

TRATAMIENTO BIOLÓGICO-ULTRASÓNICO NUEVA ALTERNATIVA EN LA DEGRADACIÓN DE POLIPROPILENO

Omar A. Hernández-Aguirre, Rosa María Gómez-Espinosa*

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Facultad de Química, km 14.5 Carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano-Toluca, Estado de México, C.P. 50200. Correo electrónico: rosamarigo@gmail.com

Recibido: Septiembre de 2016; Aceptado: Diciembre de 2017

RESUMEN

El polipropileno es un material ampliamente utilizado por su gran variedad de aplicaciones y facilidad de manejo, su uso indiscriminado ha generado un grave problema ambiental, debido a su acumulación y largos periodos de degradación, aproximadamente 100 años. Este problema nos ha llevado a interesarnos en investigar nuevas alternativas de degradación. En el presente trabajo de investigación se combinaron dos métodos de degradación, uno biológico (*Phanerochaete chrysosporium*) y otro físico (ultrasónico) con el fin de abatir el tiempo de degradación. El polipropileno se inoculó con *Phanerochaete chrysosporium* y se sonó en baño ultrasónico a 43 kHz, variando el tiempo de degradación. El polipropileno se caracterizó después del tratamiento por FTIR-ATR, observando la presencia de grupos carbonilo y vinilo, promovidos por la escisión- β de la cadena principal de polipropileno. La MEB mostró la morfología antes y después del proceso de degradación, observándose la formación de una biocapa en la superficie de la membrana y rompimiento de fibras posterior a las 100 horas de reacción. El ángulo de contacto y pruebas mecánicas corroboran la presencia de los grupos polares en la superficie del polipropileno, observando disminución de la hidrofobia, y de la resistencia a la tracción favoreciendo su degradación.

Palabras clave: Polipropileno, degradación, biodegradación, *Phanerochaete chrysosporium*, ultrasonido

ABSTRACT

Polypropylene is a material widely used for its large variety of applications and easy to use, their indiscriminate use has generated a serious environmental problem, due to their accumulation and the long periods, approximately 100 years. We are interested to investigate a new alternative of degradation. This research involves two methods of degradation, one of them is biological (*Phanerochaete chrysosporium*) and the other is physical (ultrasound) in order to reduce the degradation time. The Polypropylene was inoculate with *Phanerochaete chrysosporium*, and sonicated using an ultrasonic bath to 43 kHz by several degradation time. The polypropylene was characterize by FTIR-ATR, observing the presence of carbonyl and vinyl groups, promoted by β -cleavage of the backbone of polypropylene. SEM showed the morphology before and after degradation process, the formation of biofilm on the membrane surface and subsequent breaking of fibers at 100 hours reaction was observe. The contact angle and mechanical tests confirm the presence of polar groups on the polypropylene surface, the hydrophobicity and the tensile strength decreased favoring its degradation.

Keywords: Polypropylene, degradation, biodegradation, *Phanerochaete chrysosporium*, ultrasound

INTRODUCCIÓN

Los polímeros han sido considerados como la más grande revolución en el área científico-tecnológica, debido a su gran estabilidad, durabilidad y practicidad [1]. Sus propiedades físicas y químicas (alta resistencia y estabilidad) han provocado su acumulación en el medio ambiente a un ritmo de millones de toneladas por año, generando un grave problema de contaminación ambiental [2-4]. El polipropileno (PP) es uno de los polímeros más utilizados y más difíciles de degradar, debido a que presenta una estructura química estable que le brinda una mayor resistencia a la degradación, requiriendo aproximadamente 100 años [5]. Debido a lo anterior, resulta muy importante investigar nuevas alternativas de degradación de este material. Diversos microorganismos han sido estudiados [5], los hongos basidiomicetos de podredumbre blanca han

demostrado tener gran eficiencia en la degradación de un amplio espectro de contaminantes entre los que se incluyen materiales de grandes cadenas poliméricas, ya que son capaces de degradar la lignina hasta CO₂, mediante la secreción de una gran variedad de enzimas oxidativas hidrolíticas extracelulares tales como; manganeso peroxidasa (MnP), lignino peroxidasa (LiP), lacasas, etc. [5, 6]. Sin embargo, la biodegradabilidad del polímero no solo depende del microorganismo involucrado, existen una gran variedad de variables que afectan el proceso de degradación entre las que se encuentran las condiciones de oxigenación, pH, agitación, temperatura etc. [7,8]. Estas condiciones permiten a los hongos llevar a cabo el proceso de degradación por dos mecanismos principales: un proceso abiótico, que ocurre a través de la degradación por mecanismos físicos como temperatura, fuerzas mecánicas o mecanismos químicos; y otro proceso biótico, que involucra la degradación debido al consumo del polímero por parte del microorganismo [5,7,9]. De la variedad de hongos ligninolíticos, el *Phanerochaete chrysosporium* se ha tomado como modelo en este tipo de procesos de degradación, debido a sus bajos requerimientos de nutrientes, su amplio rango de temperatura y a que produce principalmente enzimas de MnP y LiP que son enzimas altamente oxidativas [5].

