosos problemas no medio ambiente:
 - Os plásticos inxeridos presentan un tamaño demasiado grande e producen morte por asfixia ou por danos no aparello dixestivo (Lavers et al., 2022; Ryan, 1987).
 - Aqueles plásticos inxeridos que por tamaño non son quen de causar danos físicos poden traer ligados a eles substancias capaces de intoxicar ao ser vivo que os inxira. Estas substancias poden ir dende os propios aditivos presentes no plástico, tales como retardantes de chama, perfluorados, ftalatos, bisfenois e nonilfenois. Estes aditivos (Chen et al., 2019; Vyda, 2020), engadidos aos polímeros para mellorar as súas propiedades durante a súa vida útil, en pequenas cantidades son quen de produciren cáncer, danos nos sistemas inmunolóxico e reprodutivo, deterioro das funcións intelectuais e retrasos no desenvolvemento.
 - Por outra banda, os plásticos tamén poden adsorber substancias presentes no medio potencialmente tóxicas. Para que as substancias se poidan adherir a eles han de ser hidrófobas, sen estaren desta maneira disoltas na auga. Destacan entre elas os policlorobifenilos (PCBs), compostos organoclorados empregados principalmente como líquido refrixerante e lubricantes en transformadores e condensadores (Endo et al., 2005). Teñen tamén especial importancia os hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) empregados principalmente en tinguiduras, praguicidas e asfalto (Mato et al., 2001).

- Por outra banda, o lixo plástico presente nos océanos é quen de adsorber tamén metais pesados (Holmes et al., 2012). Este problema afecta sobre todo ás partículas inferiores a 5 mm (micro- e nanoplásticos). O perigo ligado aos metais pesados relaciónase coa inxestión por parte dos individuos (Barboza et al., 2020). Demostrouse xa (Barboza et al., 2018; Wen et al., 2018; Yan et al., 2020) que a exposición a microplásticos asociados a metais pesados ten unha incidencia negativa nas especies mariñas.

Deste xeito os plásticos son quen de entrar na cadea trófica e proporcionar danos na biota dende os niveis máis baixos ata os máis altos. Existindo xa evidencias de microplásticos nos estómagos tanto de especies dos fondos mariños como de mar aberto (Pereira et al., 2020), o cal demostra a súa presenza en todos os compartimentos da zona peláxica. Remárcase así a idea da contaminación oceánica por plásticos, e a súa perigosidade. O ser humano como membro da cadea trófica non é externo a iso, xa que existen estudos que evidencian a presenza de microplásticos no compartimento intracelular dunha placenta humana (Pereira et al., 2020), no ouriño (Pironti et al., 2022), e inclusive no sangue (Leslie et al., 2022).

Demóstrase así que o alcance dos plásticos en calquera das súas formas é algo que polo de agora se descoñece debido á súa amplitude. Esta problemática débese a dous factores fundamentais:

1. A non degradabilidade dos plásticos petroquímicos. Degrádanse en partículas cada vez máis pequenas co paso do tempo, diminuindo a súa visibilidade pero aumentando o seu perigo no medio ambiente debido a maior accesibilidade deles polos seres vivos.
2. A gran mobilidade que presentan os micro- e nanoplásticos debido ao seu pequeno tamaño. Isto fai que cheguen a lugares tan dispares como o Everest (Napper et al., 2020).

Ambos factores fan que os microplásticos sexan quen de “conquistar” o planeta. É por elo polo que os plásticos como tal non son prexudiciais, como tampouco son prexudiciais os seus longos tempos de degradación se a función que desempeñan así o require, como o caso das canalizacións. Aquelo que realmente xera a súa perigosidade son as malas xestións de tratamento tras a súa vida útil e o mal emprego

deles, xa que en numerosas ocasións empréganse materiais inadecuados para funcións inadecuadas.

A maneira na que esta problemática se pode reducir é mediante a inclusión dos biopolímeros plásticos no mercado. Este tipo de polímeros teñen a capacidade de biodegradarse tras o seu uso, o cal non quere dicir que non deban de ser xestionados tras a súa vida útil, xa que para que estes poidan degradarse adecuadamente precisarán dunhas condicións óptimas. Así e todo, deben estudarse os comportamentos destes materiais sen unha xestión tras uso liberándoos directamente ao medio ambiente para avaliar os seus impactos. Espérase que os tempos de degradación sexan menores aos dos plásticos convencionais, xa que foron sintetizados a partires de substancias orgánicas.

É importante tamén atender aos aditivos que presenten os biopolímeros plásticos, xa que como se viu anteriormente estes son un dos principais problemas que teñen os plásticos na maior parte de casos.

Após de todo o anterior, cómpre recalcar a necesidade da inclusión do EoL dos biopolímeros plásticos nos estudos de ciclo de vida dos mesmos.

2.6. Degradación de biopolímeros plásticos en condicións non controladas

Tras a súa fase de uso, tanto plásticos petroquímicos como biopolímeros plásticos poden seguir dúas vías, poden ser xestionados (deposición en vertedoiros, compostaxe, reciclaxe, etc.) ou non xestionados (liberados directamente ao medio ambiente consciente ou inconscientemente). Aqueles non xestionados estarán presentes no medio ata a súa degradación total, sendo esta unha degradación non controlada xa que depende en gran medida do tipo de plástico (PET, PE, PP, etc.) e das condicións ambientais ás que se expón. Por tanto, un biopolímero plástico non xestionado pode sufrir no medio ambiente os mesmos procesos de degradación que un plástico convencional, xa que está exposto aos mesmos condicionantes. Estes procesos divídense en degradación fisicoquímica e microbiana. Xeralmente a degradación fisicoquímica ten lugar con antelación, podendo dividirse en:

- Degradación física, toda aquela producida polo efecto de fenómenos físicos nos plásticos tales como forzas das ondas, do vento, abrasión por pedras... Na degradación física o polímero fragmentarase ata micro ou nanoplásticos pero nunca terá perdas na súa masa molecular.

- Degradación química, toda aquela degradación que implique perdas no peso molecular do polímero. As máis importantes son a fotooxidación, a hidrólise e a degradación térmica.

A **fotooxidación** é a ruta de degradación abiótica en presenza de osíxeno máis importante (Ali et al., 2021). Consta de 3 etapas:

- **Iniciación.** Os enlaces da cadea polimérica rompen por a acción da luz UV ou da calor, producindo radicais libres (R·). Débese ter en conta a presenza ou non de grupos cromóforos (Gewert et al., 2015) xa que estes teñen a capacidade de absorber a enerxía da luz. Este é o caso do polietileno (PE) e do polipropileno (PP), polímeros carentes de insaturacións na súa estrutura, sendo así máis resistentes á fotooxidación (Gijssman et al., 1999). Nestes casos a fotooxidación comeza por defecto da estrutura do polímero.
- **Propagación.** Os radicais libres producidos na fase de iniciación reaccionan co O_2 formando radicais peróxido ($RO_2\cdot$). Fórmanse así hidroperóxidos (R-OOH) e da comezo a reacción de autooxidación. Posteriormente, xéranse dúas posíbeis rutas: rotura da cadea polimérica ou reacción de raticulación, aumentando o peso molecular do polímero.
- **Terminación.** Alcánzase no momento no que se forman produtos inertes mediante a combinación de dous radicais.

A **hidrólise** é un proceso de degradación abiótica mediante o cal o polímero sofre cambios importantes na súa cadea promovidos pola acción da auga sobre el. A velocidade coa que o polímero se degrada por hidrólise influenciarase pola maior ou menor presenza de catalizadores, podendo ser estes químicos ou biolóxicos.

A **degradación térmica** acontece a elevadas temperaturas, sendo xeralmente superiores a 100 °C en función das características do polímero. Esta vía de degradación considérase nimia baixo condicións ambientais normais debido á dificultade presente de alcanzar esas temperaturas.

Por outra banda, a **degradación biótica** é levada a cabo por microorganismos que, baixo condicións específicas e catalizados por enzimas, son capaces de degradar os polímeros. As enzimas únense á súa superficie e colonízanos, empregándoo así como fonte de carbono (Nair et al., 2016) e producindo unha

escisión hidrolítica de xeito que os biopolímeros se van degradando a oligómeros, dímeros, monómeros e finalmente transfórmanse en CO₂, H₂O e biomasa.

Normalmente, os procesos de degradación seguen todos un camiño similar (Chamas, Moon, Zheng, Qiu, Tabassum, Jang, et al., 2020):

1. Prodúcese unha degradación abiótica por medio de fenómenos como luz UV, calor, substancias ácidas... facendo que os plásticos sufran unha fragmentación continuada en moléculas cada vez máis pequenas.
2. Unha vez as moléculas son o suficientemente pequenas para poderen ser atacadas por microorganismos, estes comezarán unha mineralización dos materiais sempre e cando presenten esa capacidade.
3. A degradacións abiótica e biótica ocorren habitualmente de forma conxunta. Mediante a degradación abiótica os polímeros diminúen o seu tamaño ata seren moléculas o suficientemente pequenas para seren biodegradadas por microorganismos. É por isto polo que xeralmente a degradación fisicoquímica acontece antes no tempo que a microbiana.

Os fenómenos de degradación no medio ambiente varían moito do lugar onde se encontre o polímero e é, por norma xeral, un proceso lento. Polo tanto, para simular o comportamento dos polímeros á intemperie necesítanse simular ambientes reais en laboratorio, para acelerar así os procesos de degradación. É por elo polo que neste traballo se simulará un escenario de fotooxidación, podendo quitar conclusións acerca da fotodegradabilidade das mostras no medioambiente e xerando así os resultados experimentais necesarios para comezar a cubrir fenda existente de datos experimentais de degradación non controlada de biopolímeros plásticos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Estudo da fotooxidación

A fotooxidación acelerada das mostras de biopolímeros plásticos levouse a cabo nunha cámara de fotoenvelhecimento acelerado (Imaxe 3), con espectro de emisión igual ao solar, modelo SUNTEST XLS+ da casa ATLAS, baixo os seguintes parámetros de operación:

- Filtro: Daylight (300nm, simula condicións baixo luz UV á intemperie)
- Irradiación: 3,06 W·m⁻²·h⁻¹
- Black Standard Temperature: 50°C
- Potencia máxima: 750 W·m⁻²



Imaxe 3. Mostras de biopolímeros plásticos no interior da cámara de fotooxidación.

3.2. Mostras de bioplásticos

Os diferentes materiais (Táboa 2 e Táboa 3) foron aportados por ANFACO-CECOPECA⁷, no marco do proxecto BIOCEN+:

Táboa 2. Composición das mostras de biopolímeros plásticos empregadas na experimentación.

MOSTRA	% PHA	% PLA	% TC ⁽¹⁾	% COCO ⁽²⁾
PHA:PLA	50	50	0	0
PHA:PLA	30	70	0	0
PHA:PLA:TC	27	63	10	0
PHA:PLA:TC	13,5	76,5	10	0
PHA:PLA:COCO	27	63	0	10

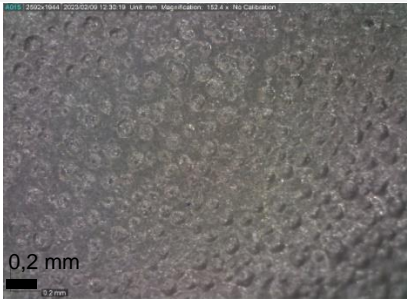

⁽¹⁾ TC: TRIETILCITRATO ⁽²⁾ COCO: ACEITE DE COCO

⁷ <https://anfaco.es/>

MOSTRA

FOTOGRAFÍA

MICROSCOPIO ÓPTICO

<p>PHA:PLA 50:50</p>		
<p>PHA:PLA 30:70</p>		
<p>PHA:PLA:COCO 27:63:10</p>		
<p>PHA:PLA:TC 27:63:10</p>		
<p>PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10</p>		

Táboa 3. Aspecto presentado polas 5 mostras de biopolímeros plásticos cando foron recibidas

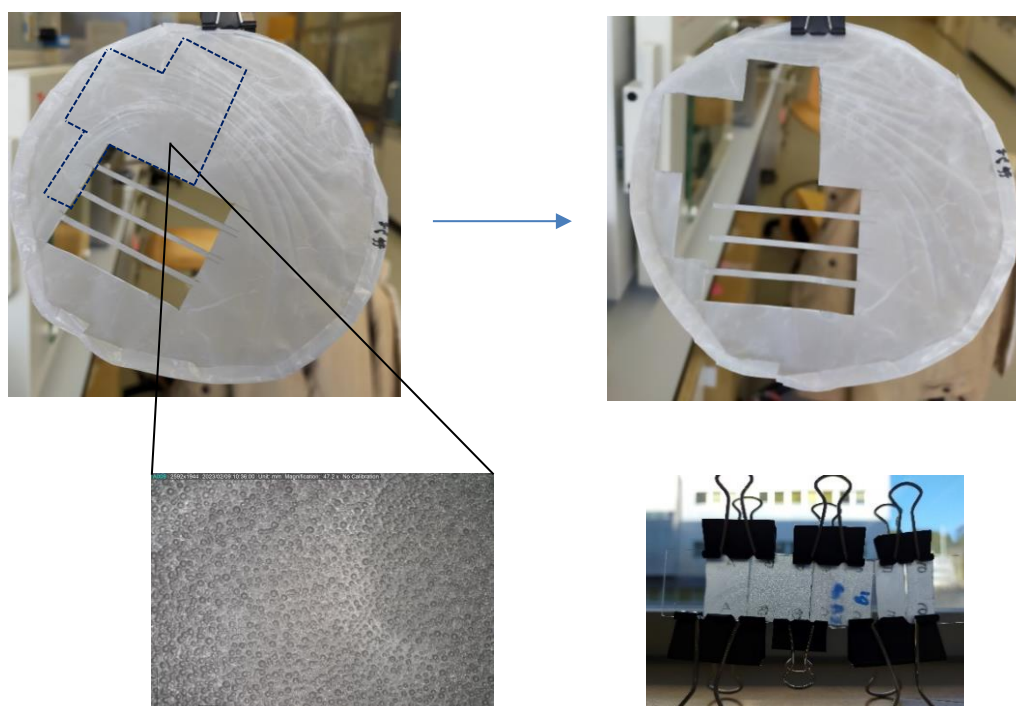
Todas as mostras foron sintetizadas en ANFACO nas súas instalacións a partires de PHA e PLA comerciais seguindo o seguinte protocolo:

- 1) Dilución do PHA e PLA en CHCl_3 a 55 °C durante 1h.
- 2) Introducción da disolución na centrífuga 10 minutos a unha velocidade de 4000 rpm.
- 3) Filtrado da disolución a través dun filtro de 0,45 μm .
- 4) Evaporación da disolución resultante en placa Petri.

Na preparación das mostras, debido á falla de espazo na cámara de fotooxidación, tomáronse submostras das cedidas inicialmente por ANFACO-CECOPECA; co fin de seleccionar as áreas máis representativas, observáronse as mostras baixo microscopio óptico para evitar áreas con imperfeccións. Unha vez definida a área de recorte, planificáronse as medidas a realizar tendo en conta se eran destrutivas ou non (Táboa 4):

Preparáronse 5 submostras por mostra de biopolímero, xuntando entre todas elas máis de 115 mg por cada biopolímero. A modo de exemplo, preséntase a continuación (Imaxe 4) a preparación da mostra PHA:PLA:COCO 27:63:10, recollendo no ANEXO I o procedemento análogo para o resto das mostras.

PHA:PLA:COCO 27:63:10



Imaxe 4. Proceso de preparación da mostra PHA:PLA:COCO 27:63:10. Nota: a preparación do resto das mostras está incluída no Anexo I.

Unha vez preparadas as mostras, colocáronse sobre portamostras suxeitas con pinzas para evitar que voasen non interior da cámara de fotooxidación.

3.3. Equipos empregados e medidas analíticas realizadas

Para a medición das propiedades químicas e físicas nas que se basea o seguimento da fotodegradación empregáronse os seguintes equipos e realizáronse medicións antes, durante e tras a fotooxidación:

Táboa 4. Medidas analíticas e dos equipos empregados.

