

PELÍCULAS FOTODEGRADABLES DE POLIPROPILENO QUE INCORPORAN DIÓXIDO DE TITANIO ACOPLADO CON BIOCHARS Y SU MÉTODO DE OBTENCIÓN

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se relaciona con el campo técnico de los procesos de tratamiento de residuos plásticos, en especial, con los métodos para la fotodegradación de películas de polipropileno.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los plásticos son polímeros derivados del petróleo que han sido ampliamente utilizados a nivel mundial debido a que poseen notables características como: facilidad de producción, versatilidad, bajo precio de adquisición, resistencia al agua y a la corrosión, estabilidad química, facilidad de moldeo y buenas propiedades de aislamiento térmico y eléctrico [1].

Desde mediados del siglo XX, centenares de millones de toneladas de plásticos se han producido en el planeta [1–4]. Para el año 2018, la producción mundial se estimó en 359 millones de toneladas [2]. Actualmente, debido a la crisis sanitaria ocasionada por el virus Covid-19, se ha aumentado vertiginosamente la demanda de productos derivados de plásticos como tapabocas [5], lo cual implica también una mayor producción de los polímeros que los conforman (PP y PE [5]).

Por su parte, en Colombia, de acuerdo con un informe publicado por la Asociación Colombiana de Industrias Plásticas (Acoplásticos), la capacidad instalada total local para la producción de resinas plásticas en el 2018 fue de 1.36 millones de toneladas, de las cuales, el 74 % corresponden a las plantas de polímeros del PP y PVC [6]. El informe añade que en el año 2018 se importaron 793 mil toneladas de resinas plásticas, de las cuales el 70% correspondieron a PE y PET, mientras que alrededor del 8% corresponden al PP y sus copolímeros.

De manera general, las resinas de mayor uso en el país son las de PE, PP, PVC, poliestireno, PET y las resinas de poliéster insaturadas [6]. Se reporta que en el período 2016-2018, el sector de consumo que empleó la mayor cantidad de resinas plásticas (54% del total) fue el de los empaques y envases [6], mientras que a nivel mundial se ha reportado que alrededor de un tercio de la producción de plásticos se destina solamente para la industria de los empaques [7].

Sin embargo, a pesar de las ventajas que conlleva el uso de los plásticos en la vida cotidiana, cada vez más es alarmante los efectos negativos que su inadecuada disposición final ejercen en el ambiente. Por ejemplo, en enero de 2016, la fundación Ellen MacArthur publicó un reporte titulado “La nueva economía de los plásticos: repensando el futuro de los plásticos” [8,9], el cual presenta cifras estremecedoras sobre el destino final de los empaques y envases plásticos. En 2013, según el reporte, se produjeron 78 millones de toneladas de envases y empaques plásticos a nivel mundial. De éstos, el 40% terminó finalmente en rellenos sanitarios, el 32% fue arrojado al ambiente, contaminando suelos y océanos; mientras que el 28% se recolectó para un uso posterior, ya sea en incineración (para producción de energía) o reciclaje. Se estima que solamente el 2% de las 78 millones de toneladas iniciales mencionadas anteriormente fue reciclado para la obtención de productos con características similares a los originales; mientras que el 8% se destinó para el reciclaje “en cascada”, es decir a la elaboración de productos con características inferiores a los plásticos originales.

El reporte añade que en el año 2013 se encontraban 150 millones de toneladas de plásticos en los océanos, y como dato interesante, reporta que el 60% de los plásticos que se recuperan en las operaciones de limpieza en las zonas costeras proviene de la industria de los empaques y envases. Asimismo, se cree que el 60% de todas las especies marinas alojan residuos plásticos en sus intestinos y que en menos de 30 años el océano tendrá más plástico que peces [10].

Dentro de las resinas que se emplean ampliamente en la industria de empaques y envases, se encuentra el polipropileno, el cual es una poliolefina que se produce desde el año 1955 por medio de la polimerización de propileno empleando de catalizadores organometálicos a base de titanio y aluminio [2,16]. El monómero del PP es propileno, el cual es un gas que se obtiene por craqueo a altas temperaturas de hidrocarburos de petróleo y propano [16]. El PP es uno de los plásticos más livianos, con una densidad relativa que toma valores entre 0.9 y 0.91 [2]. La naturaleza apolar del polímero hace la capacidad de absorción de agua del PP sea baja.

El polipropileno es uno de los polímeros comerciales mayormente empleados en el planeta. En 2018, la producción de PP en el mundo fue alrededor de 69 millones de toneladas, lo cual equivale al 19.2% del total de plásticos producidos en ese año [2]. Entre los usos típicos del PP se incluyen artículos esterilizables para hospitales (jeringuillas), platos, componentes de lavavajillas, recipientes, piezas con tapa integrada, parachoques, juguetes, botellas, aislantes eléctricos de cables y alambres [16–18]. Algunas fibras se utilizan cada vez más para textiles (p. ej., tapicería, alfombras, felpudos de coche y exterior) y en cuerdas [2,16–18]. Además, el PP se puede moldear por extrusión y soplado para fabricar numerosos recipientes para alimentos y películas plásticas [2,16–18].

Ahora bien, debido a que los empaques, envases, tapabocas y demás productos a base de polipropileno, a pesar de que provienen de un recurso no renovable como el petróleo, han mostrado ser necesarios para desarrollar las actividades cotidianas de la sociedad mundial en general; y, teniendo en cuenta que su prohibición podría generar traumatismos en estas actividades por la habituación de las personas y del sector industrial a emplearlas; se hace necesario desarrollar productos que suplan la misma necesidad, pero que no generen los mismos impactos negativos. En especial, sería deseable que los nuevos productos tengan propiedades mecánicas similares al PP y que además sean fácilmente degradables.

Ahora bien, la fotocatalisis con TiO_2 ha mostrado ser una tecnología efectiva para el tratamiento en fase acuosa, gaseosa y sólida de sustancias peligrosas y difícilmente biodegradables [25,27–29]. La fotocatalisis es un proceso avanzado de oxidación que se ha reconocido ampliamente como una alternativa viable a los tratamientos convencionales de descontaminación de carácter biológico, químico y físico. Esto se debe a que es un proceso no selectivo, atóxico, relativamente de bajo costo y con el que, en muchos casos, se puede lograr la eliminación completa de los contaminantes [30].

