

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN ACELERADA DE
PELÍCULAS EXTRUIDAS DE PLA/QUITOSANO**

TESIS

Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales como
requisito parcial para obtener el grado de

Maestro en Ciencia de Materiales

Presenta

José Ramón Flores León

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



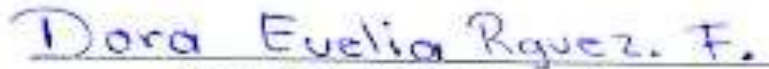
**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

APROBACIÓN DE TESIS

Los miembros del Jurado designados para revisar la tesis de maestría de José Ramón Flores León han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Maestro en Ciencias de Materiales, otorgado por la Universidad de Sonora.



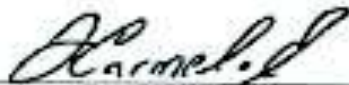
Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
Presidenta



Dra. María Mónica Castillo Ortega
Sinodal



Dra. Juana Alvarado Ibarra
Sinodal



Dr. José Carmelo Encinas Encinas
Sinodal



Dr. Pedro Jesús Herrera Franco
Sinodal Externo

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

La información generada en esta tesis es propiedad intelectual de la Universidad de Sonora y del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM). Se permiten y agradecen las citas breves del material contenido en esta tesis sin permiso especial del director de tesis, siempre y cuando se dé el crédito correspondiente. Para la reproducción parcial o total de la tesis con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita del Director de la Tesis.

La publicación en comunicaciones científicas o de divulgación popular de los datos contenidos en esta tesis, deberá dar los créditos al DIPM, previa autorización escrita del manuscrito en cuestión del director de tesis.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Castro', with a stylized flourish at the end.

Dra. Teresa del Castillo Castro

Jefe del Departamento

*A mi familia, en especial a mi madre por siempre
apoyarme y estar presente en todo momento.*

*Para Claudia, Lupita, José Bustamante, Paola y Berenice por siempre
brindarme su apoyo incondicional y motivarme en esta travesía.*

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad de Sonora por haberme dado la oportunidad de desarrollarme académicamente en la institución, de igual manera, al departamento de Investigación en Polímeros y Materiales por brindarme la infraestructura necesaria para realizar el trabajo de investigación.

A cada uno de los sinodales por los consejos recibidos para la mejora de mi trabajo, además, por su disposición para la resolución de cada una de mis dudas, por cada una de sus exigencias que me hicieron crecer como estudiante y como persona.

A cada uno de los profesores que tuve durante el posgrado, gracias a ellos por todo lo aprendido y por ser parte fundamental de mi formación académica, además de aportarme las bases teóricas para la defensa de cada una de mis exposiciones.

A mis compañeros de laboratorio de polímeros por su amistad y por los grandes momentos que vivimos, por todas las risas y momentos estupendos de convivencia.

A la Dra. Dora Evelia Rodríguez por siempre brindarme sus conocimientos y su amistad, por dirigir de una manera excelente este trabajo y siempre guiarme en la dirección correcta durante todo este proceso. Muchas gracias por todo y ser una gran asesora.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	VII
LISTA DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
ABSTRACT.....	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Problemática ambiental.....	5
2.2. Polímeros naturales	7
2.3. Técnicas de procesamiento	12
2.4. Degradación de polímeros	13
2.5. Degradación acelerada	23
2.6. Técnicas de caracterización.....	25
3. HIPÓTESIS.....	31
4. OBJETIVOS.....	31
4.1 Objetivo general.....	31
4.2 Objetivos específicos	31
5. MATERIALES Y METODOLOGÍA	32
5.1. Materiales	32
5.2. Metodología	32
5.2.1. Preparación de películas de PLA y quitosano.....	32
5.2.2 Degradación acelerada	33
5.2.3 Caracterización	34
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
6.1. Preparación de películas.....	36
6.2. Estudio de la degradación acelerada	36