EQUIPO	MODELO	CARACTERÍSTICA/ VARIABLE DETERMINADA	CARÁCTER DESTRUCTIVO
BALANZA ELECTRÓNICA	Marca: A&D Modelo: GR-200	Masa das mostras	Non
ESPECTRÓMETRO FTIR	Marca: PerkinElmer Modelo: Spectrum Two	Grupos funcionais presentes	Non
DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)	Marca: TA Instrument Modelo: Q200	Temperaturas de transición vítrea (Tg) e fusión (Tm) das mostras	Si
THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA)	Marca: TA Instrument Modelo: Q5000	Perda de masa mentres se quenta a mostra nunha atmosfera controlada	Si
MEDIDOR DE COR	Marca: Konica minolta Modelo: CM-700d	Cor das mostras	Non
MEDIDOR DE ESPESOR	Marca: Mitutoyo Modelo: 547-500S	Grosores das diferentes mostras	Non
MICROSCOPIO ÓPTICO	Marca: Dino-Lite Modelo: AM7915MZT	imaxes superficiais das mostras	Non

A **perda de masa** das mostras é un parámetro a ter moi en conta na degradación dos biopolímeros plásticos, xa que está estreitamente relacionada co proceso de descomposición dos enlaces químicos que conforman a estrutura polimérica. Para a medición da masa empregouse unha balanza electrónica modelo GR-200 da casa A&D.

Os procesos de degradación dos polímeros (oxidación, hidrólise, radiación,

etc.) rompen os enlaces químicos que manteñen unidas as cadeas poliméricas, o que os leva á fragmentación e por ende á redución do tamaño molecular dos polímeros (Kliem et al., 2020). Os enlaces frágantanse da man da degradación das mostras poliméricas, producíndose así moléculas cada vez máis pequenas provindes da mostra orixinal, resultando así nunha perda de masa do polímero.

A perda de masa é, polo tanto, un importante indicador do grao de degradación do polímero. Canto maior é a perda de masa, maior é o grao de descomposición do polímero. Do mesmo modo, é tamén un indicador da variación das súas propiedades físicas e mecánicas, tales como resistencia, flexibilidade e durabilidade.

Nas medidas de espectroscopía **FTIR** (Fourier Transform Infrared), empregouse un espectrómetro FTIR modelo Spectrum Two, da casa PerkinElmer. O espectrómetro presenta unha fonte de radiación infravermella dirixida a un detector, que mide a cantidade de radiación que lle chega. Para a realización das medidas de FTIR colócanse as mostras de biopolímeros no camiño óptico do feixe de luz, entre a fonte de emisión e o detector, o que permite medir a cantidade de radiación infravermella transmitida a través da mostra de biopolímero.

A cantidade de radiación infravermella absorbida por o biopolímero a diferentes lonxitudes de onda proporciona información acerca da estrutura química do biopolímero, é dicir, podemos xustificar os grupos funcionais que este presenta. A comparativa entre o espectro da mostra non degradada respecto ao da mostra degradada permite cuantificar o grao de degradación (fotooxidación neste caso), así como os grupos funcionais formados.

O calorímetro diferencial de barrido, **DSC** (Differential Scanning Calorimetry), é unha técnica de análise térmico empregada para a medición de cambios na entalpía dunha mostra en función da temperatura. Empregouse neste caso o modelo Q200 da casa TA Instrument para seguir a degradación dos biopolímeros plásticos.

O DSC conta cun termopar, dispositivo composto por dous fíos metálicos unidos nun extremo por un punto de soldadura. Sobre os termopar colócanse dous portamostras de aluminio, un deles coa mostra a analizar e o outro baleiro, quedando como referencia. Cando os dous extremos do termopar se someten a diferentes temperaturas, xérase unha diferenza de voltaxe no circuíto eléctrico presente nel. Esta, é medida e convertida en diferenza de temperatura polo propio DSC. Comparase así a cantidade de calor que flue, cara ou dende unha mostra respecto a

unha referencia inerte (portamostras de aluminio baleiro). A diferenza na cantidade de calor necesaria para manter a mesma temperatura entre a mostra e a referencia rexístrase nun termograma mediante unha diferenza de calor en función da temperatura. Desta maneira, quéntase e arrefríase a mostra a velocidade constante namentres se mide a cantidade de calor absorbida ou liberada pola mostra. Poden apreciarse así os cambios nas propiedades térmicas da mostra, indicando a presenza ou non de degradación nas mostras.

Durante o proceso de degradación, os enlaces químicos que manteñen a estrutura do plástico poden romper debido a diferentes factores, neste caso a exposición á luz UV. Esta ruptura de enlaces químicos pode ocasionar unha diminución da entalpía da mostra (Janigová et al., 2002), diminución que pode ser detectada mediante unha medida DSC.

Coas medidas de DSC (Apostolescu, 1995), pódese determinar a temperatura de transición vítrea (T_g) e a temperatura de fusión (T_m) dos biopolímeros plásticos. A T_g é a temperatura porriba da cal a estrutura molecular dun material presenta mobilidade macromolecular (Omnexus, s.f.), neste caso é a temperatura porriba da cal os biopolímeros cambian o seu estado físico de vidro a caucho. A diminución da T_g é un indicador de que a mostra comezou a degradarse. A temperatura de fusión da mostra (T_m), é a temperatura porriba da cal o polímero cambia o seu estado de sólido a líquido. No DSC, mídese mediante a observación da entalpía de fusión da mostra. Durante o análise DSC, a mostra quéntase a unha velocidade constante, a medida que a temperatura aumenta, a mostra pasa de estado sólido a líquido. Este cambio de estado libera unha cantidade de calor específica correspondente á entalpía de fusión, rexistrándose así no termograma como un pico na curva. Desta forma, a T_m determínase no termograma mediante a observación do punto mínimo absoluto na curva de fusión da mostra. A magnitude de dito pico relaciónase tamén, coa cantidade de enerxía necesaria para fundir a mostra (Schick, 2012). A T_m pode tamén proporcionar información sobre a calidade da mostra, un pico de T_m estreito e definido indica unha mostra de alta calidade con un pequeno rango de peso molecular e unha alta pureza.

Neste caso deseñouse un método para o estudo das propiedades térmicas dos biopolímeros plásticos:

1. Equilibrar a temperatura a $-50.00\text{ }^{\circ}\text{C}$
2. Rampla de temperatura de $20.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ata $200.00\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. Fin do ciclo 1
4. Rampla de temperatura de $10.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ata $-50.00\text{ }^{\circ}\text{C}$
5. Isotherma durante 1.00 min
6. Fin do ciclo 2
7. Rampla de temperatura de $20.00\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ata $200.00\text{ }^{\circ}\text{C}$
8. Fin do ciclo 3
9. Equilibrio a $40.00\text{ }^{\circ}\text{C}$

O deseño do experimento realizouse en base ás propiedades térmicas do PHA e PLA presentes na bibliografía (Rodríguez-Couto et al., 2021; Saeed Barkhad et al., n.d.), atendendo ás súas T_g e T_m teóricas. Deste xeito realizáronse 2 ciclos, o primeiro deles para eliminar o historial térmico da mostra, desta forma os resultados obtidos no termograma non están influenciados polos procesos de produción da mostra (moldeado, procesado, etc.). Os valores de T_g e T_m tomados como definitivos tomaranse sempre do segundo ciclo por estaren máis próximos á realidade.

O **TGA** (ThermoGravimetric Analysis), é unha técnica de análise térmico empregada para o estudo da descomposición térmica de materiais. Fundaméntase en medir os cambios na masa dunha mostra namentres se quenta ou se arrefría baixo unha atmosfera controlada.

Se ben as medidas de TGA por si mesmas non se relacionan de forma directa coa fotooxidación das mostras de biopolímeros plásticos, complementan as medidas de DSC. Durante o proceso de fotooxidación as mostras de biopolímeros plásticos descompoñeranse pola exposición á luz ultravioleta á que son sometidas. Neste proceso as mostras sufrirán cambios físicos e químicos, tales como perda de propiedades mecánicas, formación de radicais libres ou rotura de enlaces. Estes cambios poderán ser identificados mediante as medidas de TGA, xa que comezarán a degradarse a menor temperatura.

Mediuse tamén experimentalmente a **cor** das mostras antes, durante e tras a fotooxidación das mostras con un medidor de cor modelo CM-700d da casa Konica minolta. Cientificamente (Nassau, 2023) , a cor defínese en termos de luminosidade,

saturación e tono.; asóciándose a inhs radiación electromagnética dun certo rango de lonxitudes de onda visibles ao ollo humano. As medidas de cor realízanse mediante o espazo de cor CIELAB (Konica minolta , s.f.), (nome que provén da fusión das siglas da comisión internacional de iluminación (CIE, por a siglas en inglés) xunto coas tres coordenadas (L, a, b) medidas. Estas refírense a: L, luminosidade; a, coordenadas vermello/verde (+a indica vermello, -a indica verde); b, coordenadas amarelo/azul (+b indica amarelo, -b indica azul). Para comparar as diferencias entre dúas cores debe empregarse a Ecuación 2.

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (2)$$

Cabe destacar que o ollo humano non é quen de percibir valores de ΔE inferiores a 2. Considérase correcto realizar medidas periódicas de cor ás mostras xa que os cambios neste parámetro amosan avances na degradación (San Andrés et al., 2021), xa que estes cambios han de estar promovidos por cambios na estrutura química das mostras, reflexando ou absorbendo a luz de forma diferente.

4. RESULTADOS

A experimentación iniciase o 6 de febreiro de 2023 (ver cronograma no Anexo II), realizándolle ás mostras medicións das propiedades indicadas no apartado anterior de xeito periódico, cada aproximadamente 250 horas: 0, 240, 440, 750, 1.000, 1.333, 1.500, 1.750, 2.000, 2.278 e 2830 horas.

4.1. Perda de masa

As medidas de perda de masa (%) realizáronse a todas as submostras de biopolímeros plásticos (Anexo III), pero soamente se consideran válidas (Figura 1) aquelas medidas realizadas a mostras non modificadas, é dicir, a aquelas mostras que non sufriron medidas destrutivas (DSC e TGA).

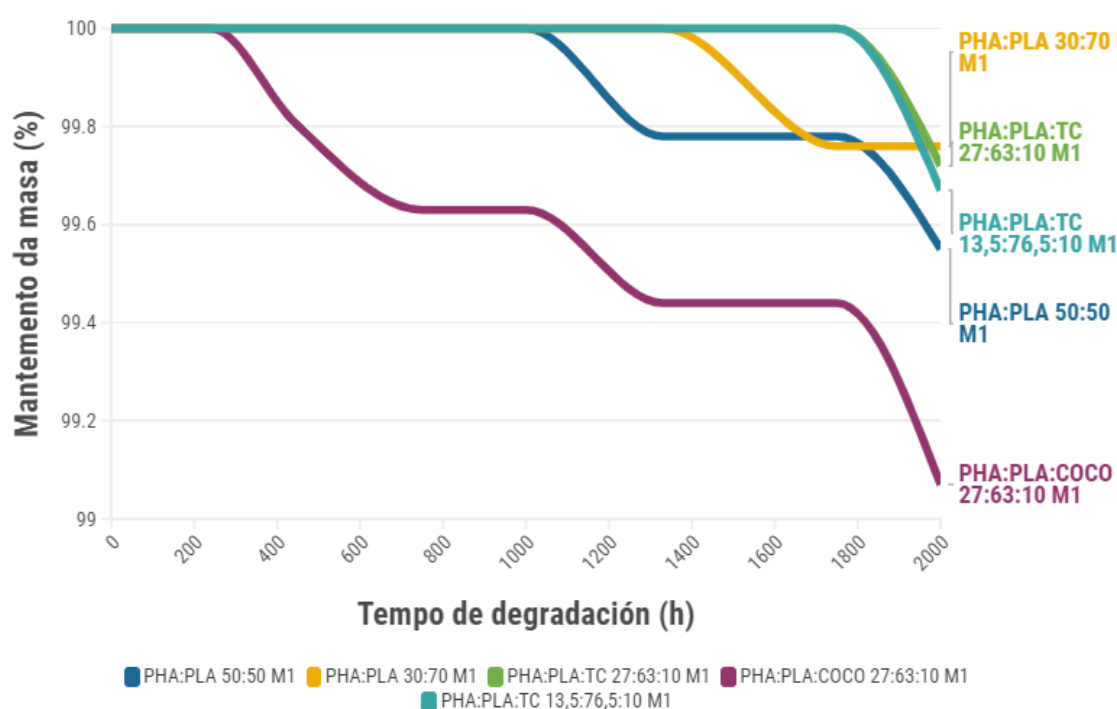


Figura 1. Evolución do mantemento de masa das mostras de biopolímeros plásticos durante o intervalo 0 - 2000 h na cámara de fotoenvellecemento.

A perda de mesa expresase en % e calcúlase como indica a ecuación 3:

$$\% \text{ perda de masa} = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} * 100 \quad (3)$$

Se ben a experimentación non finalizou ata as 2830 horas, as medidas de masa remataron ás 2.000h xa que nese momento as mostras comezaron a perder propiedades físicas e a fragmentarse (Anexo IV), co que resulta imposible saber con certeza se as perdas de masa son debidas á liberación de compostos volátiles presentes nelas (como o aceite de coco) ou debidas a perda física dunha parte da

mostra. Dito isto, pódese apreciar como a masa das mostras de biopolímeros plásticos se mantén practicamente constante ata que comeza a súa fragmentación das mostras. Aínda que a mostra con maior % de perda de masa se corresponde coa mostra 1 (M1) de PHA:PLA:COCO 27:63:10, a perda non se considera significativa, xa que só supón un 0,93 %.

4.2. FTIR

Tal e como se amosa no Anexo II realizáronse ás mostras, medicións periódicas de FTIR (0, 240, 440, 750, 1000, 1333, 1500, 1750, 2000, 2278 e 2830h). Neste caso as medidas de FTIR realizáronse só a unha das submostras por tipo de biopolímero plástico, seleccionando en todos os casos a submostra 1. Tras realizar as medidas de FTIR, o software empregado (PerkinElmer Spectrum) representa os resultados nun espectro onde se representa a transmitancia, ou absorbancia, en % fronte ao número de onda en cm^{-1} . Dado que os espectros FTIR dos biopolímeros plásticos formados por PHA e PLA seguen todos eles un mesmo patrón, a zona onde se espera que haxa cambios correspóndese con 4000 e 1500 cm^{-1} , debido a que se corresponde cos grupos funcionais presentes nas mostras de biopolímeros plásticos (Figura 2).

Nos espectros iniciais observouse en todo momento a presenza de picos entre 3000 e 2900 cm^{-1} e dous picos en torno a 1720 e 1750 cm^{-1} respectivamente. Tras a consulta previa de bibliografía puidéronse xustificar os picos presentes. De esquerda a dereita, os picos que saen en torno a 2990, 2970 e 2930 cm^{-1} correspóndense (Tanikkul et al., 2020a) cos grupos funcionais $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, respectivamente. Porén, os 2 picos que se encontran en torno a 1750 e 1720 cm^{-1} correspóndense ámbolos dous con un grupo carbonilo ($-\text{C}=\text{O}$), o motivo de saíren separados é que o de 1750 cm^{-1} se corresponde co carbonilo presente no PLA (Chieng et al., 2014) e o de 1720 cm^{-1} co carbonilo presente no PHA (Tanikkul et al., 2020b). No caso das mostras que presentan aditivos (Trietilcitrato e Aceite de coco), os picos de 2990, 2970, 2930, 1720 e 1750 cm^{-1} poden verse influenciados pola presenza nos aditivos de metilos, enlaces $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, etilos e carbonilos, respectivamente. Tanto o trietilcitrato como o aceite de coco presentan eses grupos funcionais tal e como se pode observar no Anexo V.