Actualmente, el número de fotocatalizadores disponibles es elevado y se pueden clasificar en catalizadores basados en semiconductores, materiales compuestos, óxidos complejos, polioxometalatos y compuestos orgánicos u organometálicos complejos como porfirina, ftalocianina, metaloporfirinas y metaloftalocianinas [30].

Se han reportado estudios de degradación fotocatalítica de plásticos en estado sólido con TiO_2 [12,13,25,26]. Sin embargo, dada la naturaleza química de las poliolefinas y el TiO_2 , la aglomeración del semiconductor dentro de la red polimérica puede impedir que el proceso de degradación sea efectivo. Esto se debe a que disminuye el área interfacial entre el polímero a degradar y el TiO_2 , así como también, acelera el proceso de blanqueamiento, el cual disminuye la penetración de luz dentro de material [12,13].

Recientemente, se ha mostrado que el uso de residuos carbonosos obtenidos mediante pirólisis, como por ejemplo el biochar, en conjunto con dióxido de titanio, es ventajoso para las aplicaciones fotocatalíticas [54–58]. De manera general se puede mencionar que los biochars son subproductos ricos en carbono sólido que se originan a partir de la pirólisis o gasificación de la biomasa, en presencia de concentraciones de oxígeno nulas o significativamente menores a las requeridas para la combustión completa [59,60]. Actualmente estos productos son de gran interés debido a las notables bondades que presentan para los ámbitos agrícola, energético y medioambiental. Se pueden obtener de una variedad de materias primas tales como madera, cáscaras de nueces, aserrines, lodos de aguas

residuales, pasto sin digerir de la industria bovina, heces de pollos, virutas de madera, residuos plásticos, conos de pinos, paja [61–63], entre otros.

En la actualidad, existe un creciente interés en el uso de biochar como soporte de TiO_2 para aplicaciones fotocatalíticas. Al ser un material rico en carbón (un material con alta conductividad eléctrica), puede capturar o almacenar los electrones fotogenerados en la capa de conducción del TiO_2 , con lo cual la eficiencia en el proceso fotocatalítico se mejora.

Una fuente biomásica empleada con frecuencia para la obtención de biochars se encuentra en los residuos de cocos ([73–77]. Teniendo en cuenta la alta producción -en condiciones regulares- a nivel mundial y en las regiones del Pacífico y del Caribe colombiano del fruto del cocotero (*cocos nucifera*) y, a su vez, considerando que los cuercos o cáscara de coco representan una extensa fuente de residuos biológicos porque generalmente se desechan después de extraer la pulpa [81]; la fabricación de biochar a partir de residuos de cuercos de coco es una alternativa altamente interesante.

En la literatura científica y en la de patentes no se reportan antecedentes que divulguen procesos para la degradación de PP, ni de ningún otro plástico por medio de fotocatálisis que empleen char con TiO_2 para la eliminación de contaminantes en estado sólido.

En este contexto, la presente invención aporta la producción de películas de polipropileno fotodegradables a partir de la combinación de TiO_2 y biochars obtenidos a partir de residuos de cuercos de coco, configurando una solución amigable con el medio ambiente que, además de permitir el aprovechamiento de residuos biomásicos, presentaría un ahorro energético y económico en comparación con otros procesos convencionales de tratamiento de residuos plásticos que requieren transformaciones químicas o mecánicas.

OBJETO DE LA INVENCION.

En un primer objeto, la presente invención revela un método de fabricación de películas fotodegradables de polipropileno que incorporan un material catalítico basado en el acople por impregnación entre TiO_2 y biochars.

En la modalidad preferida de la invención, los biochars son obtenidos mediante la pirolisis de cáscaras de coco.

En un objeto adicional, la presente invención divulga la película fotodegradable obtenida, donde las relaciones másicas de TiO_2 /biochar presentan valores entre 0.05 y 2 y donde el material compuesto TiO_2 /biochar se incorpora en el polipropileno en una concentración entre 0.5 y 5% en peso.

Los objetos anteriormente descritos, al igual que los objetos adicionales a que hubiere lugar, serán expuestos al detalle y con la suficiencia necesaria en el capítulo descriptivo que se divulga a continuación, el cual constituirá el fundamento del capítulo reivindicatorio.

5

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS.

FIGURA 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de algunas muestras de biochar producido en la pirólisis.

10 FIGURA 2. Evolución de la degradación (pérdida de masa) de las películas plásticas.

FIGURA 3. Gráfica de la prueba de resistencia a la tracción de las películas. *El tipo de película corresponde a la nomenclatura presentada en el diseño experimental (ver Tabla 1).

15 FIGURA 4. Gráfica de la prueba de elongación en la ruptura de las películas. *El tipo de película corresponde a la nomenclatura presentada en el diseño experimental (ver Tabla 1).

FIGURA 5. Vista fotográfica de ejemplos de películas plásticas obtenidas por el método de la presente invención: a) Películas a base de polipropileno virgen; b) Películas de polipropileno con TiO₂ P-25; c) Películas de polipropileno con el
20 material acoplado TiO₂/biochar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención surge como respuesta a la necesidad de proveer soluciones, ambientalmente amigables, para la para la eliminación de películas plásticas de polipropileno PP.
25

La descripción de la realización de la presente invención no pretende limitar su alcance, sino servir como un ejemplo particular de la misma. Se espera que una persona versada en la materia comprenda que las modalidades equivalentes no se apartan del espíritu y alcance de la presente invención en su forma más amplia.

30 En un primer objeto, la presente invención revela un proceso de obtención de un material catalítico de TiO₂ modificado con biochars derivados de cuescos de coco para la fotodegradación en estado sólido de películas plásticas de PP.

Dentro del contexto de la presente invención, el término “cuescos” debe entenderse como el endocarpio o la capa dura que se encuentra adyacente a la pulpa (núcleo

blanco) del coco. (El exocarpio es la capa dura y delgada que se encuentra en la parte más externa del fruto. Seguidamente se encuentra el mesocarpio, el cual es la capa más gruesa y está compuesta principalmente por un material fibroso).

El proceso comprende las etapas de obtención de biochar a partir de residuos biológicos (cáscaras de coco), por medio de reacciones de pirólisis, ligeramente oxidantes y una etapa de síntesis de las películas de polipropileno, empleando un catalizador (TiO_2) junto con los materiales carbonosos biológicos obtenidos.