Con el fin de favorecer el proceso de degradación abiótica se han investigado diversas fuentes de energía para incrementar la degradación, siendo una alternativa sostenible y efectiva la radiación ultrasónica [10], haciendo uso de la cavitación en el medio, la cual provoca ruptura en los enlaces químicos de la muestra a tratar. Las ondas sonoras generadas en la radiación ultrasónica no interactúan directamente con el material, sino que actúan sobre el disolvente que causa el crecimiento y el rápido colapso de microburbujas resultantes en gradiente de cizallamiento elevado. Se ha demostrado que esta fuerza de cizallamiento es similar a la fuerza requerida para romper enlaces químicos en polímeros [11, 12]. Otra característica única de la degradación ultrasónica es el hecho de que es un proceso no aleatorio que produce la fragmentación en el punto medio de la cadena [13]. Aunado a lo anterior, estudios recientes han demostrado que el ultrasonido de baja intensidad puede aumentar la actividad enzimática, promueven el crecimiento celular mediante la mejora de la transferencia de masa y estimulación de las actividades fisiológicas de las células [14] mejorando la eficiencia del tratamiento biológico. Desde el punto de vista ambiental este aumento en la actividad de la enzima es importante debido a que podría mejorar el proceso de degradación oxidativa, producida por los hongos ligninolíticos [15]. La degradación oxidativa es el principal mecanismo de degradación de polietileno y polipropileno [16] mediante enzimas oxidativas que incluyen peroxidasa, monooxigenasa, manganeso peroxidasa y oxidasa deshidrogenasa las cuales son responsables de la oxidación de los grupos etilénicos. Estas enzimas extracelulares o intracelulares convierten el polímero en estructuras monoméricas que pueden entrar en la célula

microbiana y luego ser utilizados como fuente de energía. La lignina peroxidasa y manganeso peroxidasa del hongo *Phanerochaete chrysosporium* son reportados como capaces de degradar polímeros como el polietileno de alto peso molecular [17, 18]. Es por ello, que en este estudio se combinaron dos métodos para evaluar la degradación de la membrana de polipropileno, uno biológico (inoculando con el hongo *Phanerochaete chrysosporium*) y otro ultrasónico (radiación ultrasónica).

PARTE EXPERIMENTAL

La membrana de polipropileno fue proporcionada por la empresa 3M con tamaño de poro de 0,45 y 114 μm de espesor y una porosidad de 84,6%. El hongo *Phanerochaete chrysosporium*, fue acondicionado en medio PDA para asegurar su crecimiento; se incubó durante un periodo de 7 días a una temperatura de 28°C en completa oscuridad. Medio líquido *Kirk* con la siguiente composición en g/L: glucosa, 20; NH_4Cl , 0,75; NaH_2PO_4 , 1,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5; ZnSO_4 , 0,05; CuSO_4 , 0,02; CaCl_2 , 0,1; FeSO_4 , 0,1.

Las membranas fueron sumergidas en 5 mL de medio *Kirk* y se esterilizaron para evitar la contaminación del medio de cultivo. Posteriormente, fueron inoculadas con 500 μL de pre-inóculo del hongo y se sometieron a incubación por un periodo de 7 días a una temperatura de 32°C en completa oscuridad. Una vez culminado el periodo de incubación la mezcla fue sometida a la degradación en un baño ultrasónico *Branson* modelo 1510 a una frecuencia de 43 kHz, manteniendo una temperatura máxima de 40 °C, cuidando que el hongo se mantenga activado durante todo el tratamiento. Se realizó una evaluación a 12, 24 y 100 horas de tratamiento, pasado estos periodos de tiempo, las membranas fueron lavadas con etanol, se secaron a vacío hasta llegar a peso constante y fueron caracterizadas.

Caracterización del polímero. Los espectros de FTIR-ATR se obtuvieron usando un equipo marca *Bruker* modelo *SENSOR27* con ATR modelo *Platinum Bruker*. Los patrones de difracción de rayos X, fueron obtenidos en un equipo *Bruker D8 Advance*, $\text{Cu-K}\alpha$ to 1,5404 Å a 2θ 5–60° a 30 kV y 20 mA. La microscopia electrónica de barrido (MEB) y la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS) se realizó en un equipo *JEOL JSM-6510LV*. El análisis elemental se realizó en un equipo *Elementar Vario Micro*. Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron en un equipo *Kruss* modelo *DSA 100*. Las propiedades mecánicas fueron determinadas en un equipo *DMA-Q800 TA Instruments*.

Las pruebas de equilibrio de absorción de agua en las membranas se llevó a cabo utilizando agua desionizada, a diferentes periodos de tiempo, el exceso de agua en la superficie se removió con

papel filtro, se pesó y se determinó el porcentaje de hinchamiento mediante la ecuación:

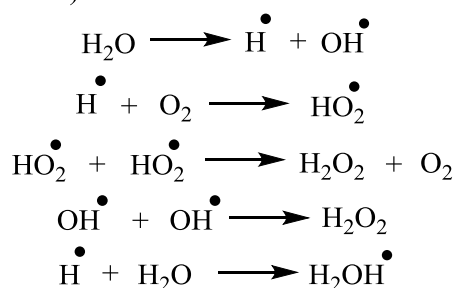
$$\text{Hinchamiento} = \frac{(W_s - W_i)}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

dónde W_s es el peso de la membrana hinchada y W_i el peso inicial de la membrana seca.