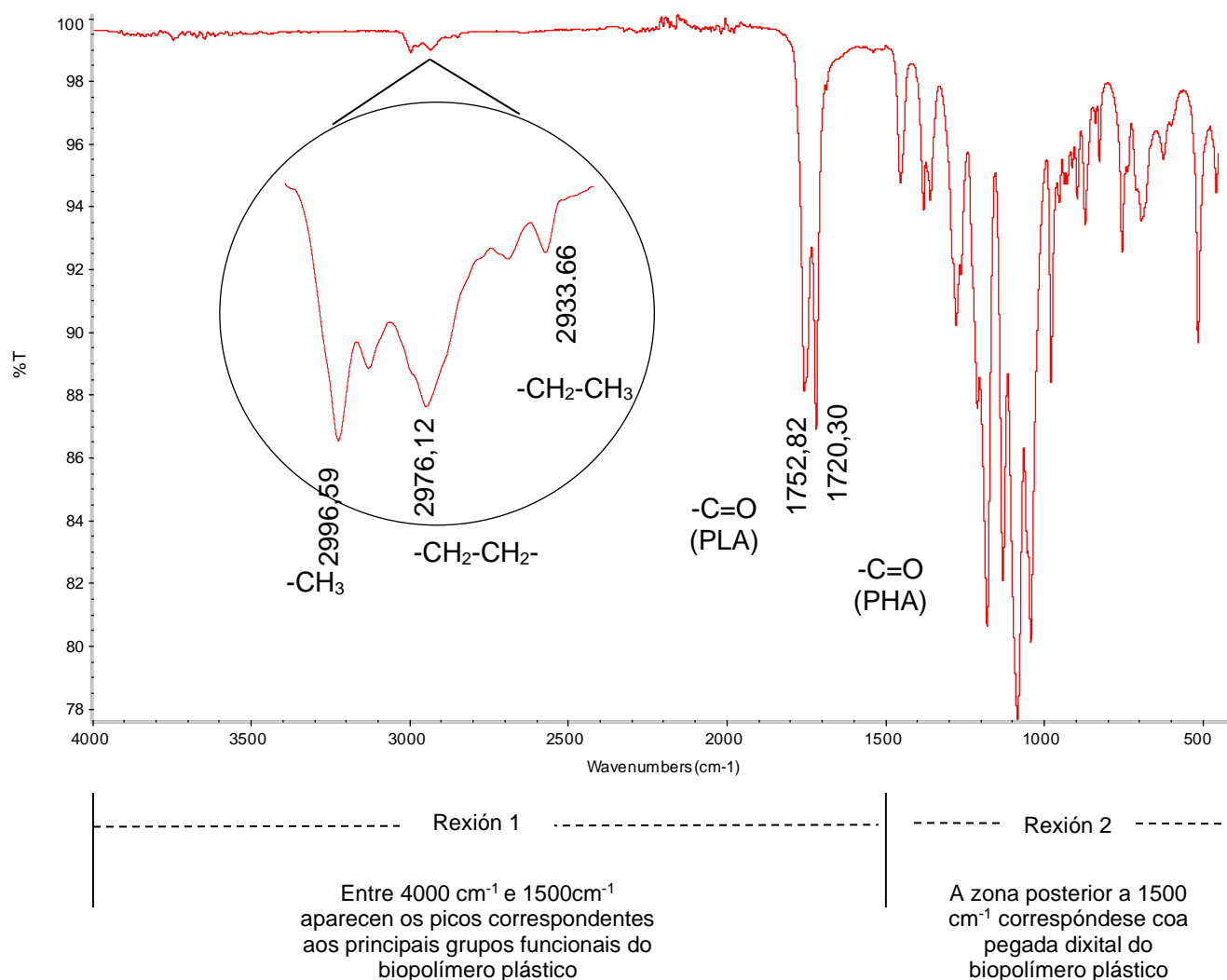
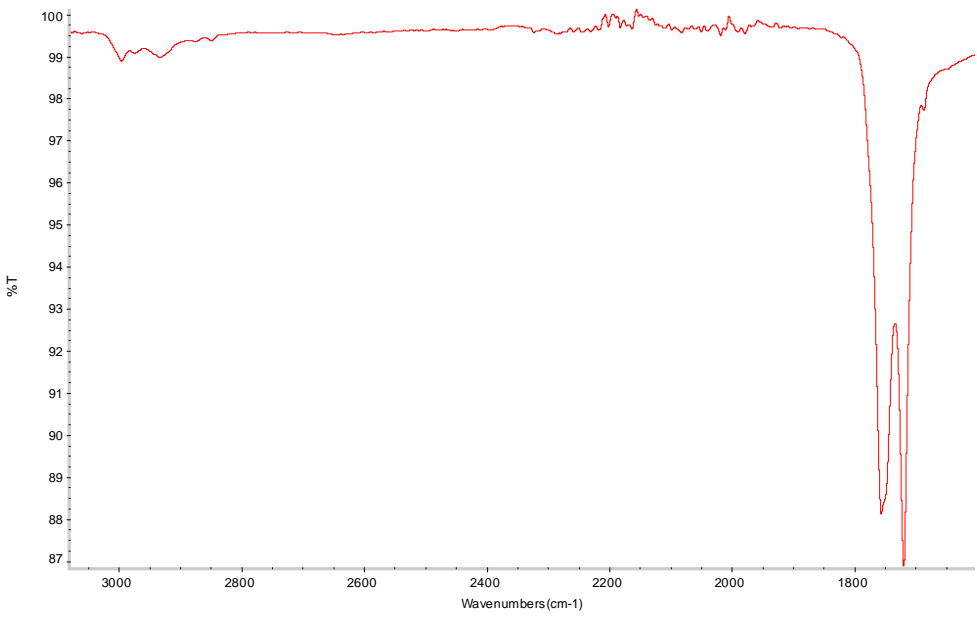
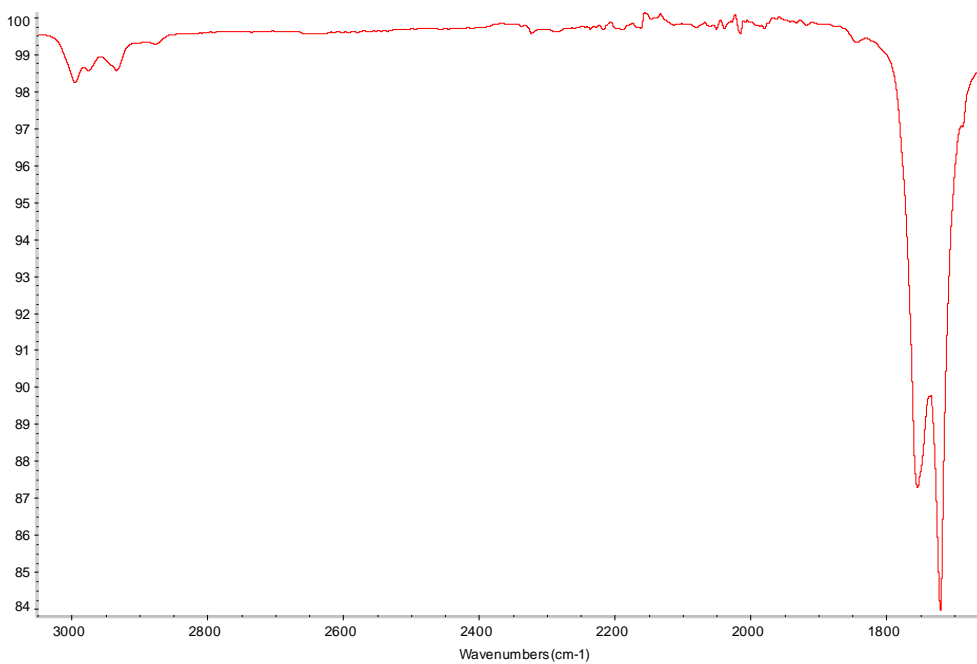


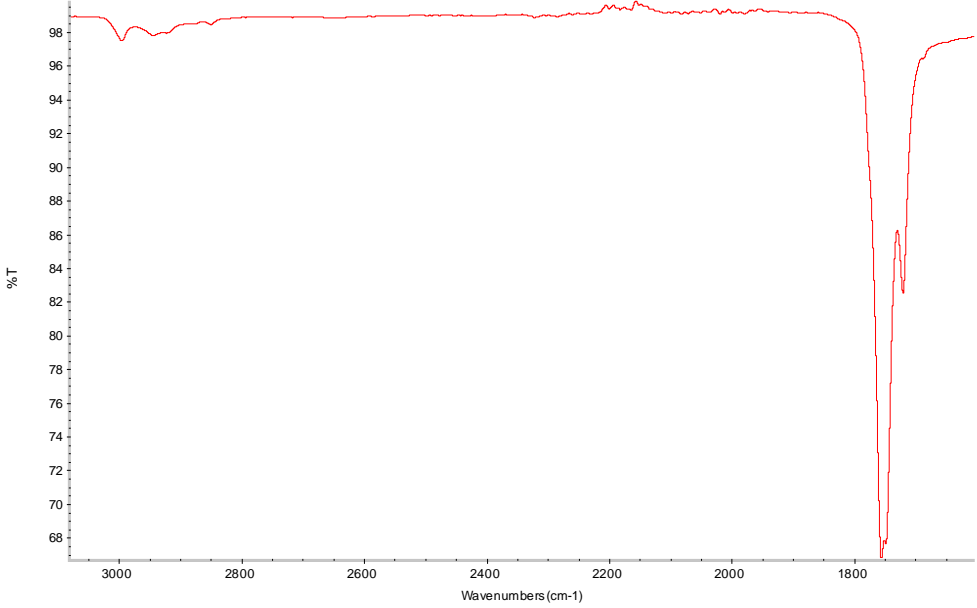
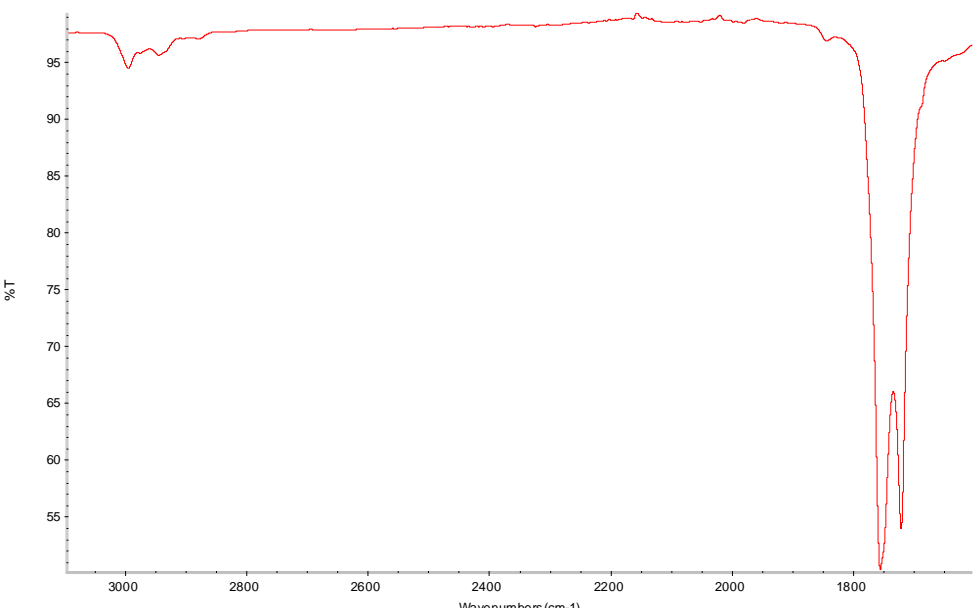
Figura 2. Espectro exemplo no que se explican as distintas zonas a observar nas medicións de FTIR

Tras o paso de 2278 h as mostras de biopolímeros plásticos comezan a fragmentarse no interior da cámara de fotoenvellecemento, indicando así que comeza a fotooxidación, identificando unha perda de propiedades mecánicas (fragmentación). Os espectros FTIR realizados tras dita observación preséntanse a continuación.

Táboa 5. Comparativa entre os espectros de FTIR das 5 mostras de biopolímeros plásticos a 0 e a 2830 h.

Mostra	Espectro FTIR	
PHA:PLA 50:50	Espectro FTIR 0h	
	Espectro FTIR 2830h	

Mostra	Espectro FTIR	
PHA:PLA 30:70	Espectro FTIR 0h	<p>FTIR spectrum showing %T (60 to 98) versus Wavenumbers (cm-1) (3000 to 1800). The spectrum shows a sharp peak at approximately 1735 cm⁻¹, characteristic of the carbonyl group in PLA.</p>
	Espectro FTIR 2830h	<p>FTIR spectrum showing %T (84 to 99) versus Wavenumbers (cm-1) (3000 to 1800). The spectrum shows a sharp peak at approximately 1735 cm⁻¹, characteristic of the carbonyl group in PLA.</p>

Mostra	Espectro FTIR	
PHA:PLA:TC 27:63:10	Espectro FTIR 0h	
	Espectro FTIR 2830h	

Mostra	Espectro FTIR	
PHA:PLA:COCO 27:63:10	Espectro FTIR 0h	
	Espectro FTIR 2830h	

Mostra	Espectro FTIR	
PHA:PLA:TC 13,5:75,5:10	Espectro FTIR 0h	
	Espectro FTIR 2830h	

Tralo inicio da fotooxidación os espectros FTIR sofren cambios que así a demostran. Na Táboa 5 cabe destacar a aparición dun pico a 1850 cm^{-1} en todas as mostras e cambios nas intensidades dos picos xa presentes anteriormente. Ditos cambios comentaranse na sección posterior de Discusión.

4.3. DSC

Tal e como se amosa no Anexo II, realizáronse ás mostras, medicións periódicas de DSC (0, 240, 440, 750, 1000, 1333, 1500, 1750, 2000 e 2278h). As medidas de DSC, debido a que son destrutivas, realizáronse as submostras (3, 4 ou 5) de biopolímeros plásticos que non se empregaron para seguir o % de perda de masa. Para cada unha das medidas de DSC precísanse como pouco 5 mg de mostra polo que por cada medida de DSC pérdese esa masa de mostra. Estas medidas serven para observar as temperaturas de transición vítrea (T_g) e fusión (T_m), sendo indicadores ámbalas dúas de degradación das mostras de biopolímeros plásticos. Preséntanse a continuación os resultados obtidos de T_g e T_m no transcurso do tempo a partir dos termogramas presentes no Anexo VI.

Táboa 6. Resumo das temperaturas de transición vítrea (T_g) e fusión (T_m) das mostras tras 0, 1000 e 2278 h na cámara de fotoenvellecemento.

MOSTRA	TEMPO DE DEGRADACIÓN (h)	TG (°C)	TM (°C)
PHA:PLA 50:50	0	58,39	174,68
	1000	60,38	174,68
	2278	26,57	144,56
PHA:PLA 30:70	0	58,68	177,24
	1000	59,53	174,68
	2278	56,23	127,87
PHA:PLA:TC 27:63:10	0	57,83	177,43
	1000	57,14	176,26
	2278	21,16	131,62
PHA:PLA:COCO 27:63:10	0	58,04	176,00
	1000	55,74	173,01
	2278	-	134,41
PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10	0	62,07	177,14
	1000	61,25	177,47
	2278	63,14	118,11

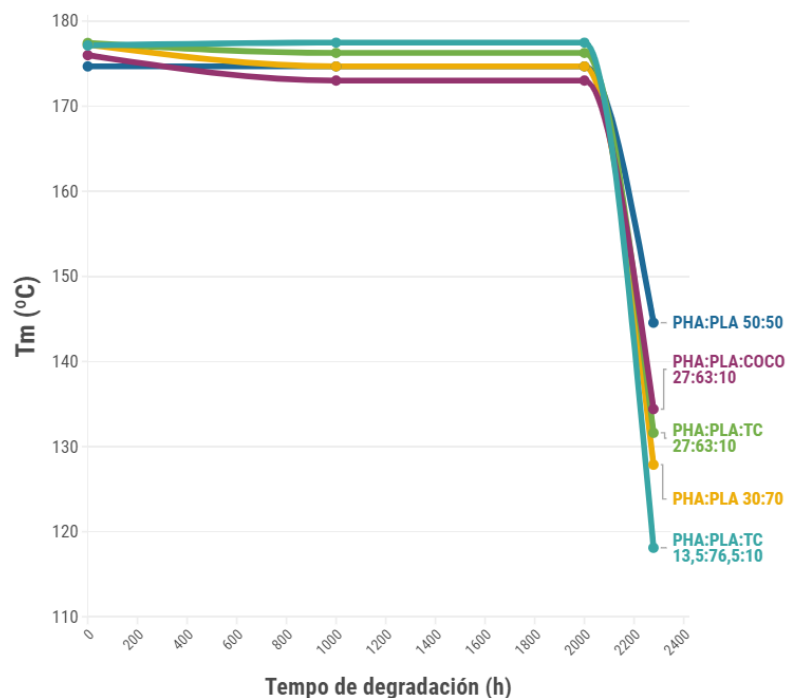


Figura 3. Evolución da temperatura de fusión, T_m (°C), co paso do tempo de fotooxidación.