En la evaluación de la degradación (bajo el efecto de la radiación UV artificial) de las películas, se consideran factores como: la temperatura y el porcentaje de agente oxidante en la reacción de pirólisis de la biomasa; la relación TiO_2 /biochar en el proceso de impregnación y la temperatura de calcinación empleada en el acople de las partículas de TiO_2 con el biochar.

La presente invención optimiza, simultáneamente, la fotodegradación con TiO_2 de las películas plásticas en conjunto con las propiedades mecánicas, obteniendo un nuevo material, amigable con el medio ambiente, para la elaboración de productos a partir de PP.

El proceso inicia con la obtención del biochar, para lo cual, se selecciona el material (cuescos de coco) con un tamaño de partícula menor a $250\ \mu\text{m}$.

El material se somete a pirólisis, la cual, se llevó a cabo en un sistema de seis reactores en paralelo de lecho fijo. En esta etapa se lleva a cabo la deshidratación y desvolatilización controlada del material, con el consecuente aumento porcentual del carbono fijo.

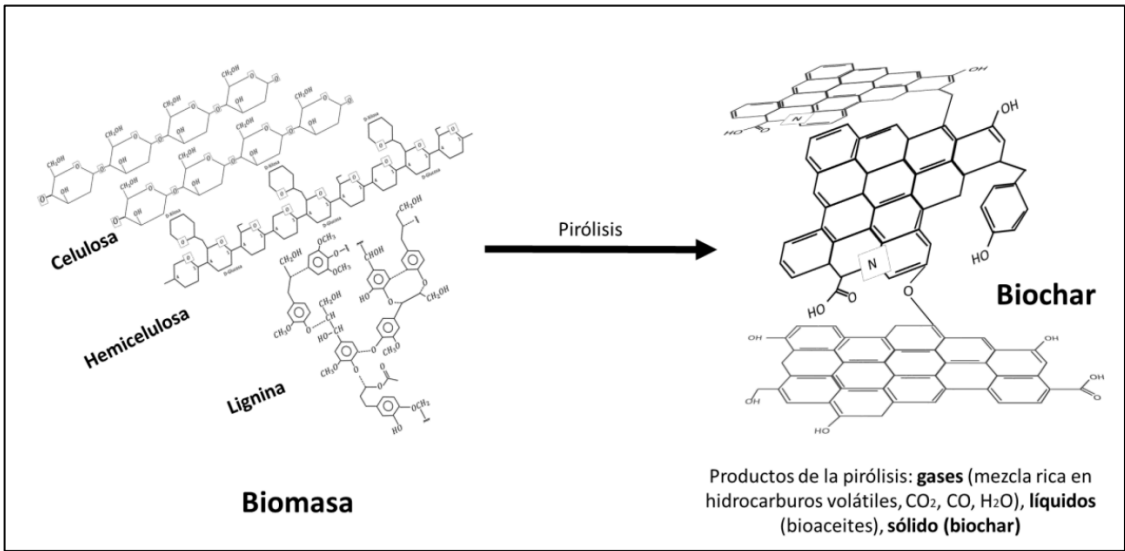
La entrada y salida de gases a los reactores se dio por medio de una tubería de acero inoxidable. En esta configuración, el material precursor (cuescos de coco con tamaño de partícula reducido) se sostiene dentro de los reactores por medio de mallas de acero inoxidable, las cuales, a su vez, permiten el flujo de la mezcla de gases (N_2 y O_2) a través del lecho de cuescos triturados.

Cada uno de los 6 reactores se alimentó con 25 g de cuescos de coco con granulometría $< 250\ \mu\text{m}$. En los ensayos experimentales para la obtención de biochar se variaron dos factores: la temperatura en la reacción de carbonización, y el porcentaje en volumen (%v/v) de oxígeno en la mezcla de gases (N_2 y O_2) entrante.

Los valores de temperatura se seleccionaron teniendo como referencia la temperatura de máxima velocidad de desvolatilización para diversos tipos de cuescos de coco ($T_{\text{máx}} \text{ aprox.} = 350\ ^\circ\text{C}$ [103–109]), de la siguiente manera: el nivel de temperatura inferior fue $T_{\text{máx}} - 0.2\ T_{\text{máx}}$; mientras que el valor de temperatura superior se tomó como $T_{\text{máx}} + 0.2\ T_{\text{máx}}$. Por otra parte, los niveles extremos de

porcentaje de oxígeno en el diseño experimental fueron 0 y 5%. Estos valores corresponden, respectivamente, al nivel mínimo para una reacción de pirólisis (0% de O₂) y un valor tal que no afectara notoriamente el rendimiento en la reacción de pirólisis (5% de O₂). Se exploró el efecto del porcentaje de oxígeno en el diseño experimental con la intención de evaluar la incidencia en la capacidad hidrófila del material [110,111], la cual puede mejorar la interacción con las partículas de TiO₂ y la humedad, así como en la generación de los radicales hidroxilos mediante la vía fotocatalítica.

A continuación, se presente un esquema de la reacción de pirólisis de la biomasa en el que se muestra un ejemplo de los paquetes de anillos aromáticos que conforman el biochar, que es el producto sólido de la reacción. Dentro de los productos de la pirólisis también aparecen sustancias gaseosas (hidrocarburos volátiles, CO₂, CO, H₂O) y líquidas (alquitrán, bioaceites):



El flujo total de gases de entrada (N₂ y O₂) se fijó en 4210 ml/min, mientras que la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min.

El porcentaje de rendimiento de producción de los biochars respecto a la masa de entrada de cuescos de coco se calculó con la siguiente fórmula:

$$\% \text{Rendimiento de producción} = \frac{\text{masa de biochar}}{\text{masa de entrada de cuesco de coco}} \times 100 \tag{1}$$

En una modadlidad particular de la invención el fotocatalizador empleado es un forma comercial del TiO₂, P-25, en forma de polvo fino de color blanco, con una composición aproximada de 80% de anatasa y 20% de rutilo; el diámetro promedio de las partículas primarias es de 21 nm, con un área superficial específica de 50 m² g⁻¹ y una densidad de aproximadamente 4 g cm⁻³.