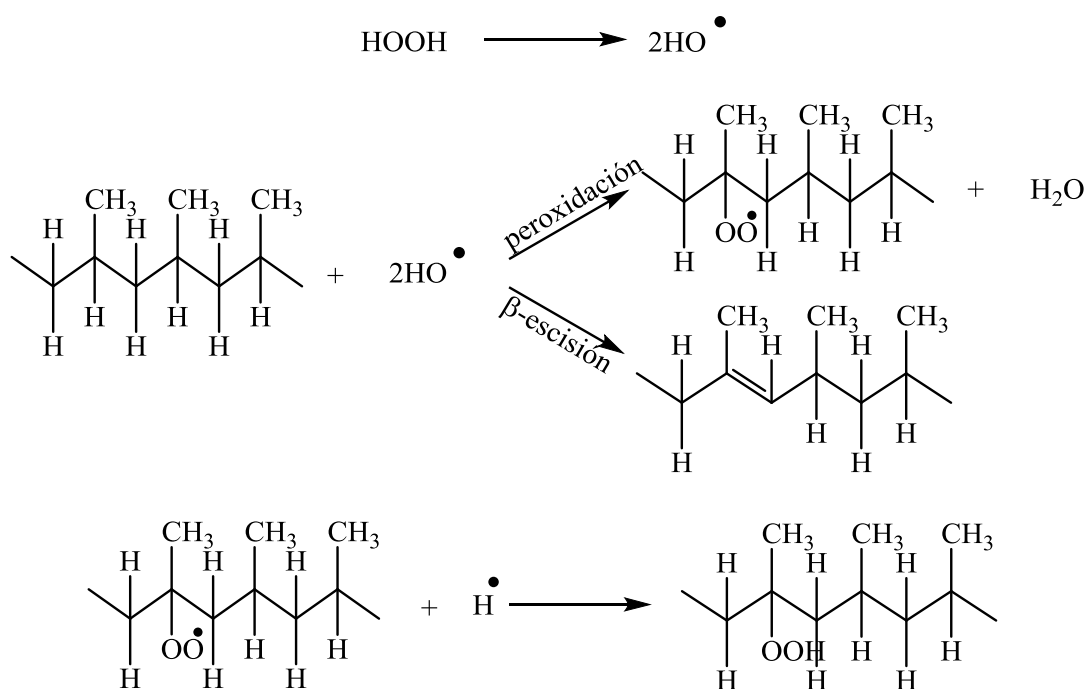
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Proceso de degradación del polipropileno. La degradación del polipropileno es un proceso de peroxidación inducido por la cavitación de la energía ultrasónica y la capacidad oxidativa de las enzimas producidas por el hongo *Phanerochaete Chrysosporium* (Esquema 1).

a) Sonólisis (formación de ROS)



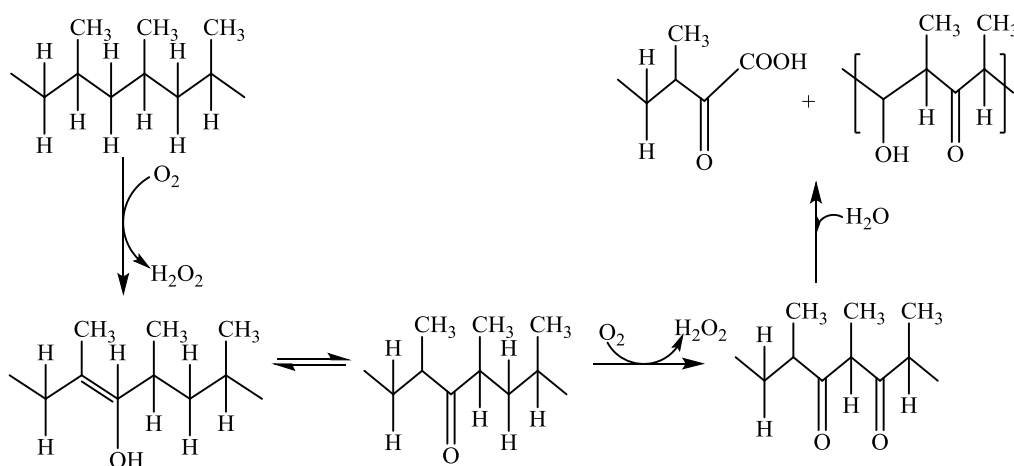
b) Reacción de radicales en polipropileno



Esquema 1. Propuesta de mecanismo de generación de radicales y grupos carbonilo en la superficie del polipropileno por el proceso ultrasónico (Proceso abiótico).

El proceso ultrasónico ocasiona la cavitación, que puede producir condiciones extremas de temperatura y presión, esto da origen a la emisión de luz (sonoluminiscencia, SL) y conversiones químicas, que se generan dentro de la burbuja del gas y en los alrededores del líquido [19, 20]. Estos niveles de energía generados pueden llevar a la ruptura homolítica de los enlaces oxígeno-hidrógeno, propios del agua. La sonólisis del agua genera la formación de especies reactivas de oxígeno, como los radicales hidroxilos (OH) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂) [20, 21].

Las especies de oxígeno reactivas favorecen la degradación del polipropileno debido a su alta reactividad y a su alta selectividad para llevar a cabo la abstracción del hidrógeno del carbono terciario [22], aunque también se sugiere una reacción de recombinación dependiendo de las condiciones del proceso [23,24]. La escisión-β depende del tipo de peróxido, siendo los peróxidos de origen biológico los que favorecen esta reacción [23]. Se sugiere que el peróxido de hidrógeno y radicales hidroxilo producidos en la sonólisis sean utilizados por el *Phanerochaete Chrysosporium* para su actividad enzimática, debido a que se sabe que los hongos de pudrición blanca muestran una fuerte capacidad de despolimerización. En el esquema 2, el carbono terciario de la cadena principal del polipropileno se rompe por la acción de una deshidrogenasa o una oxidasa, para posteriormente ser atacada por una hidrolasa o aldolasa, formando grupos carbonilo e hidroxilo.