Tal e como se presenta na Táboa 6 e se visualiza Figura 3, os cambios na T_m fanse aparentes en todas as mostras sendo máis pronunciados canto maior porcentaxe de PLA teña a mostra.

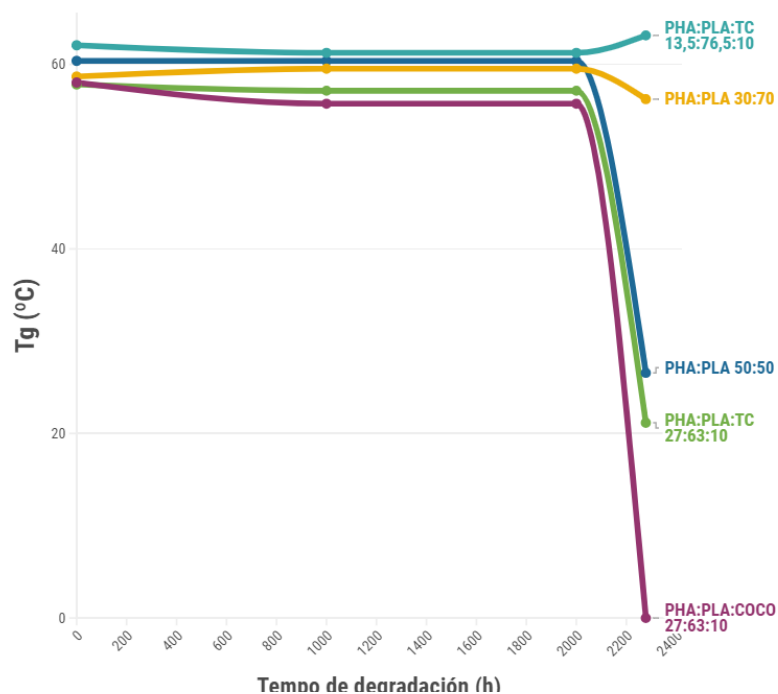


Figura 4. Evolución da temperatura de transición vítrea, T_g (°C), co paso do tempo de fotooxidación.

Os cambios na T_g fanse tamén aparentes co paso da fotooxidación máis non son tan claros e concordantes como no caso da T_m . Tal como se pode apreciar na Táboa 6 e na Figura 4, a T_g diminúe substancialmente en todas as mostras salvo no

caso das PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10 e PHA:PLA 30:70, nas cales a variación é mínima.

4.4. TGA

As medidas de TGA van sustentar o observado nas medidas de DSC, é dicir, a estabilidade térmica das mostras de biopolímeros plásticos é menor logo de dar comezo a fotooxidación. Amósase a continuación un termograma de TGA exemplo da mostra PHA:PLA 30:70, onde se representa a diminución de masa da mostra, en %, en función da temperatura.

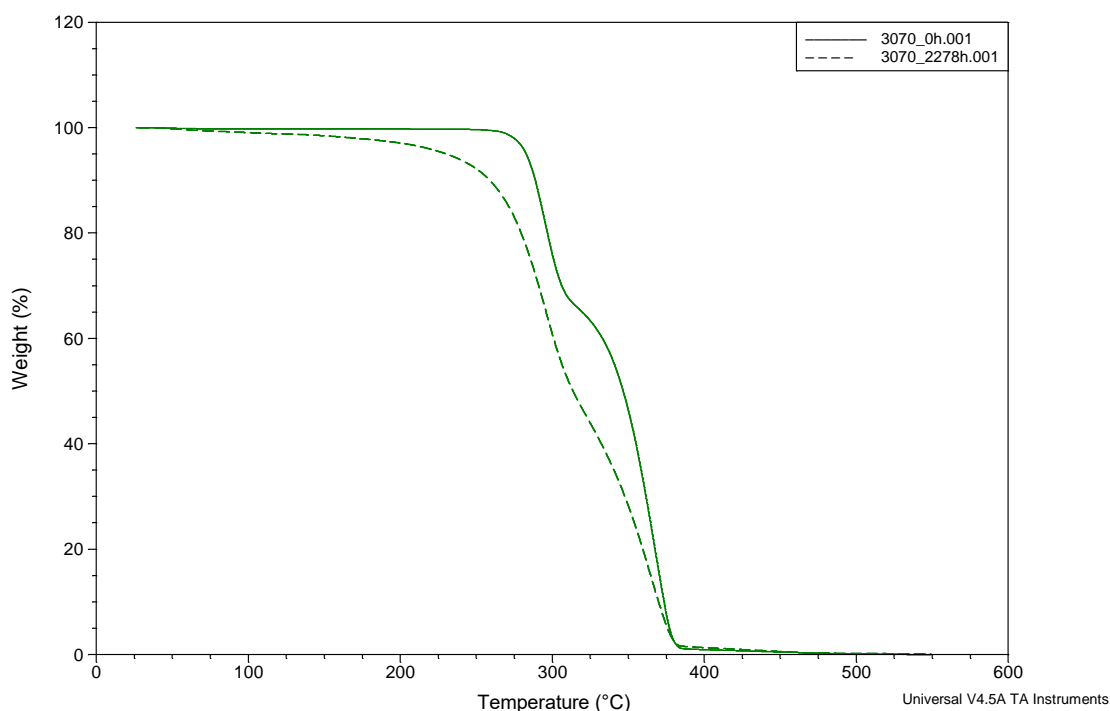


Figura 5. Termograma TGA onde se representa a descomposición térmica da mostra PHA:PLA 30:70 a 0h e a 2278h na cámara de fotoenvellecemento

Tal e como se pode apreciar no exemplo presentado na Figura 5, os termogramas TGA fundamentan o xa exposto nos termogramas DSC, as mostras de biopolímeros plásticos presentan menor estabilidade térmica tras 2278h na cámara de fotoenvellecemento. A mostra a 0h precisa chegar a temperaturas superiores a 250 °C para observar unha diminución da súa masa en %, sen embargo a mostra que estivo presente 2278h na cámara de fotoenvellecemento perde masa dende un primeiro momento. Xustifícase desta forma a maior inestabilidade térmica da mostra fotooxidada.

4.5. Cor

As medidas de cor veñen dadas por ter parámetros; L , a e b . Para comparar as cores entre si emprégase a ecuación 2, sendo imperceptibles os cambios ao ollo humano sempre e cando o valor de ΔE inferior a 2.

Táboa 7. Resumo dos valores de L (luminosidade), a (coordenadas vermello/verde), b (coordenadas amarelo/azul) e ΔE das mostras de biopolímeros plásticos tras 0, 1750 e 2278 h de fotooxidación.

MOSTRA	TEMPO DE DEGRADACIÓN (h)	L	A	B	ΔE
PHA:PLA 50:50	0	72,98	-0,74	-0,74	-
	1750	69,23	-0,68	-0,68	3,75
	2278	88,73	-1,23	-0,84	15,76
PHA:PLA 30:70	0	53,83	-0,46	-1,01	-
	1750	55,49	-0,59	-1,55	1,75
	2278	85,09	-1,47	-0,74	31,28
PHA:PLA:TC 27:63:10	0	53,37	-0,47	-0,56	-
	1750	53,75	-0,49	-0,94	0,54
	2278	84,35	-1,44	-0,49	31,00
PHA:PLA:COCO 27:63:10	0	85,07	-1,38	-0,37	-
	1750	85,46	-1,27	-0,37	0,41
	2278	89,47	-1,10	-0,54	4,41
PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10	0	82,92	-1,43	-0,11	-
	1750	83,40	-1,48	-0,29	0,52
	2278	83,91	-1,48	-0,35	1,02

A medida de cor, tal e como se comentou con anterioridade está directamente relacionada co avance na degradación dos biopolímeros plásticos. Obsérvase na Táboa 7 como co avance do tempo das mostras na cámara de fotoenvellecemento os valores presentes de ΔE fanse cada vez maiores.

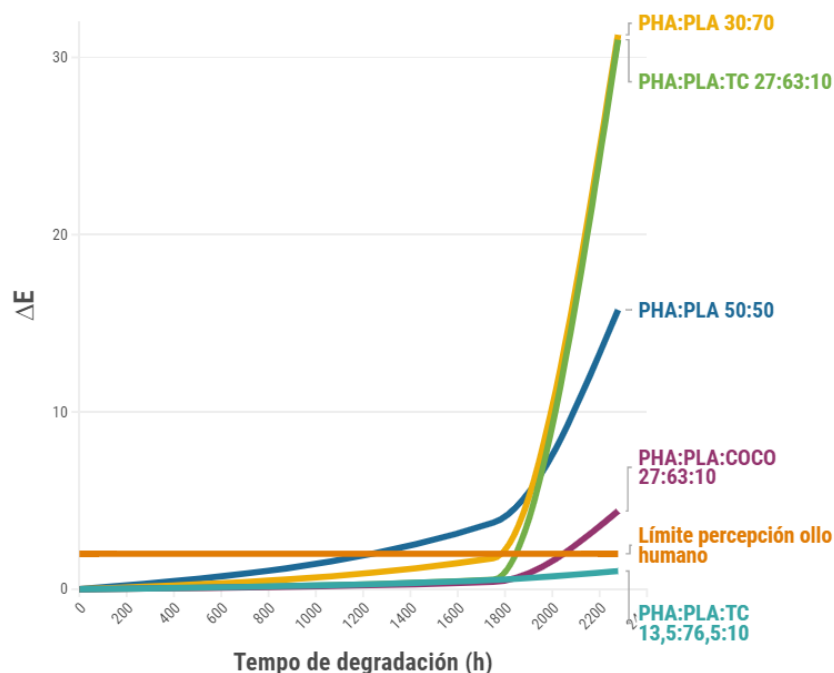


Figura 6. Representación gráfica do cambio de cor nas mostras co avance no tempo da fotooxidación.

Tal e como se pode apreciar na Figura 6 as mostras de PHA:PLA 30:70 e PHA:PLA:TC 27:63:10 foron as que sufriron un maior cambio de cor, presentando ámbalas dúas valores de ΔE superiores a 30. Porén, e aínda que se observar unha curva ascendente en tódalas mostras, no caso da PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10 o ΔE asociado ao cambio de cor é inferior a 2 unidades (límite de percepción do olho humano) polo que de entre todas as mostras é a única que tras 2278h na cámara de fotoenvellecemento non presenta un cambio de cor aparente.

5. DISCUSIÓN DOS RESULTADOS

Os resultados experimentais precisan dunha conexión que lles aporte significado.

Primeiramente, o seguimento da perda de masa reflicte perdas residuais nas mostras que comezan a fragmentarse. Sendo estable ata que a fotooxidación se fai visible. Na formulación do biopolímero plástico que presenta aceite de coco a perda de masa cuantificada (>1%) pode estar ligada á perda de parte dese aceite de coco (presente nun 10% en masa na formulación inicial do biopolímero plástico) a explicación atopada lígase á temperatura de fusión deste está preto da temperatura ambiente (entre 18 e 25 °C). Así e todo as masas dos biopolímeros plásticos mantéñense constantes ata o inicio da fragmentación

As mostras presentes, tal e como se comentou anteriormente preparáronse a partir de dous biopolímeros diferentes, o PHA e o PLA, ademais de contar coa presenza de 2 aditivos, o trietilcitrato (TC) e o aceite de coco (COCO). Polo tanto as súas propiedades dependen do conxunto de propiedades dos seus compoñentes. Este feito non é esquivo dos procesos de degradación, xa que nestes pódese apreciar a degradación dos dous polímeros por separado dentro da mesma mostra. Para poder apreciálo e xustificálo téñense en conta os mecanismos de degradación de cada biopolímero (PHA e PLA) para buscar así indicadores que xustifiquen a fotooxidación. Os mecanismos de degradación do PHA e PLA están recollidos nos Anexos VII e VIII. Mediante o análise dos espectros FTIR pódese xustificar a degradación de ambos biopolímeros plásticos. No primeiro caso, no caso do PHA observouse como variaba a intensidade do pico asociado ao grupo carbonilo do PHA, con máxima intensidade en 1720 cm^{-1} . Para unha correcta análise das variacións na intensidade realízase o índice do carbonilo, no cal se relacionan a intensidade do pico situado en 1720 cm^{-1} con outro pico (de referencia) que non varíe a súa intensidade co paso da degradación, sendo seleccionado o asociado ao grupo CH_2 con máxima intensidade en 1400 cm^{-1} .

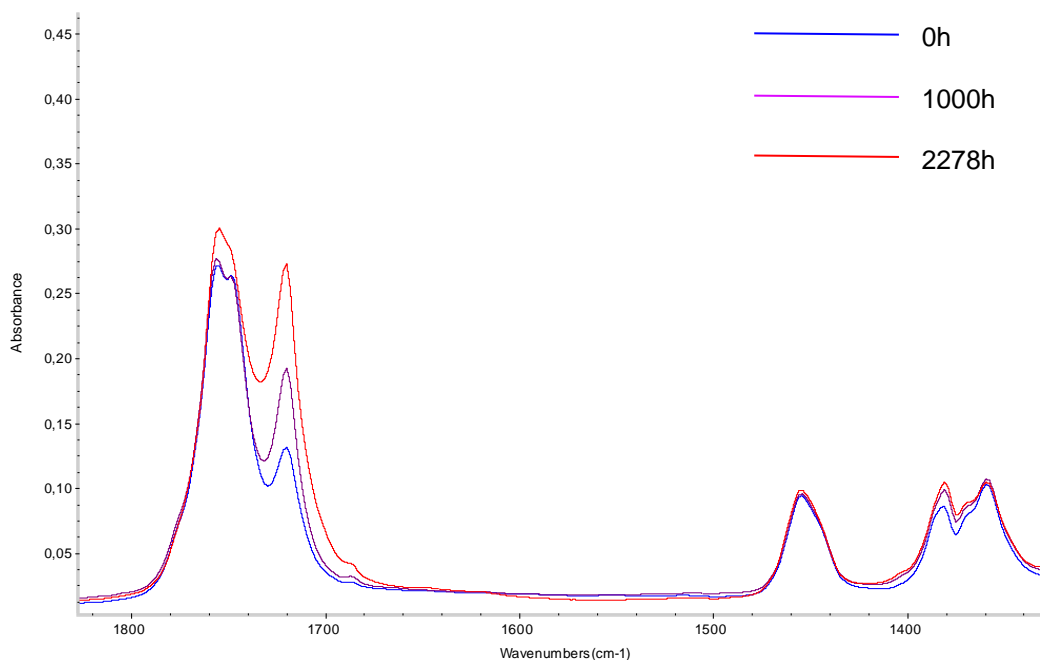


Figura 7. Espectro FTIR exemplo asociado á mostra PHA:PLA:TC 27:63:10, onde se observa o aumento gradual da intensidade do pico asociado ao grupo carbonilo presente no PHA (1720 cm^{-1}).

Tal e como se exemplifica na Figura 7, a intensidade do pico situado en torno a 1400 cm^{-1} mantense constante no tempo mentres que a intensidade do pico situado

a 1720 cm^{-1} (asociado ao grupo carbonilo presente no PHA) aumenta a medida que avanza a degradación.

Táboa 8. Índice do carbonilo do PHA sen exposición e con exposición a radiación UV por 1000 e 2278h (obtido a partir de $Abs_{1722\text{cm}^{-1}}/Abs_{1400\text{cm}^{-1}}$).

MOSTRA	ÍNDICE DO CARBONILO (0h)	ÍNDICE DO CARBONILO (1000h)	ÍNDICE DO CARBONILO (2830h)
PHA:PLA 50:50	2,5	2,9	3,0
PHA:PLA 30:70	2,2	2,6	3,7
PHA:PLA:TC 27:63:10	1,5	1,5	4,4
PHA:PLA:COCO 27:63:10	2,4	2,5	4,6
PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10	1,5	1,5	2,0

O índice do carbonilo aumenta co paso do tempo de exposición a luz UV, facéndose así visible a fotooxidación do PHA. Pódese xustificar desta forma a degradación do PHA debida a fotooxidación na cámara de fotoenvellecemento.

Para a xustificación da degradación do PLA o cambio presente no espectro FTIR é máis facilmente identificable que no caso do PHA, correspóndese neste caso coa aparición dun novo pico con intensidade máxima en torno a 1845 cm^{-1} . A aparición deste é habitual nos procesos de degradación do PLA (Bocchini et al., 2010).