El procedimiento de acople de las partículas de TiO₂ con el biochar comprende las etapas que se describen a continuación, exponiendo condiciones técnicas

particulares, más no limitativas, a efectos de su posible realización por parte de un experto medio en la materia:

- Se realiza la sonicación por 20 minutos de la cantidad adecuada de TiO_2 en presencia de solvente, preferiblemente, agua bidestilada, empleando una razón de 5 mg de TiO_2 por cada ml de H_2O ;
- Luego, a esta suspensión de TiO_2 , se añade la cantidad apropiada de biochar junto con agua bidestilada para obtener una concentración total de 5 mg de sólido por cada ml de H_2O ;
- La mezcla resultante se agita mecánicamente de manera continua durante 4 horas por medio de un agitador horizontal, operado a 115 RPM;
- A continuación, para la separación de la fase sólida (TiO_2 /biochar) de la fase líquida (agua bidestilada), se realiza la centrifugación de la suspensión, a una velocidad de 10000 RPM durante 20 minutos;
- Luego, se realiza una decantación para eliminar el sobrenadante de los viales de centrifugación;
- El material sólido húmedo se somete a una etapa de secado. En este procedimiento particular se secó en una estufa de laboratorio a 80°C durante la noche);
- Obtener material TiO_2 /biochar (aproximadamente, 2g);
- Posteriormente, se continúa con el proceso de calcinación, en el que 0.6 g de TiO_2 /biochar se calientan en un horno tubular, en presencia de una atmósfera inerte (con N_2) durante 30 min. Para alcanzar la temperatura correspondiente de calcinación, se empleó una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y;
- Luego de finalizar el calentamiento, el material es extraído del horno y colocado en un desecador durante una hora para luego ser guardado de herméticamente en viales plásticos.

Acople del compuesto biochar/ TiO_2 con polipropileno.

- Para la fabricación de las películas se empleó un copolímero de polipropileno comercial de alto impacto, en forma de pellets.

El acople entre el material TiO_2 /biochar obtenido en la etapa de impregnación y el polipropileno se hizo por medio de una extrusora LME 120. El procedimiento de obtención del TiO_2 /biochar-PP extruido comprende las etapas que se describen a continuación, exponiendo condiciones técnicas particulares, más no limitativas, a efectos de su posible realización por parte de un experto medio en la materia:

Se mezcla el material TiO_2 /biochar obtenido en la etapa de impregnación con PP; donde las relaciones másicas (o de peso) de TiO_2 /biochar en el proceso de

impregnación (su acople) presentan valores entre 0.05 y 2, (preferiblemente, entre 0,1 y 1,5); de manera que el porcentaje másico de esta carga (material compuesto TiO₂/biochar) se incorpora en el plástico PP en una concentración entre 0.5 y 5% en peso, (preferiblemente entre 1% y 2%).

- 5 La mezcla de PP con TiO₂/biochar se introduce a la tolva de alimentación de la extrusora, para obtener el material extruido de manera continua.

Luego de terminar el proceso de mezclado, el material resultante se prensó en caliente para formar películas de, aproximadamente, 0.1 mm de espesor. Para ello, se empleó una prensa Carver, aplicando una fuerza de 5000 lb-f y una temperatura
10 de 175°C en ambas placas. El calentamiento se hizo durante 1 minuto con 700 mg de material extruido y posteriormente, se dejó enfriar en aire por 30 segundos.

En otra modalidad de realización, luego de terminar el proceso de mezclado por extrusión, el material resultante, en forma de pellets, se somete a una etapa adicional de extrusión en una extrusora de película soplada.

- 15 Como consecuencia del desarrollo de las anteriores etapas, se obtienen películas plásticas de polipropileno fotodegradables.

Los ensayos de fotodegradación se llevaron a cabo en un cuarto oscuro empleando como fuente de radiación dos lámparas ultravioleta (luz negra) de 15 W con pico de emisión de 368 nm y valor máximo de irradiancia (para ese valor de longitud de
20 onda) de 1.75×10^{-5} W/cm² nm, las cuales se ubicaron a una altura de, aproximadamente, 7 cm sobre las películas. El experimento de fotodegradación tuvo una duración de 25 días, durante los cuales, de manera regular, se medía el cambio en la masa de las películas.

La degradación de las películas se evaluó directamente, midiendo la pérdida de
25 masa mediante el uso de una balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg. Para ello, se empleó la ec. (2):

$$\% \text{ degr} = 100 * \frac{m_0 - m_f}{m_0} \quad (2)$$

En donde % degr simboliza el porcentaje de degradación de la película, m_0 es su masa inicial y m_f es la masa de la película después del proceso de fotodegradación.

- 30 Por otra parte, la oxidación de las películas se midió de manera indirecta, mediante la detección de los grupos carbonilos por análisis de espectrometría infrarroja con transformada de Fourier. Se calculó el índice de carbonilos con la ec. (3). Este índice se define como el cociente entre el área de la banda de absorción del carbonilo, A_c (comprendida entre 1700 y 1800 cm⁻¹), y el área de una banda de referencia, A_R , la
35 cual no sufre cambios durante el proceso de envejecimiento. En este caso, como

referencia se seleccionó la banda de C-H, con pico alrededor 2720 cm^{-1} , cuya área se estimó entre 2700 y 2750 cm^{-1}

$$\text{Índice de Carbonilos} = \frac{A_C}{A_R} \quad (3)$$

Adicionalmente, con los datos de espectroscopía infrarroja también se determinó el
 5 índice de hidroxilos, el cual es el cociente entre el área de la banda de absorción de los grupos hidroxilos, A_{OH} (comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1}), y el área de la banda de referencia, A_R , la cual se describió en el párrafo anterior. Este índice también se ha empleado en la evaluación de la extensión de la fotooxidación de poliolefinas y se puede definir matemáticamente como:

$$\text{Índice de Hidroxilos} = \frac{A_{OH}}{A_R} \quad (4)$$

10

Por otra parte, se realizaron ensayos de tracción para determinar ciertas propiedades mecánicas de las películas tales como la resistencia a la tracción (esfuerzo máximo de tracción que puede resistir el material) y elongación de ruptura (elongación que presenta el material en el momento de la ruptura), determinando la
 15 curva de esfuerzo-deformación del material. Con estas mediciones se pueden comparar el desempeño mecánico de las películas fabricadas con PP puro y PP modificado (con TiO_2 y biochar). Para realizar estas mediciones, las películas fueron previamente cortadas con un molde estándar, en el que la longitud y ancho son respectivamente 25 y 3 mm . Las propiedades mecánicas se evaluaron en una
 20 máquina de ensayos universales, en la que la velocidad de la cruceta de desplazamiento fue 10 mm/min .