Esquema 2. Propuesta de mecanismo de oxidación enzimática (Proceso biótico).

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR-ATR). El análisis de FTIR-ATR mostro las bandas características de absorción correspondientes a las uniones C-H, de los grupos -CH₂-, -CH₃, ν_{as} 2.965–2.915cm⁻¹; ν_s 2.865–2.840cm⁻¹; δ_{as} 1.470–1.465cm⁻¹ y δ_s 1.376 cm⁻¹. En la Figura 1 se muestran los espectros de IR de las membranas inoculadas con el hongo *Phanerochaete chrysosporium* después del tratamiento ultrasónico durante 12 horas (PPBUD12 h), 24 horas (PPBUD24 h) y 100 horas (PPBUD100 h); observando la presencia de grupos hidroxilo

(3.335 cm^{-1}) y carbonilo (1.645 cm^{-1}), producto de la oxidación y de la escisión- β de la cadena del polímero. Además se observó una banda ancha entre $1.300\text{--}1.000\text{ cm}^{-1}$ la cual pertenece a la vibración de estiramiento del grupo C-O y la flexión del grupo OH, corroborando la oxidación [25–29].

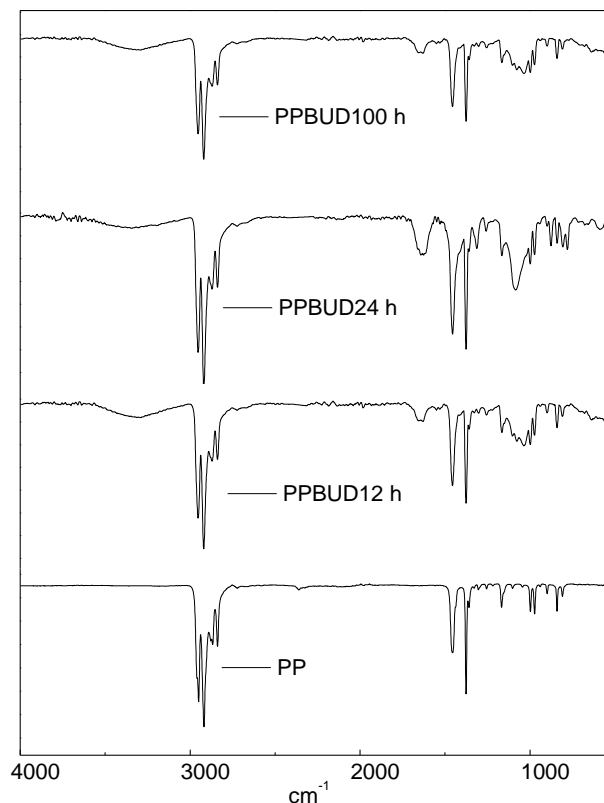


Figura 1. Espectros de infrarrojos de membranas de PP con respecto al tiempo de tratamiento combinado.

El proceso de oxo-degradación generado por el ultrasonido y las enzimas producidas por el hongo, ocasionan el incremento en la presencia de grupos carbonilo (1.645 cm^{-1}) sobre la superficie del PP durante las primeras 24 horas (PPBUD24 h), este proceso de oxidación, a este tiempo de tratamiento combinado se lleva a cabo por el rompimiento de la cadena principal del PP produciendo los grupos oxigenados, los cuales incrementan la biodegradabilidad del PP. Posteriormente, la intensidad de la banda del carbonilo disminuye (PPBUD100 h), debido al crecimiento del microorganismo en la superficie del PP y la metabolización de dichos grupos oxigenados por el hongo (factor biótico) a través del mecanismo tipo *Norrish I* [30]. Un comportamiento similar fue reportado por *Arkathar* donde se observa una disminución de la intensidad de la banda de los grupos carbonilo en la degradación de polietileno, después de 150 días de tratamiento [25, 30, 31]. Combinar los procesos ultrasónico y biológico, resulta una alternativa

novedosas y de bajo costo, para la degradación de poliolefinas no degradables, debido a que tanto el ultrasonido como los hongos ligninolíticos son de fácil manejo.

Medición del ángulo de contacto. La medición del ángulo de contacto mostró una disminución de la hidrofobia en el polipropileno, esto se atribuye a los grupos polares generados por los procesos de oxidación que ocurren en la superficie de la membrana, formando una biopelícula debido a la metabolización biótica de los grupos polares formados [30, 31], esto indica que el proceso de degradación del polipropileno es un efecto sinérgico entre las enzimas oxidativas producidas por el hongo y la cavitación producida por el ultrasonido, aunque no se deben descartar las interacciones a través de puentes de hidrogeno o dipolo-dipolo [32].

A las primeras 12 horas el ángulo disminuye 30° , reportando un valor de $108,6^\circ$, pero a las 24 horas de tratamiento, el ángulo disminuye considerablemente mostrando un valor de $70,4^\circ$, incrementando la hidrofobia a 100 horas (Tabla 1, Figura 2). Este comportamiento coincide con lo observado en el análisis infrarrojo, confirmando el proceso abiótico de generación de grupos oxidados en la superficie del PP, que posteriormente al ser metabolizados por el hongo disminuyen su concentración. Siendo estos pasos indispensables para la biodegradación de contaminantes recalcitrantes como son las poliolefinas.

Tabla 1. Angulo de contacto membranas de PP y tratadas.