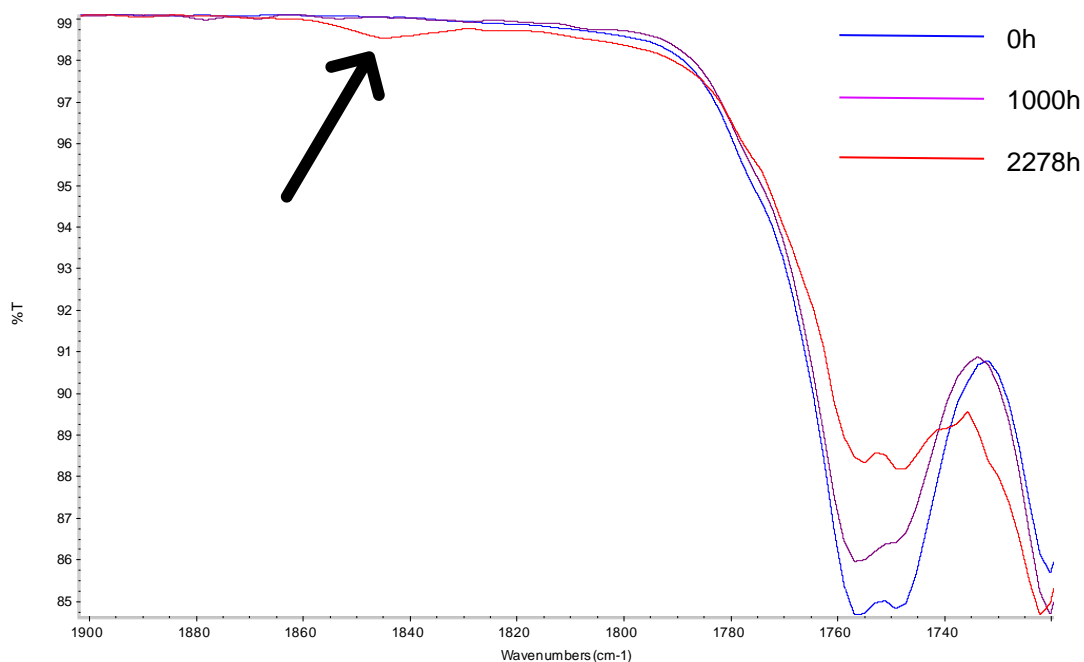


Figura 8. Espectro FTIR asociado á mostra PHA:PLA:COCO 13,5:76,5:10 onde se aprecia a aparición dun novo pico en torno a 1845 cm⁻¹.

O pico con máxima intensidade en 1845 cm⁻¹ incluído na Figura 8 está asociado á aparición de grupos anhídrido, presentes no produto final de degradación da reacción de degradación do PLA proposta por Bocchini et al. (2010), incluída no Anexo VIII.

O espectro FTIR é chave entón para xustificar e detectar o inicio da degradación das mostras de biopolímeros plásticos, sendo posible tamén as degradacións do PHA e PLA por separado.

As medidas de DSC e TGA tamén achegan información sobre a estabilidade das mostras. Tal e como se amosa na Táboa 6, na Figura 3 e na Figura 4, tanto as temperaturas de fusión (T_m) como as temperaturas de transición vítrea (T_g) diminuíron tras a irradiación das mostras con luz UV. A diminución da T_m nas mostras é un claro indicador da súa degradación, esta diminución está asociada a cambios na estrutura e nas propiedades das mostras (pola formación de novos grupos funcionais que afectan á estrutura cristalina).

As medidas de DSC serían suficientes para xustificar a degradación da mostra, sen embargo realizáronse tamén medidas de TGA para complementar ás de DSC. Nelas, tal e como se observa na Figura 5 a estabilidade térmica das mostras faise menor co paso do tempo destas na cámara de fotoenvellecemento. Por tanto a diminución da T_m, da T_g e da temperatura á que comezan a perder peso as mostras

nas medidas de TGA indican, e xustifican, unha degradación da mostra ligada a unha considerable diminución da estabilidade térmica.

As medidas de cor, tal e como presentan Sadi et al. (2010) son un indicador tamén de degradación nas mostras de biopolímeros plásticos. Neste caso, e tras medir a cor das mostras tras estaren expostas a luz UV 0, 1750 e 2278 h. Os cambio de cor, tal e como se presentou anteriormente mídense mediante ΔE , a cal é perceptible ao ollo humano sempre que supere as 2 unidades. Tal e como se observa na Táboa 7 ás 1750h tan só a mostra PHA:PLA 50:50 presentaba un ΔE superior a 3, mentres que tras 2278 todas as mostras presentaban un ΔE superior a 3 salvo a PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10. Estes resultados teñen sentido se se relacionan cos obtidos no resto de medicións, tal e como se xustificou nos espectros FTIR a degradación do PHA (aumento da intensidade do pico de 1720 cm^{-1}) observouse con anterioridade no tempo que a degradación do PLA (aparición do pico situado con máxima intensidade en 1845 cm^{-1}). Neste caso, a primeira mostra na que se detecta un cambio de cor perceptible ao ollo humano é aquela con maior porcentaxe de PHA (50%) e a única mostra que tras 2278h na cámara de fotoenvellecemento non reflexa un cambio de cor perceptible ao ollo humano é aquela con menor porcentaxe de PHA (13,5 %). Por tanto, nas medidas de cor pode observarse tamén como o PHA comeza antes a degradarse que o PLA. Estes cambios indican a formación de grupos cromóforos que posiblemente conteñan os grupos aldehído indicados por espectroscopía FTIR, aínda que a maior sensibilidade desta técnica respecto ao FTIR permite detectar a oxidación nunha fase máis temperá.

Porén, estes resultados precisan dunha extrapolación a tempos reais de degradación no medio ambiente, xa que é un dos obxectivos específicos deste TFM.

Para elo tras o paso de 2338 horas consultouse na cámara de fotoenvellecemento a enerxía irradiada por m^2 . Ata ese momento levábanse irradiados $6.438.402\text{ KJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Os valores de referencia presentes na base de datos⁸ seleccionada veñen indicados en unidades de $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, é dicir, en unidades de irradiación solar horizontal promedia.

⁸ <http://www.adrase.com/>

Para poder comparar os valores de referencia cos da cámara de fotodegradación debemos converter estes últimos a unidades de $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$, para elo séguese o seguinte factor de conversión:

$$\frac{\text{kJ}}{\text{m}^2} \cdot \frac{\text{h}}{3600\text{s}} \cdot \frac{1}{2338\text{h}} \cdot \frac{24\text{h}}{1\text{día}} = \frac{\text{kW}\cdot\text{h}}{\text{día}} \quad (3)$$

Calcúlase así a enerxía coa que son irradiadas as mostras correspondente a un día na cámara de fotoenvellecemento, sendo $18.36 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}$. Tendo en conta que a irradiación solar non é igual en todos os puntos do planeta, pódense extrapolar a tempos reais os tempos de fotooxidación experimentais consultando os datos de irradiación solar horizontal promedia e comparándoos entre si.

Táboa 9. Extrapolación dos datos de fotooxidación das mostras de biopolímeros plásticos en laboratorio a tempos reais nas principais cidades galegas e españolas.

UBICACIÓN	IRRADIACIÓN SOLAR HORIZONTAL PROMEDIA ($\text{kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$)	TEMPO REAL DE FOTOOXIDACIÓN DAS MOSTRAS DE BIOPOLÍMEROS PLÁSTICOS (ANOS)
SANTIAGO DE COMPOSTELA	4.0	1.0 – 1.2
A CORUÑA	3.9	1.1 – 1.2
LUGO	4.1	1.0 – 1.2
OURENSE	4.3	1.0 – 1.1
PONTEVEDRA	4.2	1.0 – 1.1
VIGO	4.3	1.0 – 1.1
MADRID	5.0	0.8 – 1.0
BARCELONA	4.7	0.9 – 1.0
SEVILLA	5.3	0.8 – 0.9
ALMERÍA	5.5	0.8 – 0.9
BILBAO	3.7	1.1 – 1.3

Tal e como se presenta na Táboa 9, se a radiación diaria na cámara de fotooxidación é $18.36 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-2}$ e as irradiacións solares promedias se atopan entre 3,7 e 5,0, pódese extrapolar como que 1 día de fotooxidación na cámara se corresponde con 4-5 días de fotooxidación á intemperie (en función da ubicación).

6. CONCLUSIONES

A falla de datos experimentais sobre tempos de degradación de biopolímeros plásticos provoca a non inclusión da súa fase de fin de vida (EoL) nos estudos de análise de ciclo de vida (ACV). Con este traballo conséguese aportar información sobre os tempos de degradación de 5 mostras, con diferentes composicións, de biopolímeros plásticos. Importante clarificar que os datos obtidos de degradación se refiren só á degradación asociada á fotooxidación. Estes resultados poderán ser empregados para a xeración de factores de caracterización necesarios para a correcta cuantificación dos impactos ambientais dos biopolímeros plásticos.

Logo de realizar o traballo pódese afirmar que as mostras de biopolímeros plásticos non presentan sinais de fotooxidación ata superar as 2000 horas, sendo quimicamente estables ata que esta da comezo.

A extrapolación dos resultados obtidos en laboratorio a tempos reais (Táboa 9) é moi importante para a súa utilidade posterior.

A modo de conclusión cabe dicir que á vista dos datos presentes na Táboa 9 as mostras de biopolímeros plásticos coas que se traballou carecen de fotodegradabilidade (presentan uns tempos de descomposición sumamente elevados) máis non quere dicir que estas non sexan biodegradables, baixo condicións controladas ou mediante outras rutas de degradación (biodegradación, hidrólise, térmica ou mecánica).

7. BIBLIORAFÍA

Ali, S. S., Elsamahy, T., Koutra, E., Kornaros, M., El-Sheekh, M., Abdelkarim, E. A., Zhu, D., & Sun, J. (2021). Degradation of conventional plastic wastes in the environment: A review on current status of knowledge and future perspectives of disposal. In *Science of the Total Environment* (Vol. 771). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144719>

Ali, S. S., Elsamahy, T., Zhu, D., & Sun, J. (2023). Biodegradability of polyethylene by efficient bacteria from the guts of plastic-eating waxworms and investigation of its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 443. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130287>

Apostolescu, D. (1995). Thermal methods of analysis, principles, applications and problems. *Journal of Thermal Analysis* 1995 45:1, 45(1), 335–336. <https://doi.org/10.1007/BF02548698>

Argiz Montes, L. (2022). Mixed-culture biotechnological processes for lipid-rich effluents valorization. <http://hdl.handle.net/10347/28733>

Barboza, L. G. A., Lopes, C., Oliveira, P., Bessa, F., Otero, V., Henriques, B., Raimundo, J., Caetano, M., Vale, C., & Guilhermino, L. (2020). Microplastics in wild fish from North East Atlantic Ocean and its potential for causing neurotoxic effects, lipid oxidative damage, and human health risks associated with ingestion exposure. *Science of The Total Environment*, 717, 134625. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2019.134625>

Barboza, L. G. A., Vieira, L. R., & Guilhermino, L. (2018). Single and combined effects of microplastics and mercury on juveniles of the European seabass (*Dicentrarchus labrax*): Changes in behavioural responses and reduction of swimming velocity and resistance time. *Environmental Pollution*, 236, 1014–1019. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.12.082>

Bocchini, S., Fukushima, K., Di Blasio, A., Fina, A., Frache, A., & Geobaldo, F. (2010). Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation. *Biomacromolecules*, 11(11), 2919–2926. <https://doi.org/10.1021/bm1006773>

Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Hee Jang, J., Abu-Omar, M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *Cite This: ACS Sustainable Chem. Eng*, 8, 3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>

Chamas, A., Moon, H., Zheng, J., Qiu, Y., Tabassum, T., Jang, J. H., Abu-Omar, M., Scott, S. L., & Suh, S. (2020). Degradation Rates of Plastics in the Environment. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8(9), 3494–3511. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06635>

Chen, Q., Allgeier, A., Yin, D., & Hollert, H. (2019). Leaching of endocrine disrupting chemicals from marine microplastics and mesoplastics under common life stress conditions. *Environment International*, 130. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.104938>

Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., & Hussein, M. Z. (2014). Poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites: Effects of graphene nanoplatelets. *Polymers*, 6(1), 93–104. <https://doi.org/10.3390/polym6010093>

El plástico, un material cotidiano | Investigando las propiedades de la materia. (n.d.). Retrieved January 19, 2023, from http://descargas.educalab.es/cedec/proyectoedia/fisica_quimica/contenidos/investigando_propiedades_materia/el_plstico_un_material_cotidiano.html

Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., & Date, T. (2005). Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: Variability among individual particles and regional differences. *Marine Pollution Bulletin*, 50(10), 1103–1114. <https://doi.org/10.1016/J.MARPOLBUL.2005.04.030>

*Entendiendo El Espacio de Color CIE L*A*B**. (n.d.). Retrieved June 1, 2023, from <https://sensing.konicaminolta.us/mx/blog/entendiendo-el-espacio-de-color-cie-lab/>

Fra-Vázquez, A., Santorio, S., Palmeiro-Sánchez, T., Val del Río, Á., & Mosquera-Corral, A. (2019). PHA accumulation of a mixed microbial culture co-exists with ammonia partial nitrification. *Chemical Engineering Journal*, 360, 1255–1261. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.207>

Gewert, B., Plassmann, M. M., & Macleod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. In *Environmental Sciences: Processes and Impacts* (Vol. 17, Issue 9, pp. 1513–1521). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c5em00207a>

Gijsman, P., Meijers, G., & Vitarelli, G. (1999). Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate.

Glass Transition Temperature (T_g) of Plastics - Definition & Values. (n.d.). Retrieved June 1, 2023, from <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/glass-transition-temperature>

González-Fernández, D., Cózar, A., Hanke, G., Viejo, J., Morales-Caselles, C., Bakiu, R., Barceló, D., Bessa, F., Bruge, A., Cabrera, M., Castro-Jiménez, J., Constant, M., Crosti, R., Galletti, Y., Kideys, A. E., Machitadze, N., Pereira de Brito, J., Pogojeva, M., Ratola, N., ... Tourgeli, M. (2021). Floating macrolitter leaked from Europe into the ocean. *Nature Sustainability*, 4(6), 474–483. <https://doi.org/10.1038/S41893-021-00722-6>

Greene, J. P. (2019). Degradation and Biodegradation Standards for Biodegradable Food Packaging Materials. *Reference Module in Food Science*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22437-2>

Haya Leiva, E. (2016). *Análisis de Ciclo de Vida*. <https://www.eoi.es/es/savia/publicaciones/80958/analisis-de-ciclo-de-vida>

Hendrick, L. (1993). *The Bakelizer*. <https://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/bakelite/the-bakelizer-commemorative-booklet.pdf>

Høiberg, M. A., Woods, J. S., & Verones, F. (2022). Global distribution of potential impact hotspots for marine plastic debris entanglement. *Ecological Indicators*, 135. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2021.108509>

Holmes, L. A., Turner, A., & Thompson, R. C. (2012). Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environmental Pollution*, 160(1), 42–48. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.08.052>

IndustryARC. (2022). Biopolymers Market Overview.