Se tomaron 3 muestras de cada tipo de película para realizar los ensayos, de manera que para los análisis de los resultados se reporta el valor promedio.

En todas las combinaciones de PP- TiO_2 /biochar se utilizó una concentración de 1%
 25 de carga (TiO_2 /biochar), la cual está dentro de los rangos sugeridos para el uso de cargas en materiales compuestos que emplean TiO_2 P25 [13].

En la Tabla 1 se muestra el diseño experimental híbrido central (416B con un punto central) que se siguió para realizar los ensayos. Los valores en la tabla se encuentran bajo la codificación estándar. Por su parte, en la Tabla 2 se presenta el
 30 diseño experimental con las unidades reales para cada nivel. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para verificar la idoneidad del modelo, junto con la significancia de los factores principales y sus interacciones. La exactitud y aplicabilidad del modelo propuesto a través de la metodología de la superficie de

respuesta, se evaluó a través del valor F estadístico y el coeficiente de determinación (R_2).

De igual manera, se realizaron blancos de fotodegradación de las películas vírgenes de PP (en ausencia de TiO_2 /biochar), así como también se evaluó el efecto del TiO_2 solo en la degradación de PP. Estos blancos se muestran sombreados en las tablas mencionadas anteriormente (experimentos 18-21). Además, se realizaron dos réplicas para evaluar la repetibilidad de los resultados.

Exp.	T	Ox	Ti/Bc	Tcal
1	0	0	0	1.7317
2	0	0	0	-0.2692
3	-1	-1	-1	0.6045
4	1	-1	-1	0.6045
5	-1	1	-1	0.6045
6	1	1	-1	0.6045
7	-1	-1	1	0.6045
8	1	-1	1	0.6045
9	-1	1	1	0.6045
10	1	1	1	0.6045
11	1.5177	0	0	-1.0498
12	-1.5177	0	0	-1.0498
13	0	1.5177	0	-1.0498
14	0	-1.5177	0	-1.0498
15	0	0	1.5177	-1.0498
16	0	0	-1.5177	-1.0498
17	0	0	0	0
18	PP virgen			
19	PP- TiO_2 -0.1%			
20	PP- TiO_2 -0.5%			
21	PP- TiO_2 -1.0%			

Tabla 1. Diseño de experimentos para la producción de las películas empleando unidades codificadas. T: temperatura de pirólisis, Ox: %v/v de O_2 entrante en la reacción de pirólisis, Ti/Bc: relación de TiO_2 y biochar en el proceso de impregnación, Tcal: temperatura de calcinación de los materiales.

Adicionalmente, se planteó la realización de la optimización simultánea de la fotodegradación y las propiedades mecánicas iniciales (resistencia a la tracción y elongación en la ruptura) de las películas aplicando el concepto de función de deseabilidad.

Esto se realizó con el fin de encontrar los valores de los factores experimentales que proporcionaran los mayores valores de degradación del polímero y así contribuir con la reducción en la contaminación ambiental; así como encontrar los mayores valores de las propiedades mecánicas iniciales para que las posibles aplicaciones comerciales –y cotidianas- de las películas sean lo menor posible afectadas.

Exp.	TPi, °C	Ox, %	Ti/Bc	TCal, °C
1	350	2.50	0.80	800
2	350	2.50	0.80	246
3	304	0.85	0.34	488
4	396	0.85	0.34	488
5	304	4.15	0.34	488
6	396	4.15	0.34	488
7	304	0.85	1.26	488
8	396	0.85	1.26	488
9	304	4.15	1.26	488
10	396	4.15	1.26	488
11	420	2.50	0.80	30
12	280	2.50	0.80	30
13	350	5.00	0.80	30
14	350	0.00	0.80	30
15	350	2.50	1.50	30
16	350	2.50	0.10	30
17	350	2.50	0.80	321
18	PP virgen			
19	PP-TiO ₂ -0.1%			
20	PP-TiO ₂ -0.5%			
21	PP-TiO ₂ -1.0%			

Tabla 2. Diseño de experimentos para la producción de las películas con unidades reales. T: temperatura de pirólisis (°C), Ox: %v/v de O₂ entrante en la reacción de pirólisis, Ti/Bc: relación de TiO₂ y biochar en el proceso de impregnación, Tcal: temperatura de calcinación de los materiales (°C).

En la Tabla 3 se muestra el área superficial de las muestras de TiO₂/biochar estimadas de acuerdo con la metodología BET. El mayor valor de área superficial en la Tabla 3 (171.2462 m2/g) corresponde al material obtenido a una a una temperatura y porcentaje de oxígeno en la pirólisis de 350 °C y 2.5%, respectivamente, con una relación de impregnación TiO2/biochar de 0.8 y una temperatura de calcinación de 800°C.

Tipo de muestra	Área superficial, m ² /g
B-T 304, 0.85, 1.26, 488	75.60
B-T 350, 2.5, 0.8, 321	40.56
B-T 350, 2.5, 0.8, 800	171.25
B-T 350, 2.5, 1.5, 30	41.73
B-T 396, 4.14, 1.26, 488	145.83

Tabla 3. Área superficial de las muestras de Biochar/TiO2 de acuerdo con la metodología BET.

En la Figura 1 se muestran las imágenes de microscopía electrónica de barrido de algunas muestras de biochar/TiO₂. Por medio de esta técnica, se puede verificar que efectivamente las partículas de TiO₂ fueron inmovilizadas en la superficie del biochar y se puede verificar también su dispersión en el medio.

Se presentan a continuación cuatro modalidades de realización con sus respectivas condiciones técnicas:

- El biochar fue obtenido a 350°C y 2.5% de O₂ en la pirólisis; la relación de TiO₂/Biochar fue de 0.8 en la impregnación y la calcinación se llevó a cabo a 800°C.
- El biochar fue obtenido a 304°C y 0.85 % de O₂ en la pirólisis; la relación de TiO₂/Biochar fue de 1.26 en la impregnación y la calcinación se llevó a cabo a 488°C.
- El biochar fue obtenido a 396°C y 4.15 % de O₂ en la pirólisis; la relación de TiO₂/Biochar fue de 1.26 en la impregnación y la calcinación se llevó a cabo a 488°C.
- El biochar fue obtenido a 350°C y 2.5 % de O₂ en la pirólisis; la relación de TiO₂/Biochar fue de 1.5 en la impregnación y no hubo calcinación.