<i>Membrana</i>	<i>Ángulo de contacto</i>
PP	$130,8 \pm 0,9$
PPBUD 12 h	$108,6 \pm 4,8$
PPBUD 24 h	$70,4 \pm 3,1$
PPBUD 100 h	$120,3 \pm 0,1$

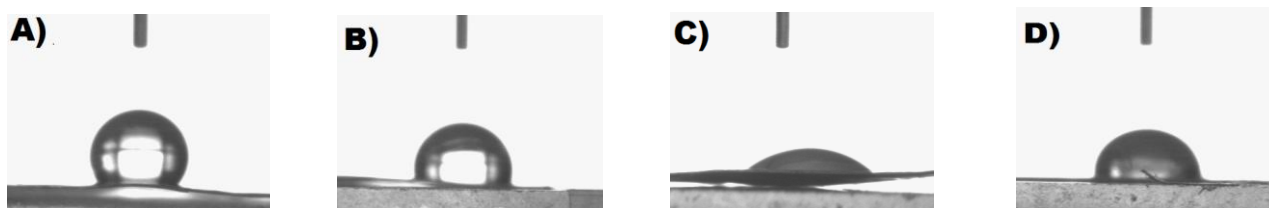


Figura 2. Imágenes de ángulo de contacto A) PP, B) PP-BUD 12 horas, C) PP-BUD 24 horas, y D) PP-BUD 100 horas.

Microscopía electrónica de barrido. El análisis de la morfología y composición de las membranas reveló cambios significativos después del tratamiento combinado. A las 12 h de tratamiento se observó la formación de una capa delgada (biopelícula) en la superficie de la membrana de polipropileno, relacionada con el proceso de oxidación abiótico que provoca el injerto de especies carbonilo, generadas por la oxidación de la membrana de polipropileno. La membrana PPBUD24 h mostró el rompimiento de fibras sobre la superficie de la membrana provocando la generación de grietas que favorecen la colonización microbiana y por lo tanto la biodegradación del polímero. Así mismo, se observó el incremento en el ancho de la biopelícula formada en la superficie de la membrana, que indica que la formación de especies metabolizables por los hongos continúa a pesar del consumo de las mismas por parte del hongo, dando lugar a un proceso sinérgico entre la producción de especies oxigenadas metabolizables (Ultrasonido + Enzimas) y la metabolización por parte del microorganismo. En PPBUD100 h la micrografía mostró la formación de cavidades en la superficie de la membrana, debido a la acción de los hongos que metabolizan en la membrana de polipropileno y las fuerzas mecanoquímicas implicadas en el uso de ultrasonido [23] que rompen las cadenas del polímero (Figura 3). Este proceso de oxidación y formación de grietas en la superficie de la membrana de polipropileno juega un papel importante en el transporte de las enzimas debido a que la difusión de las enzimas en la superficie de la membrana de PP incrementa, la agitación constante provocada por el ultrasonido favorece la velocidad de degradación del polipropileno.

Variación de la cristalinidad en términos de análisis de DRX. El polipropileno mostró un patrón de difracción $2\theta = 14,0^\circ, 17,0^\circ, 18,5^\circ, 21,0^\circ, \text{ y } 21,7^\circ$ (Figura 4A) similar al reportado por Ren y col. (2016) $2\theta = 14,0, 16,9, 18,6, 21,0, \text{ y } 22,0^\circ$ [33]. En cambio las membranas tratadas presentaron diferencias en la región de $36^\circ < 2\theta < 42^\circ$, la cual aumenta su intensidad con el tiempo de sonicación, estas señales se atribuyen al proceso de cristalización secundaria de las cadenas segmentadas que se enredan, debido principalmente al injerto de grupos carbonilo derivados del proceso de oxidación en la superficie de la membrana de polipropileno y a la fragmentación de la cadena polimérica, Figura 4 [34,35]. Sin embargo, este proceso de cristalización secundaria (quimi-cristalización) se ve alterado por la presencia de los grupos carbonilo que permiten la cristalización secundaria en una región diferente a la inicial. Es por ello, que la quimi-cristalización se lleva a cabo en la fase amorfa del polipropileno [36–38]. El análisis de DRX corroboró lo observado por FTIR-ATR después de 100 horas de tratamiento, lo cual confirma que efectivamente está involucrado un mecanismo tipo *Norrish I* en el proceso de degradación (Figura 4B).