Janigová, I., Lacík, I., & Chodák, I. (2002). Thermal degradation of plasticized poly(3-hydroxybutyrate) investigated by DSC. *Polymer Degradation and Stability*, 77(1), 35–41. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00077-0](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00077-0)

Kliem, S., Kreutzbruck, M., & Bonten, C. (2020). Review on the Biological Degradation of Polymers in Various Environments. *Materials*, 13(20), 1–18. <https://doi.org/10.3390/MA13204586>

Lavers, J. L., de Jersey, A. M., Jones, N. R., Stewart, L. G., Charlton-Howard, H. S., Grant, M. L., & Woehler, E. J. (2022). Ingested plastics in beach-washed Fairy Prions *Pachyptila turtur* from Tasmania. *Marine Pollution Bulletin*, 184. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114096>

Leslie, H. A., van Velzen, M. J. M., Brandsma, S. H., Vethaak, A. D., Garcia-Vallejo, J. J., & Lamoree, M. H. (2022). Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environment International*, 163, 107199. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2022.107199>

Mato, Y., Isobe, T., & Takada, H. (2001). Plastic Resin Pellets as a Transport Medium for Toxic Chemicals in the Marine Environment. <https://doi.org/10.1021/es0010498>

Nair, N. R., Sekhar, V. C., Nampoothiri, K. M., & Pandey, A. (2016). Biodegradation of Biopolymers. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Production, Isolation and Purification of Industrial Products* (pp. 739–755). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63662-1.00032-4>

Napper, I. E., Davies, B. F. R., Clifford, H., Elvin, S., Koldewey, H. J., Mayewski, P. A., Miner, K. R., Potocki, M., Elmore, A. C., Gajurel, A. P., & Thompson, R. C. (2020). Reaching New Heights in Plastic Pollution—Preliminary Findings of Microplastics on Mount Everest. *One Earth*, 3(5), 621–630. <https://doi.org/10.1016/J.ONEEAR.2020.10.020>

Nassau, K. (2023). *Color | Definition, Perception, Types, & Facts*. Britannica. <https://www.britannica.com/science/color>

Pereira, J. M., Rodríguez, Y., Blasco-Monleon, S., Porter, A., Lewis, C., & Pham, C. K. (2020). Microplastic in the stomachs of open-ocean and deep-sea fishes of the North-East Atlantic. *Environmental Pollution*, 265, 115060. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.115060>

Pironti, C., Notarstefano, V., Ricciardi, M., Motta, O., Giorgini, E., & Montano, L. (2022). First Evidence of Microplastics in Human Urine, a Preliminary Study of Intake in the Human Body. *Toxics*, 11(1), 40. <https://doi.org/10.3390/TOXICS11010040>

Rodriguez-Couto, S., Dimitrova Vassileva, E., Levin DavidLevin, D. B., Blunt, W., Dartiailh, C., Sharma, P. K., Liu, S., Cicek, N., & Levin, D. B. (2021). Article 617489 (2021) The Thermal and Mechanical Properties of Medium Chain-Length Polyhydroxyalkanoates Produced by *Pseudomonas putida* LS46 on Various Substrates. *Front. Bioeng. Biotechnol*, 8, 617489. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.617489>

Roibás-Rozas, A. (2022). Challenges implementing circular economy principles in the management of industrial saline effluents: from technology development to holistic assessment. <http://hdl.handle.net/10347/28965>

Roibás-Rozas, A., Saavedra del Oso, M., Zarroli, G., Mauricio-Iglesias, M., Mosquera-Corral, A., Fiore, S., & Hospido, A. (2022). How can we validate the environmental profile of bioplastics? Towards the introduction of polyhydroxyalkanoates (PHA) in the value chains. In *Assessing Progress Towards Sustainability: Frameworks, Tools and Case Studies* (pp. 405–429). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85851-9.00010-9>

Rosenbaum, R. K., Bachmann, T. M., Gold, L. S., Huijbregts, M. A. J., Jolliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H. F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T. E., Payet, J., Schuhmacher, M., van de Meent, D., & Hauschild, M. Z. (2008). USEtox - The UNEP-SETAC toxicity model: Recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 13(7), 532–546. <https://doi.org/10.1007/s11367-008-0038-4>

Rosenbaum, R. K., Margni, M., & Jolliet, O. (2007). A flexible matrix algebra framework for the multimedia multipathway modeling of emission to impacts. *Environment International*, 33(5), 624–634. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.01.004>

Ryan, P. G. (1987). The incidence and characteristics of plastic particles ingested by seabirds. *Marine Environmental Research*, 23(3), 175–206. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(87\)90028-6](https://doi.org/10.1016/0141-1136(87)90028-6)

Sadi, R. K., Fechine, G. J. M., & Demarquette, N. R. (2010). Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*, 95(12), 2318–2327. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.09.003>

Saeed Barkhad, M., Abu-Jdayil, B., Hamid, A., Mourad, I., & Iqbal, M. Z. (n.d.). *Thermal Insulation and Mechanical Properties of Polylactic Acid (PLA) at Different Processing Conditions*. <https://doi.org/10.3390/polym12092091>

San Andrés, M., Chércoles, R., De la Roja, J. M., & Gómez, M. (2021). Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados. <https://www.culturaydeporte.gob.es/dam/jcr:d7cb6b8e-3c5f-41d4-8726-6894ea9ea575/factrespixireinasof.pdf>

Schick, C. (2012). 2.31 - Calorimetry. *Polymer Science: A Comprehensive Reference: Volume 1-10, 1–10*, 793–823. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00056-X>

Tanikkul, P., Sullivan, G. L., Sarp, S., & Pisutpaisal, N. (2020a). Biosynthesis of medium chain length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs) from palm oil. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100045>

Tanikkul, P., Sullivan, G. L., Sarp, S., & Pisutpaisal, N. (2020b). Biosynthesis of medium chain length polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs) from palm oil. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2020.100045>

Valentino, F., Morgan-Sagastume, F., Campanari, S., Villano, M., Werker, A., & Majone, M. (2017). Carbon recovery from wastewater through bioconversion into biodegradable polymers. *New Biotechnology*, 37, 9–23. <https://doi.org/10.1016/J.NBT.2016.05.007>

van Roijen, E. C., & Miller, S. A. (2022). A review of bioplastics at end-of-life: Linking experimental biodegradation studies and life cycle impact assessments. *Resources, Conservation and Recycling*, 181. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2022.106236>

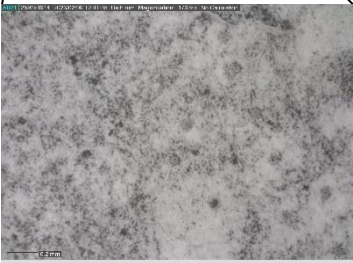
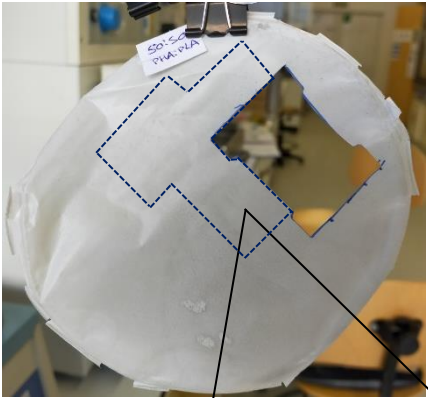
Vyda, L. (2020, September 30). *Plastic's Toxic Additives*. <https://ipen.org/site/plastics-toxic-additives>

Wen, B., Jin, S. R., Chen, Z. Z., Gao, J. Z., Liu, Y. N., Liu, J. H., & Feng, X. S. (2018). Single and combined effects of microplastics and cadmium on the cadmium accumulation, antioxidant defence and innate immunity of the discus fish (*Symphysodon aequifasciatus*). *Environmental Pollution*, 243, 462–471. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.09.029>

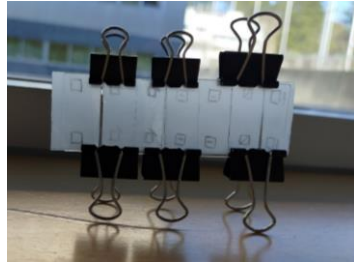
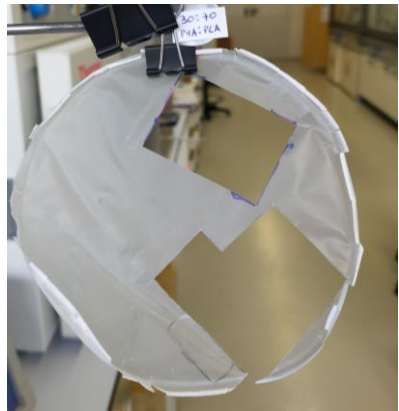
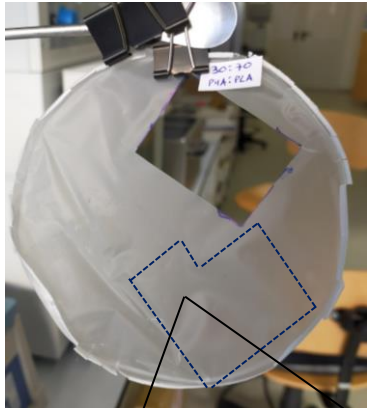
Yan, W., Hamid, N., Deng, S., Jia, P. P., & Pei, D. S. (2020). Individual and combined toxicogenetic effects of microplastics and heavy metals (Cd, Pb, and Zn) perturb gut microbiota homeostasis and gonadal development in marine medaka (*Oryzias melastigma*). *Journal of Hazardous Materials*, 397, 122795. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.122795>

ANEXO I. Preparación das mostras de biopolímeros plásticos

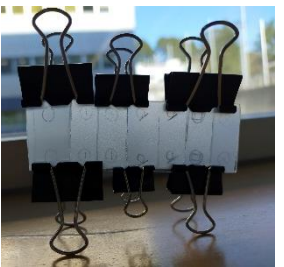
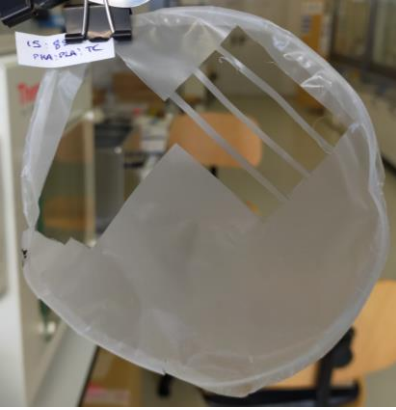
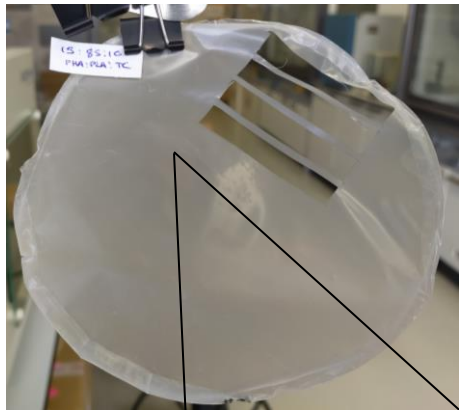
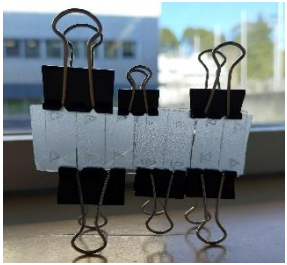
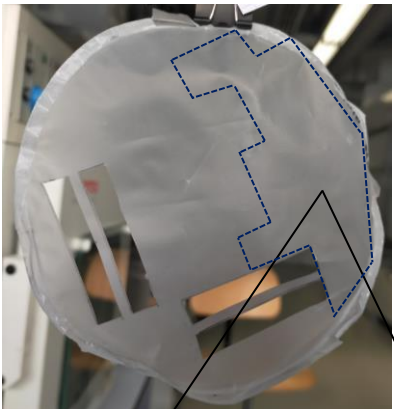
PHA:PLA
50:50



PHA:PLA
30:70



PHA:PLA:TC
27:63:10



PHA:PLA:TC
13,5:76,5:10

ANEXO II. Cronograma de experimentación

LEENDA	
	Días nos que a cámara de fotoenvellecemento estivo encendida.
	Días de medida
	Días nos que a cámara de fotoenvellecemento estivo apagada.

Febreiro

L	M	M	J	V	S	D
6 Inicio ás 18:00 Medicións: – FTIR 0h – DSC 0h – Masa 0h – Coor 0h	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16 Medicións: – FTIR 240h – DSC 240h – Masa 240h	17	18 A cámara de fotoenvellecemento parou o 18 ás 14:30 xa que estaba configurada para 150h.	19
20 Non foi encendida de novo ata o día 22 ás 13:30.	21	22	23	24	25	26
27	28					

Marzo

L	M	M	J	V	S	D
		1	2 Medicións: – FTIR 440h – DSC 440h – Masa 440h	3	4	5
6	7	8	9	10	11	12
13	14	15	16 Medicións: – FTIR 750h – DSC 750h – Masa 750h	17	18	19
20	21	22	23	24	25	26 Parou a cámara de fotoenvelhecimento ás 6:00 ao chegar ás 1000h
27 Encendeuse de novo ás 17:30. Medicións: – FTIR 1000h – DSC 1000h – Masa 1000h	28	29	30	31		

Abril

L	M	M	J	V	S	D
					1	2
3	4	5	6	7	8	9
10	11 Mediciones: – FTIR 1333h – Masa 1333h	12	13	14	15	16
17	18	19	20	21 Mediciones: – FTIR 1500h – Masa 1500h	22	23
24	25	26	27 Mediciones: – FTIR 1700h – DSC 1700h – Masa 1700h – Cor 1700h	28	29	30

Maio

L	M	M	J	V	S	D
1	2	3	4	5	6	7
8	9	10 Medicións: – FTIR 2000h – DSC 2000h – Masa 2000h	11	12	13	14
15	16	17	18	19	20	21
22 Medicións: – FTIR 2278h	23 Medicións: – DSC 2278h – TGA 2278h – Cor 2278h	24	25	26	27	28
29	30	31				

Xuño

L	M	M	J	V	S	D
			1	2	3	4
5	6	7	8	9	10	11
12	13	14 Medicións: - FTIR 2830h	15	16	17	18
19	20	21	22	23	24	25
26	27	28	29	30		

ANEXO III. Medidas de masa das mostras de biopolímeros plásticos durante o transcurso da fotooxidación

Indícanse en verde as mostras coas que se seguiu o % de perda de masa, empregadas tamén para as medidas non destructivas.

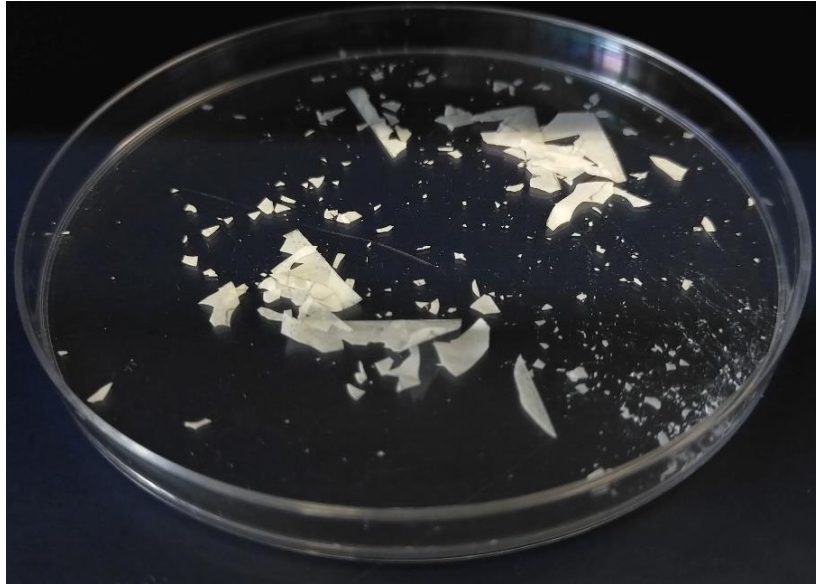
MOSTRA	NÚMERO	(MG) 0H	M (MG) 10D	M (MG) 20D	M (MG) 30D	M (MG) 1000H	M (MG) 1330H	M (MG) 1750H	M (MG) 2000H	% PERDA MASA		
PHA:PLA 50:50	1	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,6	29,6	29,6	29,6	0,34
	2	44,6	44,6	44,6	44,6	44,6	44,6	44,5	44,5	44,5	44,4	0,45
	3	49,8	49,8	49,8	49,8	49,8	40,9 3,7	40,9 3,7	39,0	39,0	38,9	-
	4	20,6	20,6	20,6	14,6	-	-	-	-	-	-	-
	5	18,1	18,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PHA:PLA 30:70	1	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	29,5	0,00
	2	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	42,1	42,0	42,0	0,24
	3	40,0	40,0	40,0	39,9	39,9	34,4	34,4	29,2	29,2	29,1	-
	4	19,0	19	18,9	11,8	-	-	-	-	-	-	-
	5	24,1	24,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MOSTRA	NÚMERO	(MG) 0H	M (MG) 10D	M (MG) 20D	M (MG) 30D	M (MG) 1000H	M (MG) 1330H	M (MG) 1750H	M (MG) 2000H	% PERDA MASA		
PHA:PLA:TC 27:63:10	1	29,3	29,3	29,3	29,4	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3	0,00	
	2	35,6	35,6	35,6	35,7	35,6	35,6	35,6	35,6	35,6-7	35,5	0,28
	3	42,4	42,4	42,4	42,4	42,3	35,9	35,9	30,6	30,6	30,6	-
	4	19,9	19,9	18,9	11,8	-	-	-	-	-	-	-
	5	21,1	21,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PHA:PLA:COCO 27:63:10	1	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,7	29,6	29,6	29,6	29,5	0,67
	2	53,5	53,5	53,4	53,3	53,3	53,3	53,2	53,2	53,2	53,0	0,93
	3	42,1	42	41,9	41,9	41,8	35,8	35,8	30,6	30,6	30,6	-
	4	16,5	16,5	16,5	11,5	-	-	-	-	-	-	-
	5	24,3	24,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10	1	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	24,4	0,00
	2	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,1	30,0	0,33
	3	35,5	35,5	35,5	35,5	35,4	30,3	30,3	24,1	24,0	23,9-24,0	-
	4	15,0	15,0	15,0	9,4	-	-	-	-	-	-	-
	5	18,6	18,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-