6.3. Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).....	38
6.4. Microscopía electrónica de barrido	45
6.5. Propiedades mecánicas residuales.....	47
6.6. Propiedades térmicas.....	53
6.7 Correlación entre condiciones de degradación acelerada y condiciones naturales	66
7.CONCLUSIONES	68
8.PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES	70
9.BIBLIOGRAFÍA	71
10.ANEXO	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Estructura química del PLA.....	9
Figura 2.	Estructura química del quitosano.....	11
Figura 3.	Máquina convencional de extrusión.....	13
Figura 4.	Mecanismo de hidrólisis del poli (ácido láctico)	19
Figura 5.	Mecanismo de fotooxidación del poli (ácido láctico)	21
Figura 6.	Representación esquemática de las reacciones tipo Norrish I y II.....	23
Figura 7.	Representación gráfica de un diagrama de esfuerzo-deformación.....	26
Figura 8.	Termograma típico obtenido por DSC.....	29
Figura 9.	Imágenes digitales de las películas correspondientes a los diferentes periodos de degradación.....	37
Figura 10.	Espectros de infrarrojo de los componentes puros.....	39
Figura 11.	Espectros de infrarrojo de la película PLA a diferentes tiempos de degradación.....	40
Figura 12.	Espectros de infrarrojo de la película PLA QS a diferentes tiempos de degradación.....	41
Figura 13.	Espectros de infrarrojo de la película PLA QS AM a diferentes tiempos de degradación.....	42
Figura 14.	Índice de carbonilo de las películas a diferentes periodos de degradación.....	44
Figura 15.	Micrografías de superficie de las películas correspondientes a los diferentes tiempos de degradación.....	46
Figura 16.	Módulo de elasticidad residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación.....	48
Figura 17.	Resistencia a la tensión residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación.....	50
Figura 18.	Elongación a la ruptura residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación.....	52

Figura 19. Termogramas de TGA de los materiales puros.....	53
Figura 20. Termogramas de TGA para la película de PLA.....	55
Figura 21. Termogramas de TGA para la película de PLA QS.....	57
Figura 22. Termogramas de TGA para la película de PLA QS AM.....	58
Figura 23. Termogramas DSC del PLA.....	60
Figura 24. Termogramas DSC de la película PLA QS.....	63
Figura 25. Termogramas DSC de la película PLA QS AM.....	64

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Formulación de las diferentes películas degradadas.....	33
Tabla 2.	Identificación correspondiente a los diferentes intervalos de degradación.....	33
Tabla 3.	Valores del módulo elástico residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.....	48
Tabla 4.	Valores de resistencia a la tensión residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.....	50
Tabla 5.	Valores de elongación a la ruptura residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.....	52
Tabla 6.	Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA.....	54
Tabla 7.	Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA QS.....	56
Tabla 8.	Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA QS AM.....	59
Tabla 9.	Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película de PLA correspondientes a los diferentes tiempos de degradación.....	61
Tabla 10.	Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película PLA QS correspondientes a los diferentes tiempos de degradación.....	62
Tabla 11.	Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película PLA QS AM correspondiente a los diferentes tiempos de degradación.....	65
Tabla 12.	Promedio mensual de la radiación solar ultravioleta norma (ASTM 5272)	66
Tabla 13.	Espectro global de radiación correspondiente a tres regiones electromagnéticas.....	67

RESUMEN

En la actualidad ha cobrado gran importancia el estudio de nuevos materiales con tiempos cortos de degradación, con potencial para sustituir a los polímeros sintéticos convencionales; y favorecer de esta manera la conservación del medio ambiente.

En este trabajo se prepararon películas de Poli (ácido láctico) PLA, PLA/Quitosano con y sin anhídrido maleico como agente compatibilizante por la técnica de procesamiento de extrusión y se sometieron a degradación acelerada en un equipo Q-Lab QUV/Se: radiación UV, condensación de agua y temperatura. Se estudiaron 7 tiempos de degradación de 0, 48, 96, 144, 192, 240 y 288 horas y se realizó la caracterización mediante espectroscopía de infrarrojo, ensayo de resistencia a la tensión, microscopía electrónica de barrido, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Se demostró que la mezcla de PLA y Quitosano tienen una mayor susceptibilidad a la degradación en comparación con las películas de PLA puro. Además, se encontró que la incorporación de anhídrido maleico a las películas extruidas le confiere mayor resistencia a la degradación del polímero, que se deduce en la menor caída de las propiedades mecánicas cuando son expuestas a condiciones de degradación acelerada. Esto posiblemente se deba a la mayor interacción de fases de la película compatibilizada, que se manifiesta con la disminución de cúmulos de quitosano en la matriz de P