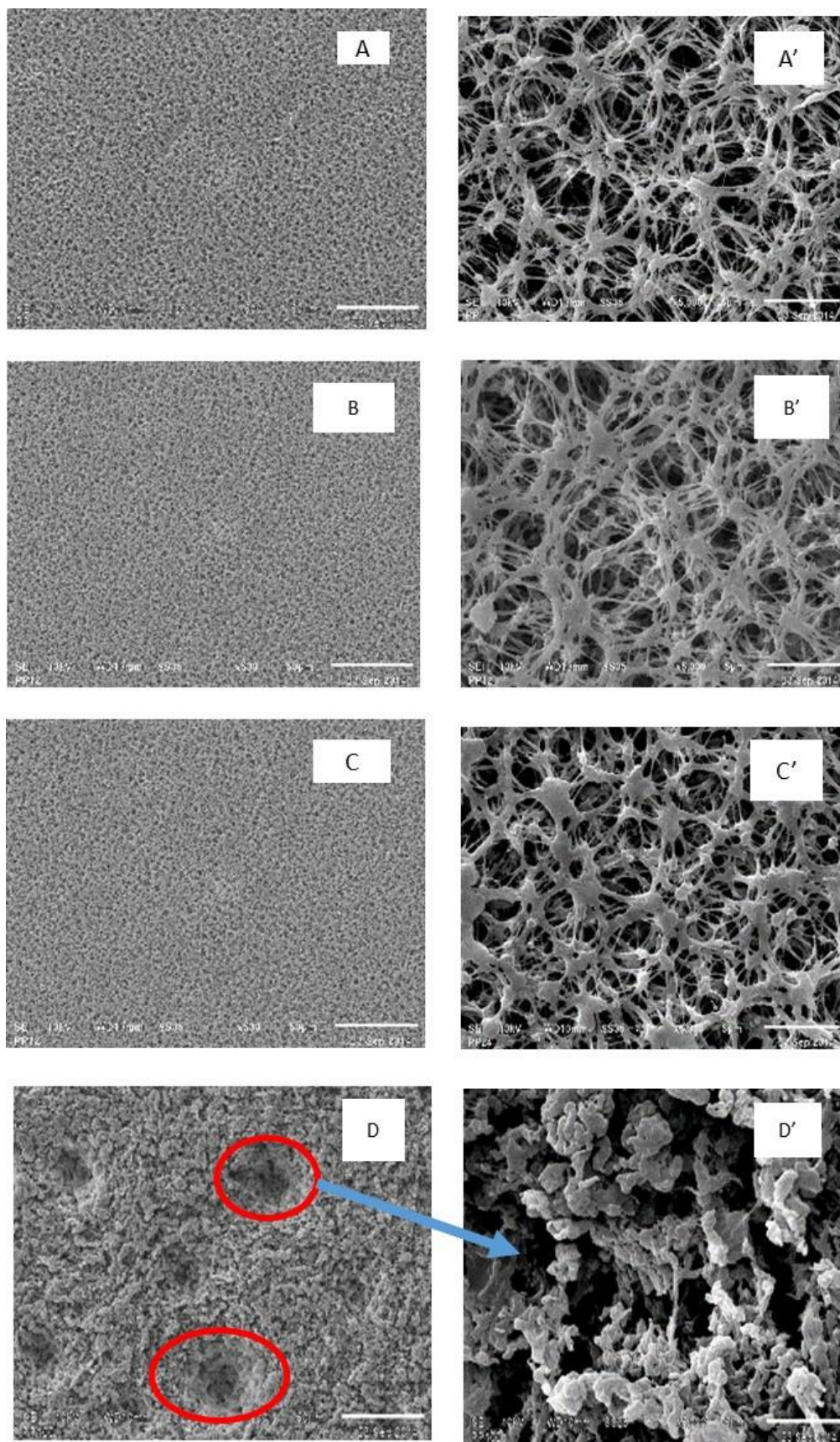


Figura 3. Microscopías de A) PP 500X, A') PP 10.000X, B) PP-BUD 12h 500X, B') PP-BUD 12h 10.000X, C) PP-BUD 24h 500X, C') PP-BUD 24h 10.000X, D) PP-BUD 100h 500X, D') PP-BUD 100h 10.000X.

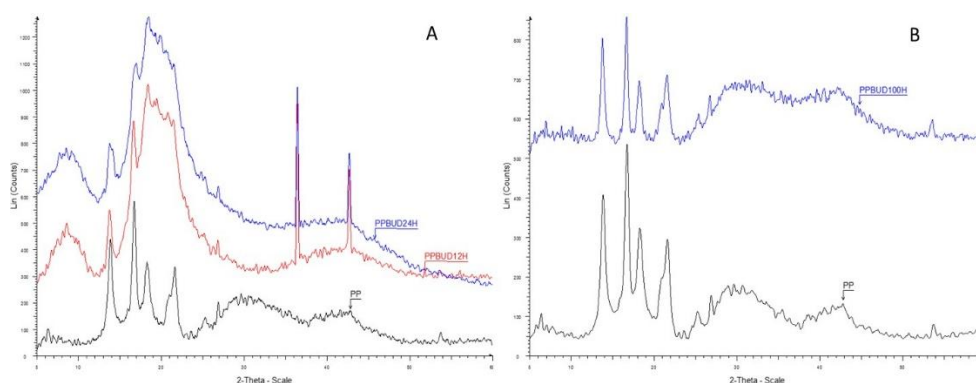


Figura 4. Difractogramas de membrana de PP y membranas de PP tratadas

Evaluación de las propiedades mecánicas. La Figura 5 muestra la disminución en la resistencia a la tracción de las membranas degradadas con respecto al tiempo de irradiación, esta propiedad se correlaciona con la cristalinidad. Por lo tanto, la disminución en el porcentaje de elongación y la resistencia a la tracción puede ser debido a la reorganización de la fase amorfa en los cristales que tienden a estar en tensión para romper con menos fuerza [39].