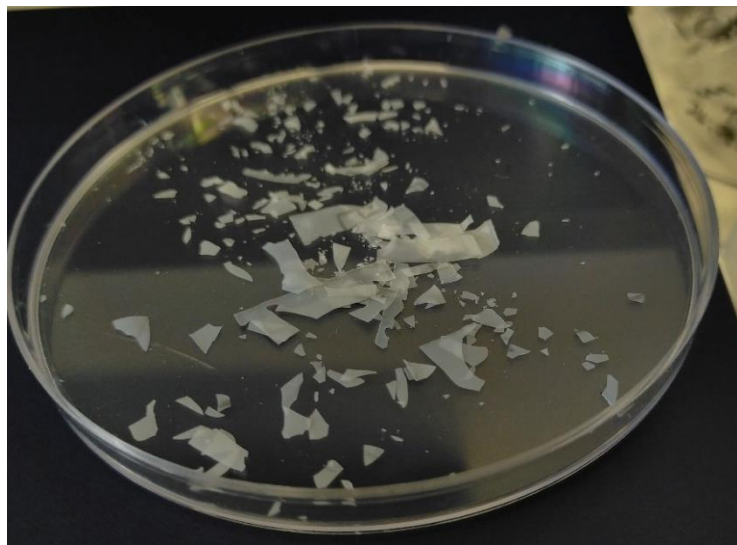
Lenda	
	Mostras seleccionadas para seguir a diminución da masa durante a fotooxidación.

ANEXO IV. Apariencia das mostras tras o comezo da degradación

As seguintes imaxes foron tomadas ás mostras de biopolímeros plásticos o 23 de maio do 2023 tras estares 2278h na cámara de fotooxidación.



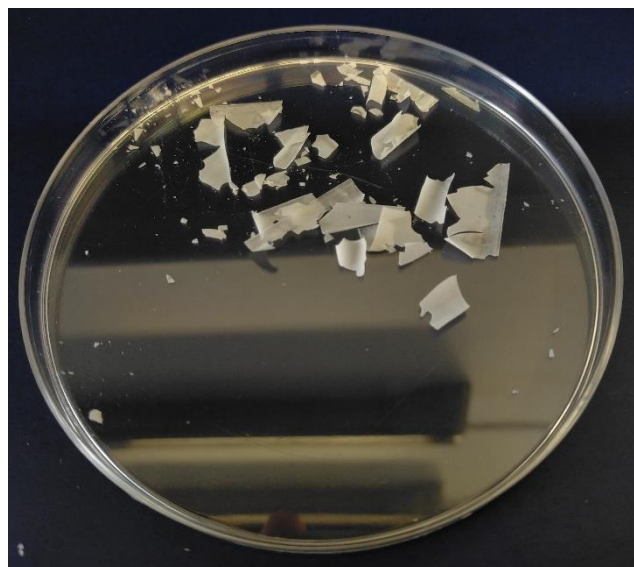
Imaxe 5. Mostras correspondentes a PHA:PLA 50:50 tras 2278h na cámara de fotoenvellecemento.



Imaxe 6. Mostras correspondentes a PHA:PLA 30:70 tras 2278h na cámara de fotoenvellecemento.



Imaxe 7. Mostras correspondentes a PHA:PLA:TC 27:63:10 tras 2278h na cámara de fotoenvelhecimento.



Imaxe 8. Mostras correspondentes a PHA:PLA:COCO 27:63:10 tras 2278h na cámara de fotoenvelhecimento.



Imaxe 9. Mostras correspondentes a PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10 tras 2278h na cámara de fotoenvelhecimento.

ANEXO V. Estructuras químicas das mostras empregadas

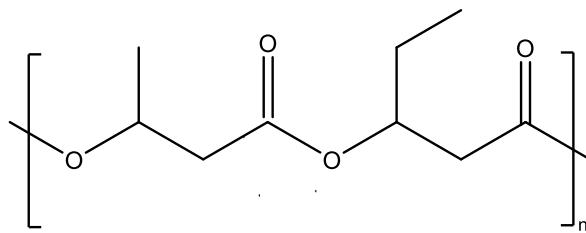


Figura 9. Estructura química do copolímero PHBV (Polihidroxibutirato-valerato) con CAS 80181-31-3, polímero más común da familia dos PHAs.

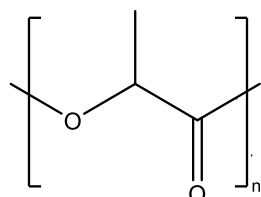


Figura 10. Estructura química do polímero PLA (Ácido poliláctico) con CAS 9051-89-2.

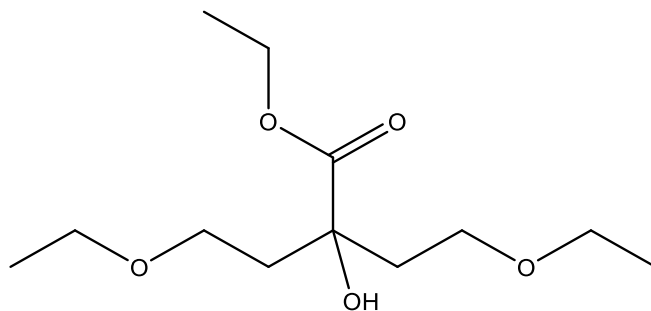


Figura 11. Estructura química do TC (Trietilcitrato), éster do ácido cítrico con CAS 77-93-0.

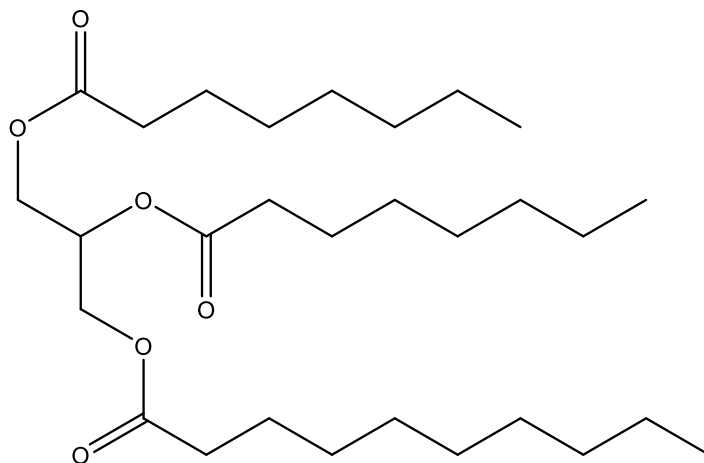
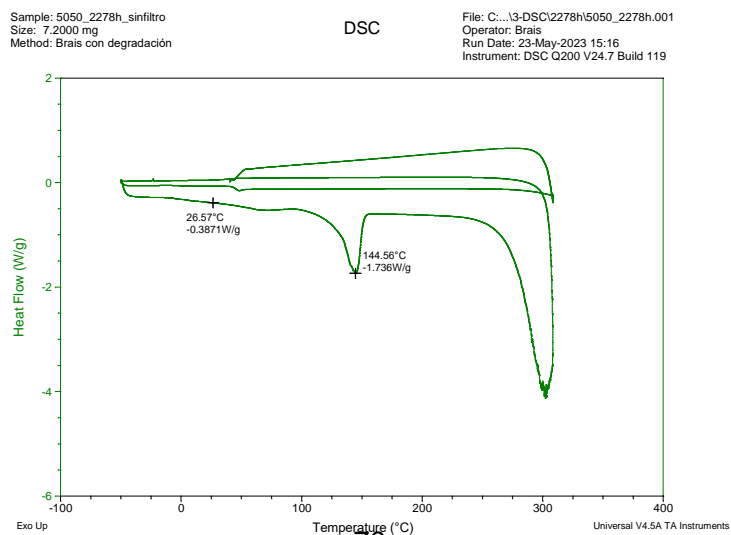
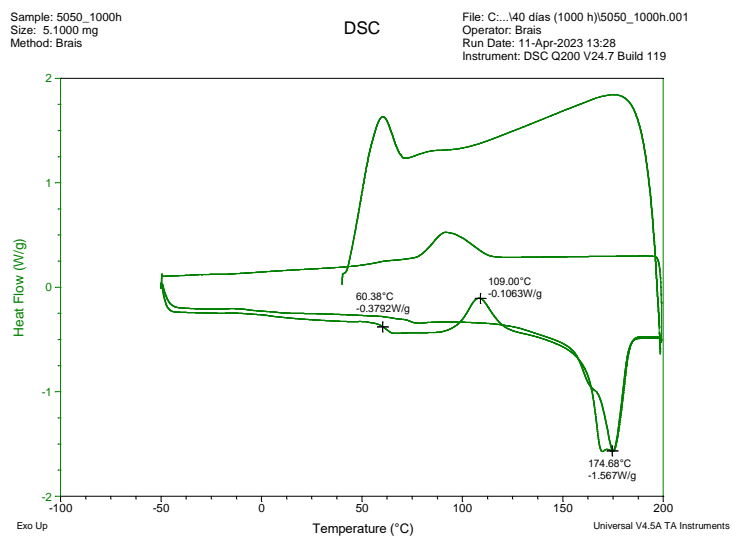
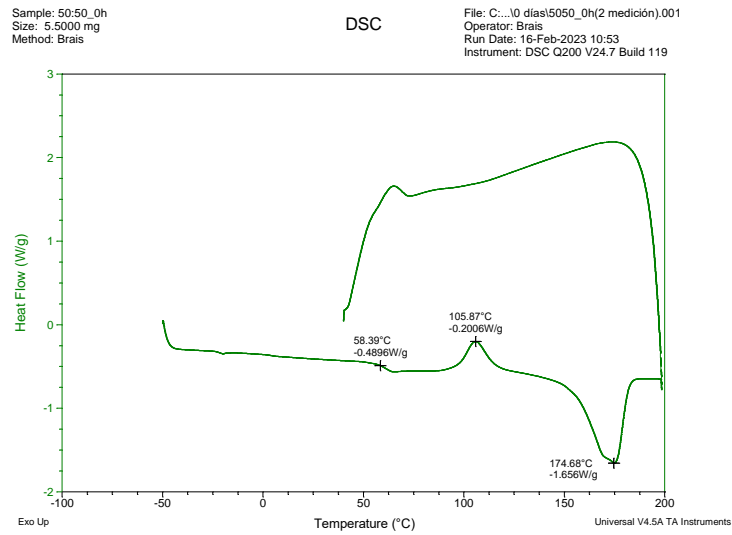


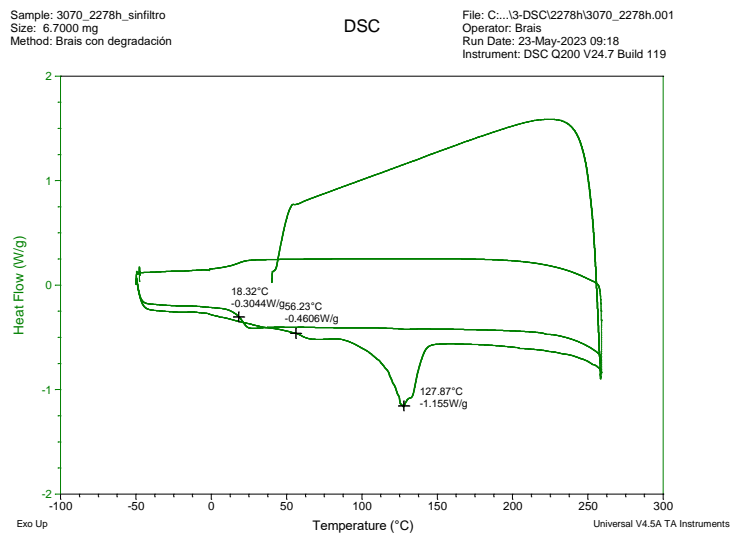
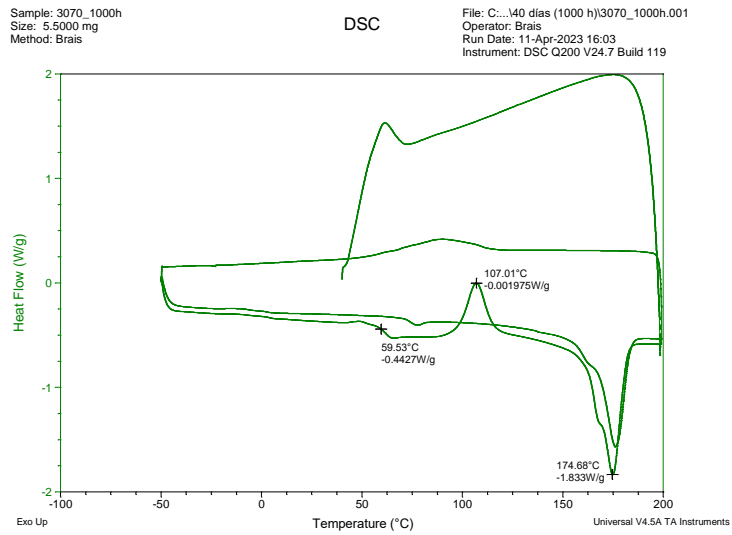
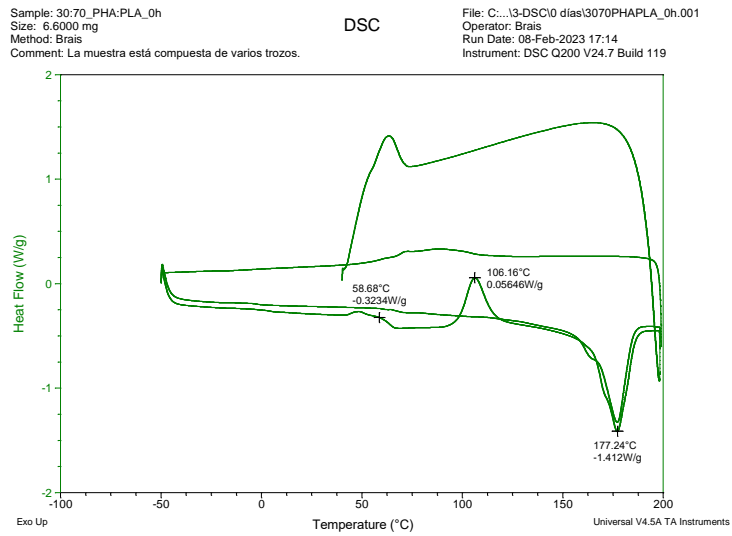
Figura 12. Estructura química do aceite de coco con CAS 8001-31-8.