ABSTRACT

At present, the study of new materials with short degradation times and with potential to replace conventional synthetic polymers, has gained great importance; and thus, favor the conservation of the environment.

In this work, Poly (lactic acid) PLA, PLA / Chitosan films with and without maleic anhydride as compatibilizing agent were prepared by the extrusion processing technique and they were subjected to accelerated degradation in a Q-Lab QUV / Se equipment: UV radiation , water condensation and temperature. 7 degradation times of 0, 48, 96, 144, 192, 240 and 288 hours were studied, and the characterization was performed by infrared spectroscopy, tensile strength test, scanning electron microscopy, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The mixture of PLA and Chitosan was shown to have a higher susceptibility to degradation compared to pure PLA films. Also, it was found that the incorporation of maleic anhydride to the extruded films confers greater resistance to polymer degradation, which is deduced in the lower drop in mechanical properties when exposed to accelerated degradation conditions. This is possibly due to the greater interaction of phases of the compatibilized film, which is manifested with the decrease of chitosan accumulations in the PLA matrix.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha presentado un incremento poblacional importante que ha traído consigo diferentes problemáticas a nivel social, económico y ambiental, siendo este último el que mayores desafíos presenta en la actualidad. Este fenómeno poblacional ha ocasionado una alta demanda de productos de origen sintético y la generación de una gran cantidad de residuos en el ambiente. La fabricación de empaques para alimentos y el uso de películas protectoras en el sector agrícola son de las principales actividades responsables de la producción de residuos, en su mayoría polímeros sintéticos denominados convencionalmente como plásticos [1][2].

Se estima que a nivel mundial un 40% de los productos plásticos producidos son destinados para materiales de envase y cubiertas para alimentos, que a priori se convertirán en un residuo plástico ambiental [3]. Por otra parte, los polímeros sintéticos en la agricultura se han convertido en una tecnología emergente de suma importancia que ha permitido la preservación y mejora de la calidad de cultivos, así como aumentos en su producción, sin embargo, debido a su naturaleza esta actividad agrícola requiere grandes volúmenes de plásticos, llegando a ocupar más de 4.5 millones de hectáreas de superficie a nivel mundial para acolchados, una de las aplicaciones más importantes en este sector [4].

Con la finalidad de reducir el impacto ambiental ocasionado por los residuos plásticos se ha tratado de implementar diferentes medidas para el control de estos, tal es el caso del reciclaje, incineración y uso de vertederos, sin embargo, debido a las desventajas que presentan cada uno de ellos, sumado a la falta de concientización social, la problemática sigue persistiendo [5]. En búsqueda de una solución inmediata se ha optado por el estudio de nuevos materiales capaces de ser degradados bajo condiciones ambientales y en periodos de tiempo menores en comparación de los polímeros convencionalmente utilizados [5][6].

Los polímeros derivados del petróleo son de los más utilizados en el sector agrícola e industrial debido a su alta estabilidad y excelentes propiedades, sin embargo, gracias a estas características presentan una alta resistencia a la degradación, por lo que sus tiempos de vida media son muy largos y son altamente persistentes en el ambiente [7]. El principal polímero sintético utilizado en la actualidad es el polietileno, un plástico caracterizado por su alta funcionalidad y excelentes propiedades, pero incapaz de ser degradado en lapsos de tiempo cortos, por lo que se convierte en uno de los residuos plásticos principales en la actualidad [8][9].