La degradación de las películas, evaluada como la pérdida de masa respecto a la masa inicial de acuerdo con la ecuación (2), se presenta en la Tabla 4.

*Tipo de película	TPi, °C	Ox, %	Ti/Bc	TCal, °C	Degradación (%)
1	350	2.5	0.8	800	1.7
2	350	2.5	0.8	246	6.9
3	304	0.85	0.34	488	1.3
4	396	0.85	0.34	488	1.3
5	304	4.15	0.34	488	1.5
6	396	4.15	0.34	488	1.8
7	304	0.85	1.26	488	7.4
8	396	0.85	1.26	488	5.2
9	304	4.15	1.26	488	7.7
10	396	4.15	1.26	488	6.1
11	420	2.5	0.8	30	4.4
12	280	2.5	0.8	30	7.9
13	350	5	0.8	30	6.5
14	350	0	0.8	30	5.9
15	350	2.5	1.5	30	8.7
16	350	2.5	0.1	30	0.2
17	350	2.5	0.8	321	5.3
18 (PP-virgen**)	-	-	-	-	0
19 (PP-TiO ₂ - 0.1%)	-	-	-	-	1.0
20 (PP-TiO ₂ - 0.5%)	-	-	-	-	5.4
21 (PP-TiO ₂ - 1%)	-	-	-	-	16.5

Tabla 4. Porcentaje de degradación de las películas plásticas. Tiempo de exposición 25 días con radiación con longitud de onda pico de 368 nm.

*El tipo de película hace referencia a las películas que fueron producidas con los materiales correspondientes al diseño experimental mostrado en la Tabla 1.

**PP-virgen, PP-TiO₂ (0.1, 0.5 y 1%) corresponden a las películas obtenidas con polipropileno virgen y polipropileno extruido con 0.1, 0.5 y 1% de TiO₂, respectivamente.

En la Tabla 4 se presentan los valores de fotodegradación de tres tipos de películas: película virgen de PP, películas fabricadas con TiO_2 y películas fabricadas con TiO_2 /biochar.

Los resultados de Tabla 4 indican que la presencia de las partículas de TiO_2 y de TiO_2 /biochar provocan la pérdida de masa de las películas poliméricas durante el proceso de fotoexposición; mientras que la fotoexposición de las películas de PP virgen (sin presencia de TiO_2 o TiO_2 /biochar) tiene un efecto despreciable en la pérdida de masa de las mismas.

De manera preliminar, en la Tabla 4 se puede apreciar que el porcentaje de degradación de las películas que contienen sólo PP y TiO_2 aumenta con el contenido de TiO_2 , alcanzándose una degradación máxima de 16.5% con la formulación PP- TiO_2 - 1% (polipropileno extruido con 1% p/p de TiO_2).

La degradación de las películas de PP con 0.5% de TiO_2 fue ~5 veces mayor en comparación con las películas con una concentración de 0.1% de TiO_2 ; a su vez, la degradación de las películas con 1% de TiO_2 fue ~16 veces mayor que la obtenida con 0.1% de TiO_2 y 3 veces mayor que la obtenida con 0.5 % de TiO_2 . Esto se debe a que a concentraciones mayores del fotocatalizador, existe un mayor número de sitios activos promotores de la generación de especies oxidantes que promueven la degradación del polímero.

En cuanto al uso del material TiO_2 /biochar se muestra que los valores más altos de degradación se obtuvieron en los tipos de película # 2, 7, 9, 12 y 15, con valores de degradación comprendidos entre 6.9 y 8.7%. Vale la pena resaltar que con el tipo de película #15 (obtenida con biochar sintetizado a 350°C y con 2.5 % v/v en la reacción de pirólisis, con relación de TiO_2 /biochar de 1.5 en el proceso de impregnación y sin calcinación) se obtuvo un porcentaje de degradación de 8.7%, el cual es equivalente a más de la mitad del valor de degradación máximo alcanzado en los ensayos (16.5%).

En la Figura 2 se presenta gráficamente la evolución de la degradación de varios tipos de películas durante el tiempo de exposición. En dicha figura se alcanza a apreciar la notable diferencia entre la degradación obtenida en las películas tipo 21 y 15 (que corresponden respectivamente a las fabricadas con TiO_2 y TiO_2 /biochar de acuerdo con las condiciones mostradas en la Tabla 1, en comparación con las películas tipo 18, que son las de PP virgen.

Ahora bien, con el fin de comprobar que la inserción de las partículas de TiO_2 y de TiO_2 /biochar en la matriz polimérica aumentó la fotodegradación de las películas, se hizo seguimiento a la evolución de los grupos carbonilos en las mismas.

Por otra parte, en las películas también se evidencia un aumento en las señales de grupos OH comprendidas entre 3050 y 3570 cm^{-1} a medida que transcurre el tiempo

en el proceso de degradación. Estas señales aparecen debido a la formación de compuestos del tipo hidroperóxido y alcohol durante el proceso de fotooxidación [25,124] y, además, debido a la humedad presente en las películas gracias a su capacidad hidrófila. La señal se detecta con mayor intensidad para el composito PP-TiO₂, dada la elevada capacidad hidrófila de TiO₂, en conjunto con la gran actividad fotocatalítica que genera los productos de oxidación mencionados anteriormente.

En la Tabla 5 se reportan los índices de hidroxilos. En conjunto con el índice de carbonilos, el índice de hidroxilo también se ha empleado para evaluar la extensión de la fotodegradación de poliolefinas [124].

La Tabla 5 reporta los resultados obtenidos al día 25 del proceso de fotodegradación:

Tipo de película	Índice de Carbonilos	Índice de hidroxilos
PP-virgen	0.8	0.0
PP-TiO ₂ /Biochar (#15)	11.4	10.5
PP-TiO ₂ (#21)	7.5	18.1

Tabla 5. Índice de carbonilos e hidroxilos de las películas foto-oxidadas (día 25).

Como era de esperarse, los índices de carbonilos e hidroxilos de las películas de PP virgen luego de finalizar el proceso de fotoexposición fueron bajos (0.8 y 0.0, respectivamente), especialmente considerando la duración del proceso de degradación (25 días). Este hallazgo es consistente con lo reportado en la literatura para la degradación fotooxidativa de polipropileno [13,47,124].

Ahora bien, los altos índices de carbonilo e hidroxilos para las muestras con TiO₂ y TiO₂/Biochar muestran que la incorporación de estos materiales en la matriz polimérica acelera su proceso de degradación.