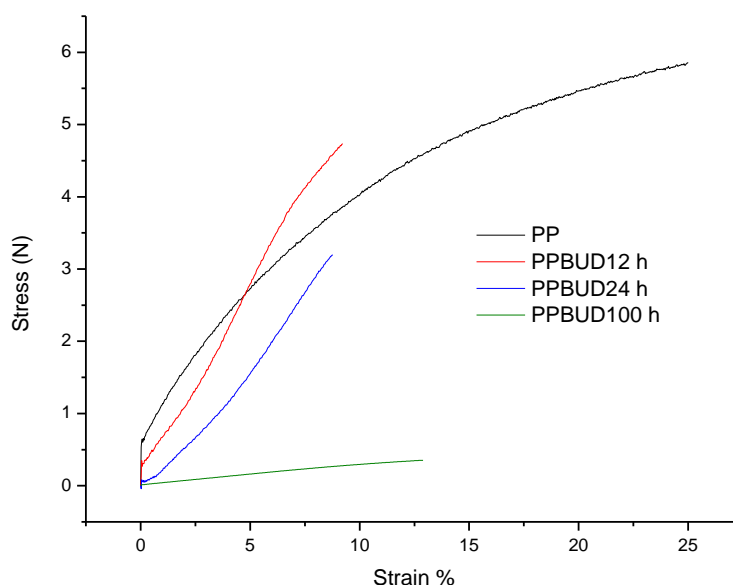


Figura 5. Pruebas mecánicas membrana de PP y membranas de PP tratadas.

CONCLUSIONES

Combinar los procesos ultrasónico y biológico, resulto una alternativa novedosa, de bajo costo y fácil manejo para la degradación de polipropileno.

Se observaron tasas más altas de oxidación en el polipropileno en las primeras 24 horas, debido al efecto mecano-químico inducido por la radiación ultrasónica, además de favorecer la formación de radicales libres por el rompimiento de las moléculas del agua y de la cadena

polimérica favoreciendo la permeabilidad de la membrana celular del hongo lo que permite la liberación de enzimas oxidantes. Posterior a estas 24 horas se observó una reducción en la tasa de oxidación debido a la degradación biótica del polipropileno, ya que el ultrasonido además de favorecer la formación de radicales ayuda a la rápida metabolización de los nutrientes aprovechando al polipropileno como nutriente.

Agradecimientos. Omar A. Hernández Aguirre agradece el apoyo al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para cursar los estudios de doctorado en el Posgrado de Ciencias Químicas de la UAEM, incluido en el padrón de Postgrados de Excelencia. Agradecemos al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. A la empresa 3M por proporcionar la membrana de polipropileno. A María Citlalit Martínez Soto, Uvaldo Hernández Balderas y M. en C. Alejandra Nuñez Pineda por los análisis de caracterización, al ININ por la microscopía. A la Dra. Guillermina Burillo Amezcua por su apoyo en los análisis de ángulo de contacto. A la SIyEA de UAEMex proyecto 3719/2014 y al CONACyT proyecto 220392 por el apoyo financiero otorgado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Mandal DK, H. Bhunia, PK Bajpai, CV Chaudhari, KA Dubey, L Varshney, *Radiation-induced grafting of acrylic acid onto polypropylene film and its biodegradability*. Radiation Physics and Chemistry, **123**, 37(2016)
- [2] Miyazaki, K., T. Arai, K. Shibata, M. Terano, and H. Nakatani, *Study on biodegradation mechanism of novel oxo-biodegradable polypropylenes in an aqueous medium*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(11): p. 2177-2184.
- [3] Contat-Rodrigo, L., *Thermal characterization of the oxo-degradation of polypropylene containing a pro-oxidant/pro-degradant additive*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(11): p. 2117-2124.
- [4] Ammal, A., S. Bateman, K. Dean, E. Petinakis, P. Sangwan, S. Wong, Q. Yuan, L. Yu, C. Patrick, and K.H. Leong, *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*. Progress in Polymer Science, 2011. **36**(8): p. 1015-1049.
- [5] Butnaru, E., R.N. Darie-Niță, T. Zaharescu, T. Balaș, C. Tănase, G. Hitruc, F. Doroftei, and C. Vasile, *Gamma irradiation assisted fungal degradation of the polypropylene/biomass composites*. Radiation Physics and Chemistry, 2016. **125**: p. 134-144.
- [6] Sánchez, C., *Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi*. Biotechnology Advances, 2009. **27**(2): p. 185-194.
- [7] Montagna, L., A.L. Catto, M.M. Forte, and R.M. Santana, *Biodegradation of PP films modified with organic pro-degradant: natural ageing and biodegradation in soil in respirometric test*. Polyolefins Journal, 2016. **3**(1): p. 59-68.
- [8] Cappitelli, F. and C. Sorlini, *Microorganisms Attack Synthetic Polymers in Items Representing Our Cultural Heritage*. Applied and Environmental Microbiology, 2008. **74**(3): p. 564-569.
- [9] Imel, A., T. Malmgren, M. Dadmun, S. Gido, and J. Mays, *In vivo oxidative degradation of polypropylene pelvic mesh*. Biomaterials, 2015. **73**: p. 131-41.
- [10] Mason, T.J., *Advances in Sonochemistry*. 1999: Elsevier Science.
- [11] Chakraborty, J., J. Sarkar, R. Kumar, and G. Madras, *Ultrasonic degradation of polybutadiene and isotactic polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 2004. **85**(1): p. 555-558.
- [12] Peacocke AR, NJ Pritchard, *The ultrasonic degradation of biological macromolecules under conditions of stable cavitation. II. Degradation of deoxyribonucleic acid*. Biopolymers, **6**(4), 605(1968)
- [13] Price, G.J. and P.F. Smith, *Ultrasonic degradation of polymer solutions. I. Polystyrene revisited*. Polymer International, 1991. **24**(3): p. 159-164.
- [14] Schläfer, O., T. Onyeche, H. Bormann, C. Schröder, and M. Sievers, *Ultrasound stimulation of micro-organisms for enhanced biodegradation*. Ultrasonics, 2002. **40**(1-8): p. 25-29.
- [15] Pandey, A., P. Selvakumar, C.R. Soccol, and P. Nigam, *Solid state fermentation for the production of industrial enzymes*. Current science, 1999. **77**(1): p. 149-162.
- [16] Shah, A.A., F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed, *Biological degradation of plastics: A comprehensive review*. Biotechnology Advances, 2008. **26**(3): p. 246-265.
- [17] Iiyoshi, Y., Y. Tsutsumi, and T. Nishida, *Polyethylene degradation by lignin-degrading fungi and manganese peroxidase*. Journal of Wood Science, 1998. **44**(3): p. 222-229.
- [18] Shimao, M., *Biodegradation of plastics*. Current Opinion in Biotechnology, 2001. **12**(3): p. 242-247.