ANEXO VI. Termogramas dsc das mostras de biopolímeros plásticos a 0, 1000 e 2278 h

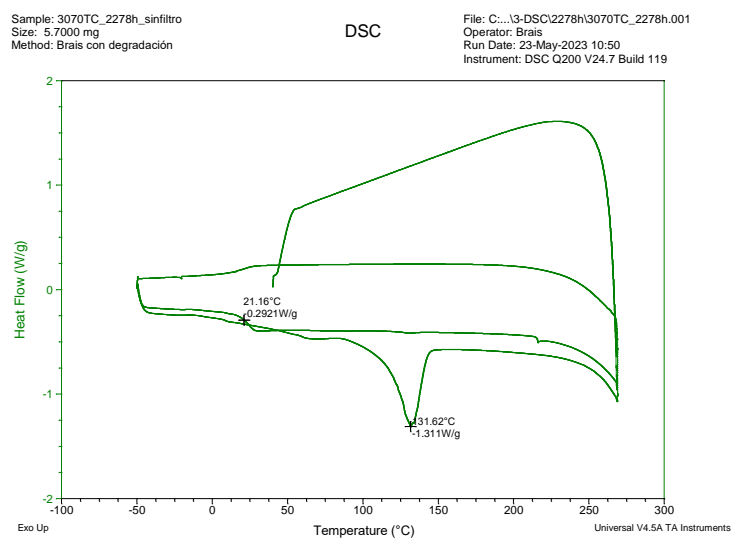
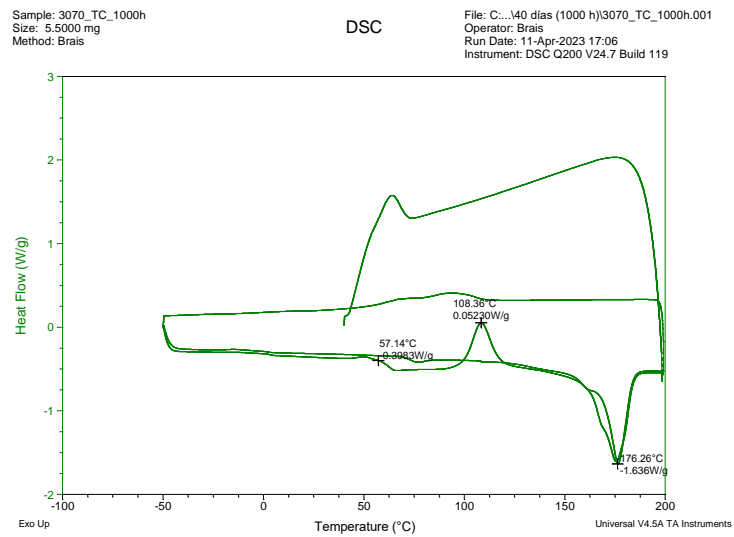
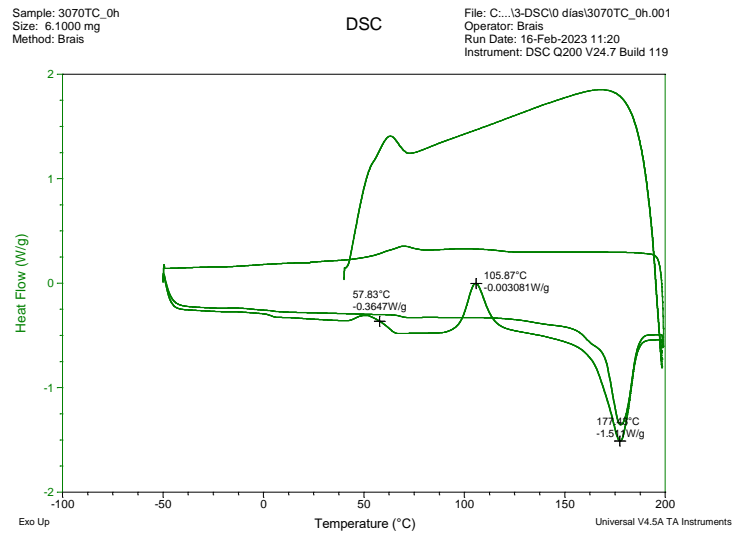
Mostra PHA:PLA 50:50



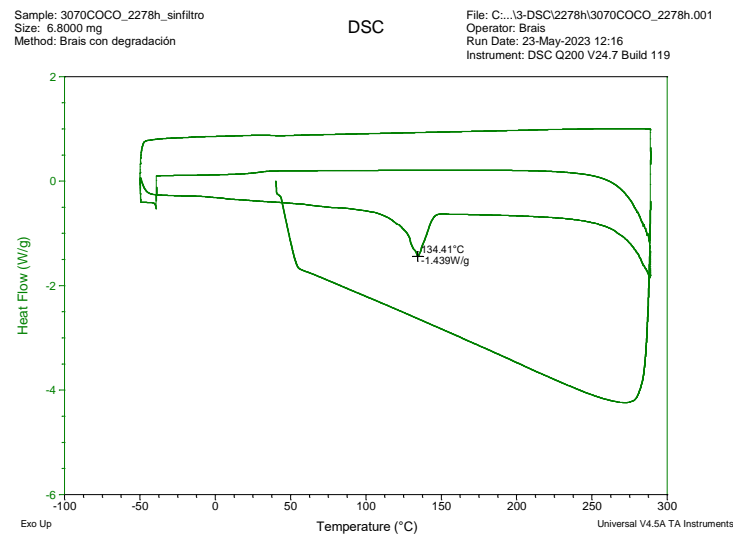
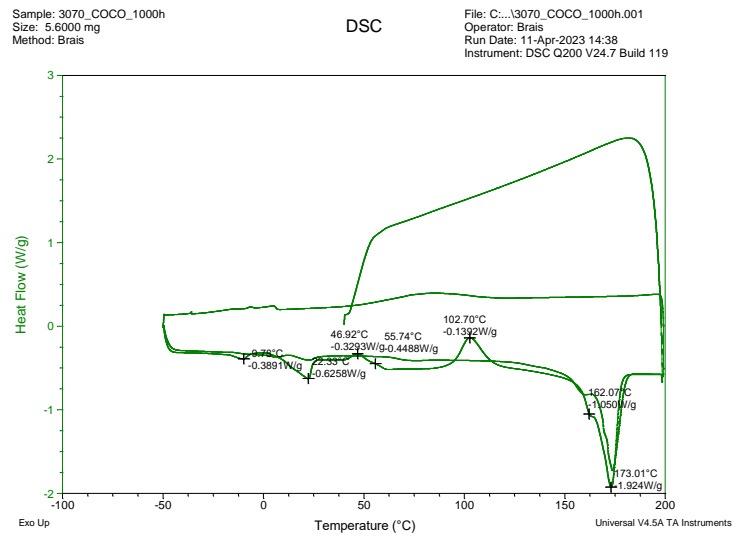
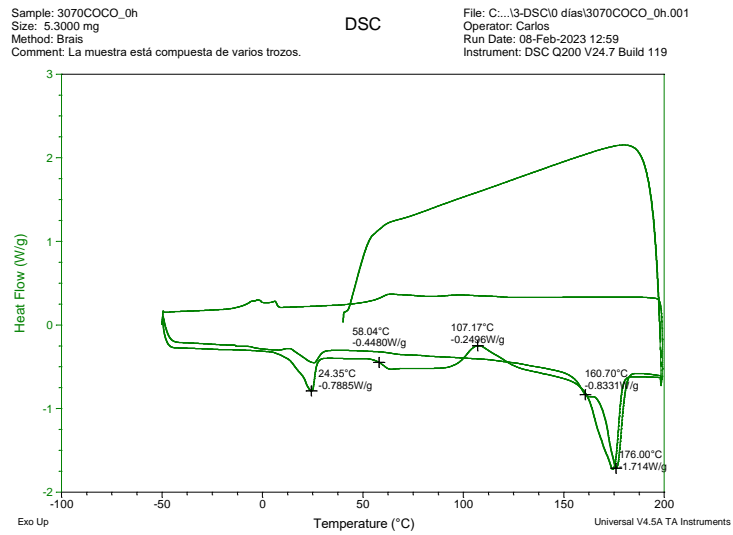
Mostra PHA:PLA 30:70



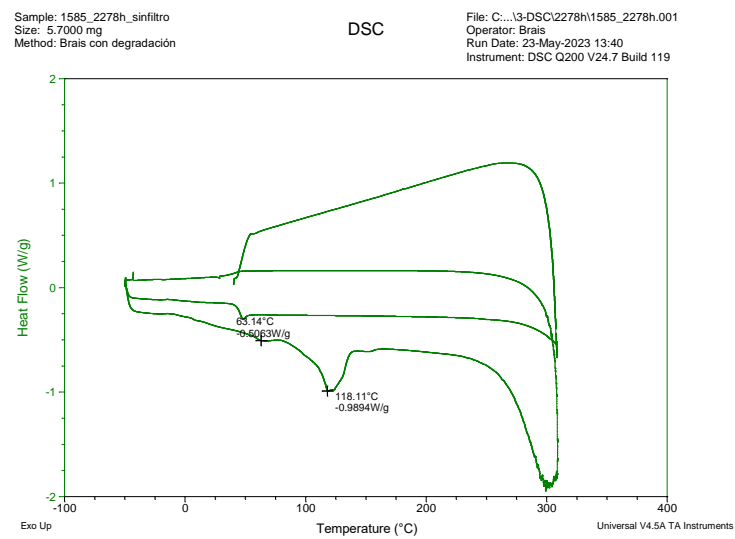
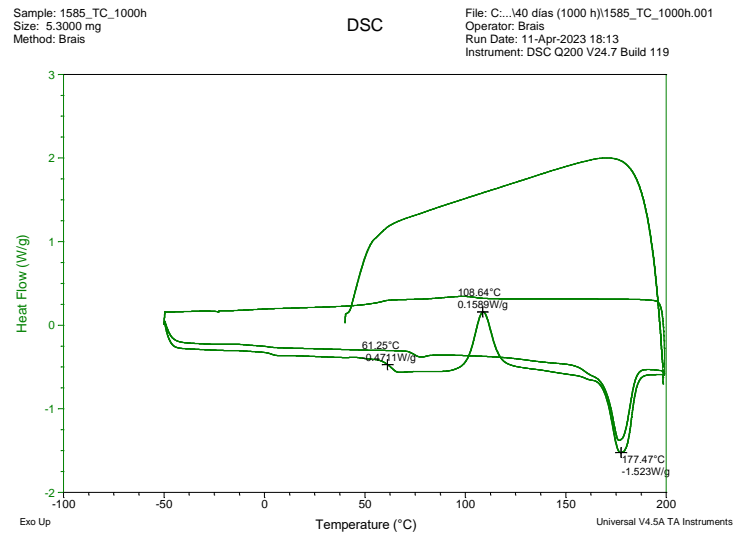
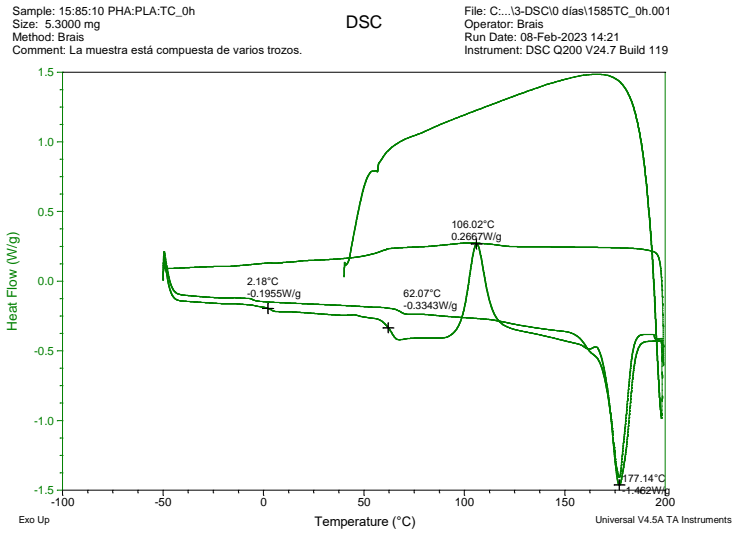
Mostra PHA:PLA:TC 27:63:10



Mostra PHA:PLA:COCO 27:63:10

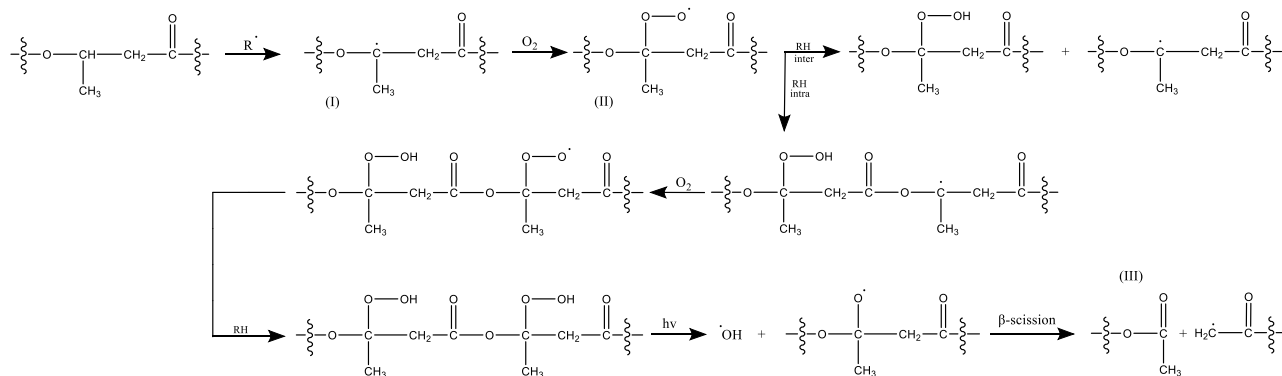


Mostra PHA:PLA:TC 13,5:76,5:10

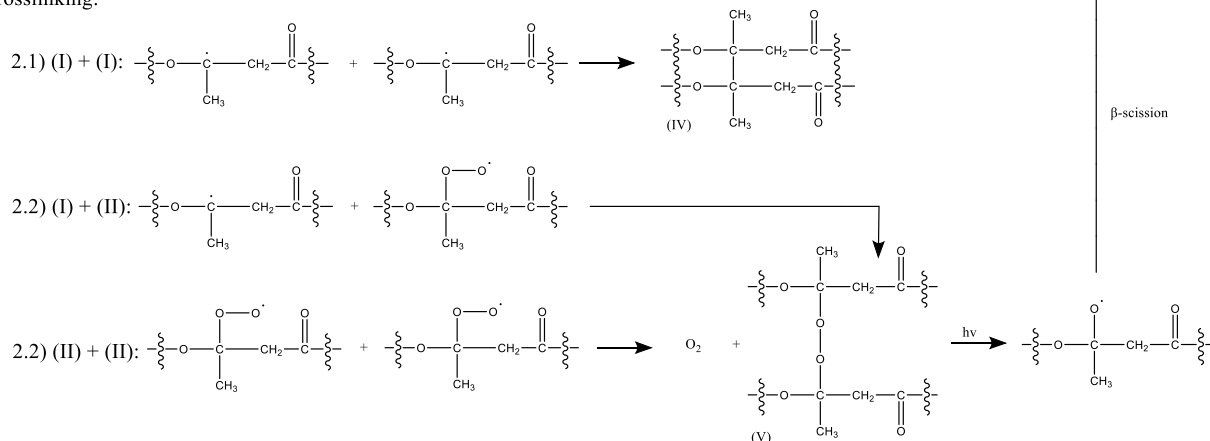


ANEXO VII. Reacción de degradación do PHA

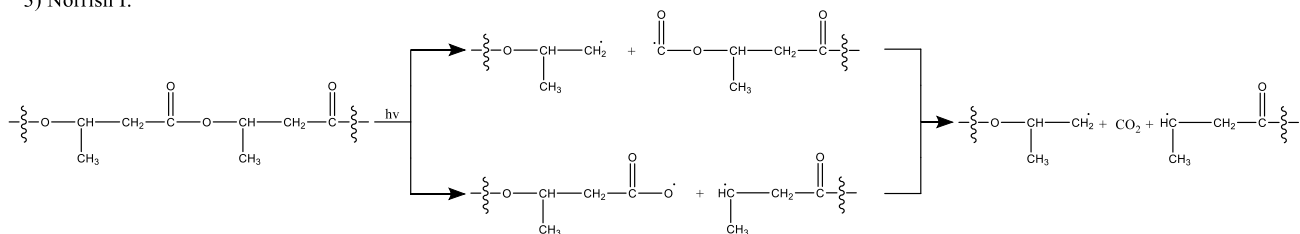
1) Iniciación por un radical R:



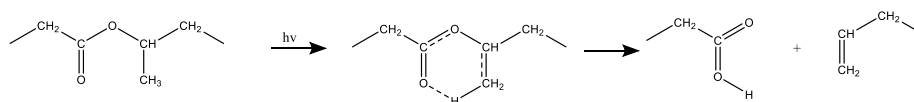
2) Crosslinking:



3) Norrish I:



4) Norrish II:



ANEXO VIII. Reacción de degradación do PLA