El aumento en la relación de TiO₂/biochar aumenta la proporción de TiO₂ en las películas de polipropileno, lo cual aumenta la proporción en que se generan las especies oxidativas responsables de la degradación del polímero.

Adicionalmente, entre mayor proporción de partículas de TiO₂ en las películas (por una mayor relación TiO₂/Biochar en el proceso de impregnación discutido en este trabajo) se tendrían mayor número de centros con carácter altamente hidrófilo que beneficiarían el proceso de fotocatálisis.

Los resultados de los experimentos realizados con el diseño experimental central híbrido fueron empleados en la obtención de un modelo matemático para la predicción de la degradación de las películas a través de la metodología de superficie de respuesta con Statgraphics 18. Los factores considerados fueron los mismos presentados en la Tabla 1 (Temperatura de pirólisis, % de oxígeno en la pirólisis, relación de TiO2/Biochar en la impregnación y temperatura de calcinación). El modelo matemático de la degradación de las películas se presenta a continuación en la ec. (8), en la cual:

$$T_{pyrol}, \%O_2, \frac{Ti}{B} \text{ y } T_{cal}$$

Representan la temperatura de pirólisis, el porcentaje de oxígeno en la pirólisis, la relación de TiO2/Biochar y la temperatura de calcinación, respectivamente.

% Degradación

$$\begin{aligned} &= -2.43058 + 0.0166968 * T_{pyrol} - 0.354914 * \%O_2 + 20.5445 \\ &* \frac{Ti}{B} - 0.00899001 * T_{cal} - 0.0000386296 * T_{pyrol}^2 \\ &+ 0.00148221 * T_{pyrol} * \%O_2 - 0.0242202 * T_{pyrol} * \frac{Ti}{B} \\ &+ 0.0000338191 * T_{pyrol} * T_{cal} - 0.022261 * \%O_2^2 + 0.0823452 \\ &* \%O_2 * \frac{Ti}{B} + 0.0000522694 * \%O_2 * T_{cal} - 3.85568 * (\frac{Ti}{B})^2 \\ &- 0.0010934 * \frac{Ti}{B} * T_{cal} - 0.00000983988 * T_{cal}^2 \end{aligned} \tag{8}$$

En la Tabla 6 se presenta la combinación de los niveles de los factores del diseño experimental que maximizan la degradación de las películas de PP modificadas con TiO2/Biochar. En la tabla se presenta que con una temperatura de pirólisis baja (280°C), un porcentaje de oxígeno alto (~4.1%), con una relación de TiO2/Biochar en la impregnación alta y con temperaturas bajas de calcinación (30°C) o ausencia de calcinación, se podría obtener un valor máximo de degradación (11.5264%) de las películas plásticas de PP- TiO2/Biochar, con las condiciones exploradas. En este punto, resulta pertinente resaltar que las condiciones de maximización de la degradación se obtienen con las condiciones energéticas más bajas en los procesos térmicos empleados (bajas temperaturas de pirólisis y calcinación).

Factor	Nivel bajo	Nivel alto	Valor para el óptimo
Temperatura de pirólisis	280.0 °C	420.0°C	280.0°C
Porcentaje de oxígeno en la pirólisis	0.00%	5.00%	4.09%
Relación de TiO ₂ /Biochar	0.1	1.5	1.5
Temperatura de calcinación	30.0 °C	800.0°C	~30.00 °C

Tabla 6. Combinación de los niveles de los factores del diseño experimental para maximizar la degradación de las películas de PP/TiO₂-Biochar. (Valor óptimo de degradación: 11.53%).

En las Figuras 3 y 4 se muestran los valores promedio de la resistencia a la tracción y elongación a la ruptura de las películas antes de ser expuestas al proceso de fotodegradación. Como se nota en dichas figuras, la incorporación de las partículas de TiO₂ (0.1, 0.5 y 1% p/p) y de TiO₂/Biochar (1% p/p) en la matriz polimérica causó una disminución en las propiedades mecánicas de los materiales en comparación con el PP virgen.

Para el caso de la resistencia a la tracción, se tuvo una reducción entre el ~30% y ~70% de las propiedades mecánicas con la incorporación de partículas de TiO₂/Biochar al 1% p/p; mientras que para el caso de la incorporación de las partículas de TiO₂ a 1% p/p (Tipo 21), se obtuvo la menor reducción de la resistencia a la tracción (~20%). Por otra parte, para el caso de la elongación en la ruptura, para la incorporación de partículas de TiO₂/Biochar se evidenció una reducción comprendida entre ~ 20% y ~ 80% respecto al material PP-virgen, mientras que para el caso del TiO₂ al 1% p/p la reducción fue de ~ 30%.

Desde el punto de vista ambiental y comercial, la optimización simultánea de la fotodegradación de las películas en conjunto con sus propiedades mecánicas es más favorable que la optimización individual de cada uno de estos aspectos. En este sentido, será más pertinente un tipo de película de PP-TiO₂/Biochar en el cual se maximice tanto la fotodegradación como su resistencia a la tracción y elongación a la ruptura en el inicio de su vida útil. La maximización en la fotodegradación contribuirá a la reducción de los impactos ambientales al suelo y al agua que se generan con el uso de los polímeros convencionales de la industria petroquímica; mientras que la maximización en las propiedades mecánicas iniciales permitirá que se disminuyan los traumatismos en las aplicaciones comerciales de las películas por la sustitución del polímero convencional por uno fotodegradable.

En conclusión, la aplicación de fotocátalisis con TiO₂ acoplado con biochars derivados de cuescos de coco y con radiación ultravioleta artificial aceleró notablemente la degradación en fase sólida de películas plásticas de polipropileno

en comparación con las películas vírgenes. Aunque la degradación de las películas de PP-TiO₂ (1% p/p) fue mayor que la observada en las películas de PP-TiO₂/Biochar, los valores de pérdida de masa e índice de carbonilos de las películas de PP-TiO₂/Biochar son mayores que los reportados en películas de PP con otros semiconductores.

A su vez, los valores de las propiedades mecánicas del PP-TiO₂/Biochar indican que este material puede ser útil para la fabricación de productos plásticos de interés comercial, teniendo en cuenta, especialmente, el impacto positivo que tendría su capacidad inherente de fotodegradación, al igual que la posible destrucción de otros contaminantes a medida que transcurre la fotodegradación. Además, configura una ventaja ambiental el hecho de poder aprovechar de residuos sólidos como los cuescos de coco.