- [19] McLean, J.R. and A.J. Mortimer, *A cavitation and free radical dosimeter for ultrasound*. *Ultrasound in Medicine & Biology*, 1988. **14**(1): p. 59–64.
- [20] Stricker L, D Lohse "Radical production inside an acoustically driven microbubble", *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**(1), 336 (2014)
- [21] Villeneuve, L., L. Alberti, J.P. Steghens, J.M. Lancelin, and J.L. Mestas, *Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound*. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009. **16**(3): p. 339–344.
- [22] Bertin, D., M. Leblanc, S.R.A. Marque, and D. Siri, *Polypropylene degradation: Theoretical and experimental investigations*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(5): p. 782–791.
- [23] Rätzsch, M., M. Arnold, E. Borsig, H. Bucka, and N. Reichelt "Radical reactions on polypropylene in the solid state". *Progress in Polymer Science*, 2002. **27**(7): p. 1195–1282.
- [24] Achilias, D.S. and C. Kiparissides, *Development of a general mathematical framework for modeling diffusion-controlled free-radical polymerization reactions*. *Macromolecules*, **25**(14), 3739 (1992)
- [25] Albertsson AC, C Barenstedt, S Karlsson, T. Lindberg, *Degradation product pattern and morphology changes as means to differentiate abiotically and biotically aged degradable polyethylene*", *Polymer*, **36**(16), 3075 (1995)
- [26] Arkatkar, A., A.A. Juwarkar, S. Bhaduri, P.V. Uppara, and M. Doble, *Growth of Pseudomonas and Bacillus biofilms on pretreated polypropylene surface*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2010. **64**(6): p. 530–536.
- [27] Arkatkar, A., J. Arutchelvi, S. Bhaduri, P.V. Uppara, and M. Doble, *Degradation of unpretreated and thermally pretreated polypropylene by soil consortia*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2009. **63**(1): p. 106–111.
- [28] Jeyakumar, D., G. Suresh, and D. Mukesh, *Synergistic interaction of treatment and blending on the stability of high-density polyethylene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. **125**(4): p. 2790–2798.
- [29] Jeyakumar, D., J. Chirsteen, and M. Doble, *Synergistic effects of pretreatment and blending on fungi mediated biodegradation of polypropylenes*. *Bioresource Technology*, 2013. **148**(0): p. 78–85.
- [30] Arkatkar, A., J. Arutchelvi, M. Sudhakar, B. Sumit, V.U. Parasu, and D. Mukesh, *Approaches to enhance the biodegradation of polyolefins*. *The Open Environmental Engineering* 2009. **2**: p. 68–80.
- [31] Arutchelvi, J., M. Sudhakar, A. Arkatkar, M. Doble, S. Bhaduri, and P.V. Uppara, *Biodegradation of polyethylene and polypropylene*. *Indian Journal of Biotechnology* 2008. **07**(1)(Jan–2008): p. 9–22.
- [32] Xu, M., X. Shi, H. Chen, and T. Xiao, *Synthesis and enrichment of a macromolecular surface modifier PP-b-PVP for polypropylene*. *Applied Surface Science*, 2010. **256**(10): p. 3240–3244.
- [33] Ren Y, J Guo, Q Zhang, H Zou, C Qu, L Chu, S Zhang, C Wu "Effect of TMB-5 on dispersion of MWCNTs in iPP and crystallization of β -nucleated iPP/MWCNTs composites", *J. Polymer Res.*, **23**(7), 1 (2016)
- [34] Abiona AA, AG Osinkolu, *Gamma-irradiation induced property modification of polypropylene*. *International Journal of Physical Sciences*, 2010. **5** (7): p. 960–967.
- [35] Craig, I.H., J.R. White, and P.C. Kin, *Crystallization and chemi-crystallization of recycled photo-degraded polypropylene*. *Polymer*, 2005. **46**(2): p. 505–512.
- [36] Papet, G., L. Jirackova-Audouin, and J. Verdu, *Diffusion controlled radiochemical oxidation of low density polyethylene*. *Radiation Physics and Chemistry*, 1987. **29**(1): p. 65–69.
- [37] Rabello, M.S. and J.R. White, *Photodegradation of polypropylene containing a nucleating agent*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. **64**(13): p. 2505–2517.
- [38] Schulz, E., *B. Wunderlich. Macromolecular physics, vol. 2 crystal nucleation, growth, annealing*. *Academic Press New York* 1976, Preis \$ 46, 50. *Kristall und Technik*, 1977. **12**(1): p. K11–K12.
- [39] Gensler, R., C.J.G. Plummer, H.H. Kausch, E. Kramer, J.R. Pauquet, and H. Zweifel, *Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS*. *Polymer Degradation and Stability*, 2000. **67**(2): p. 195–208