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Referencias.

- 5 1. N.N. Phuong, A. Zalouk-Vergnoux, L. Poirier, A. Kamari, A. Châtel, C. Mouneyrac, et al., Is there any consistency between the microplastics found in the field and those used in laboratory experiments?, *Environ. Pollut.* 211 (2016) 111–123. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.035.
- [2] D. Jubinville, E. Esmizadeh, S. Saikrishnan, C. Tzoganakis, T. Mekonnen, A comprehensive review on global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications, *Sustain. Mater. Technol.* 25 (2020) e00188. doi:10.1016/j.susmat.2020.e00188.
- 10 [3] Z. Fu, J. Wang, Current practices and future perspectives of microplastic pollution in freshwater ecosystems in China, *Sci. Total Environ.* 691 (2019) 697–712. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.167.
- [4] R. Thompson, C. Moore, F. vom Saal, S. Swan, Plastics, the environment and human health: current consensus and future trends, *Philosophical Trans. R. Soc. B.* 364 (2009) 2153–2166.
- 15 [5] O.O. Fadare, E.D. Okoffo, Covid-19 face masks: A potential source of microplastic fibers in the environment, *Sci. Total Environ.* 737 (2020) 140279. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140279.
- [6] Acoplásticos, Plásticos en Colombia 2019-2020, Bogotá, 2019.
https://www.acoplásticos.org/boletines/2019/pec_2019_2020/pec20.pdf.
- [7] R. Smith, *Biodegradable polymers for industrial applications*, Taylor & Francis, 2005.
- 20 [8] E.M. Foundation, *The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics*, 2016.
- [9] A. Tullo, The cost of plastic packaging, *Chem. Eng. News.* 94 (2016) 32–37.
- [10] L. Betancur, Sin plástico, el mar es el mejor destino, *El Tiempo.* (2016). <http://app.eltiempo.com/estilo-de-vida/ciencia/sin-plastico-el-mar-es-el-mejor-destino/16611302>.
- 25 [12] W. Liang, Y. Luo, S. Song, X. Dong, X. Yu, High photocatalytic degradation activity of polyethylene containing polyacrylamide grafted TiO₂, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1754–1761. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.05.027.
- [13] X.L. García-Montelongo, A. Martínez-De La Cruz, S. Vázquez-Rodríguez, L.M. Torres-Martínez, Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films, *Mater. Res. Bull.* 51 (2014) 56–62. doi:10.1016/j.materresbull.2013.11.040.
- 30 [16] T. Richardson, E. Lokensgard, *Industria del plástico*, Paraninfo, 2003.
- [17] C. Harper, *Handbook of Plastics Technologies: The Complete Guide to Properties and Performance*, McGraw-Hill Education, 2010.
- [18] C.A. Harper, *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites*, McGraw-Hill, 2002.
- 35 25. S.S. Ali, I.A. Qazi, M. Arshad, Z. Khan, T.C. Voice, C.T. Mehmood, Photocatalytic degradation of low density polyethylene (LDPE) films using titania nanotubes, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 5 (2016) 44–53. doi:10.1016/j.enmm.2016.01.001.
- [27] J. Colina-Márquez, F. Machuca-Martínez, G. Puma, Modeling the Photocatalytic Mineralization in Water of Commercial Formulation of Estrogens 17-β Estradiol (E2) and Norelgestrol Acetate in Contraceptive Pills in a Solar Powered Compound Parabolic Collector, *Molecules.* 20 (2015) 13354–13373. doi:10.3390/molecules200713354.
- 40 [29] R. Fagan, D.E. McCormack, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 2–14. doi:10.1016/j.mssp.2015.07.052.
- 45 30. U. Gaya, *Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids*, 2014. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- 47 K.A. Bustos-Torres, S. Vazquez-Rodriguez, A.M. de la Cruz, S. Sepulveda-Guzman, R. Benavides, R. Lopez-Gonzalez, et al., Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropylene/ZnO composites, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 68 (2017) 217–225. doi:10.1016/j.mssp.2017.06.023.

54 M. Antonopoulou, P. Karagianni, A. Giannakas, V. Makrigianni, E. Mouzourakis, Y. Deligiannakis, et al., Photocatalytic degradation of phenol by char/N-TiO₂ and char/N-F-TiO₂ composite photocatalysts, *Catal. Today*. 280 (2017) 114–121. doi:10.1016/j.cattod.2016.03.054.

- 5 [58] J.C. Colmenares, R.S. Varma, P. Lisowski, Sustainable hybrid photocatalysts: titania 180 immobilized on carbon materials derived from renewable and biodegradable resources, *Green Chem.* 18 (2016) 5736–5750. doi:10.1039/C6GC02477G.
- [59] D. Mohan, A. Sarswat, Y.S. Ok, C.U. Pittman, Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 191–202. doi:10.1016/j.biortech.2014.01.120.
- 10 [60] M.V. Pinna, S. Baronti, F. Miglietta, A. Pusino, Photooxidation of foramsulfuron: Effects of char substances, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 326 (2016) 16–20. doi:10.1016/j.jphotochem.2016.04.014.
73. U. Kamran, S.J. Park, MnO₂-decorated biochar composites of coconut shell and rice husk: An efficient lithium ions adsorption-desorption performance in aqueous media, *Chemosphere*. 260 (2020) 127500. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127500.
- 15 77. R. Muralikrishnan, D.C. Jodhi, Biodecolorization of Reactive Dyes Using Biochar Derived from Coconut Shell: Batch, Isotherm, Kinetic and Desorption Studies, *Chem. Sel.* 5 (2020) 7734–7742.
110. M. Dehbani, M. Rahimi, Ash removal from bitumen using ultrasonic falling film contactor, *Fuel Process. Technol.* 173 (2018) 30–39. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.01.010.
- 20 111. J. Wang, Y. He, Z. Peng, X. Ling, S. Wang, Estimation of hydrophilicity of coals by using the quantum chemistry calculation, *Int. J. Miner. Process.* 167 (2017) 9–15. doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.07.015.
124. K. Rajakumar, V. Sarasvathy, A. Thamarai Chelvan, R. Chitra, C.T. Vijayakumar, Natural weathering studies of polypropylene, *J. Polym. Environ.* 17 (2009) 191–202. doi:10.1007/s10924-009-0138-7.

25

30

35

40

5

10

15

20

25