Sumado a los aspectos ambientales que conlleva el uso de plásticos, es de esperarse que los materiales utilizados tanto en la industria de los alimentos como en el sector agrícola presenten ciertas características que le permitan ejercer su función, tal como una resistencia mecánica adecuada, buenas propiedades de barrera, inocuidad, entre otras [10]. Los polímeros naturales podrían ser una alternativa interesante ya que son derivados de recursos naturales y presentan un gran potencial para el reemplazo de algunos polímeros sintéticos, además de poseer propiedades muy similares a estos últimos, pero con una característica única, son materiales altamente susceptibles a los agentes degradantes que se encuentran en la naturaleza [11].

Generalmente los polímeros naturales y biopolímeros son utilizados en mezclas con polímeros sintéticos convencionales con el fin de adicionar o coadyuvar propiedades, ampliar el número de aplicaciones y disminuir los tiempos de degradación, a pesar de ser una estrategia interesante la presencia del polímero sintético no se elimina del material, por lo que podría presentar inconvenientes durante el proceso degradativo en el ambiente, por lo que la fabricación de materiales a base de únicamente polímeros naturales cobra importancia ya que permitirá la sustitución completa del polímero sintético y como consecuencia aminorar el impacto ambiental [11].

Uno de los biopolímeros que ha incrementado su popularidad en los últimos años es el poli (ácido láctico) un plástico biodegradable y biocompatible con excelentes propiedades mecánicas similares a las del polietilenteraftalato, capaz de ser

fácilmente procesado con las mismas técnicas que los polímeros convencionales. En la actualidad el PLA es un material que se obtiene a partir de reacciones de policondensación y apertura de anillo de monómeros de ácido láctico, los cuales se derivan de recursos renovables tal como el azúcar y el almidón [12]

Este polímero biodegradable se caracteriza por tener una vida útil corta, por lo que se vuelve un excelente candidato para aplicaciones de tiempo corto como; paquetes desechables y acolchados agrícolas [13]. Otra de las ventajas que brinda este biomaterial es su compatibilidad con muchos alimentos y bebidas, lo que le permite ser catalogado como un excelente material para las aplicaciones antes mencionadas [14].

En los últimos 20 años ha habido un interés creciente por el desarrollo de materiales con actividades antimicrobianas, uno de los más importantes es el quitosano un polisacárido catiónico que se obtiene a partir de la desacetilación de la quitina, el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza [15]. El quitosano se encuentra formado por unidades de 2-acetoamido-2-deoxi-d-glucopirinoso y 2-amino-2-deoxi-d-glucopirinoso unidas por enlaces β (1 \rightarrow 4) y se caracteriza por ser biodegradable y no tóxico para el ser humano, además como se ha mencionado con anterioridad posee un alto poder antimicrobiano y antifúngico atribuido a la presencia del grupo amino en el anillo glicosídico [16][17][18].

Se sabe que un polímero puede ser degradado de diferentes maneras en el ambiente, esto va a depender de su estructura química y por ende de la susceptibilidad a diferentes agentes degradantes. Entre los principales agentes se encuentran la radiación ultravioleta producto de la luz solar, la humedad ambiental que ocasiona la hidrólisis de algunos polímeros y la degradación mediada por microorganismos y algunas especies de mayor tamaño denominada biodegradación [19].

Como es de esperarse la mayoría de los polímeros sintéticos son altamente resistentes a todos estos agentes y como consecuencia persisten por tiempos muy prolongados en el ambiente, por lo que su estudio en la naturaleza resulta complejo y muy tardado [19]. Con base en lo anterior, se ha optado por diferentes alternativas

que permitan entender el comportamiento fisicoquímico de un material al ser degradado, pero en periodos de tiempo más cortos.

El uso de cámaras de degradación acelerada representa una excelente opción ya que permite simular condiciones ambientales tal como; radiación UV, temperatura y humedad, y a su vez potenciarlas para obtener resultados de manera más rápida [19].

En el presente trabajo se estudió el efecto de la degradación sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas PLA y quitosano, realizándose en una cámara de envejecimiento a diferentes periodos de tiempo.

2. ANTECEDENTES

2.1. Problemática ambiental

En los últimos años se ha presentado un incremento importante en la producción y uso de plásticos de origen sintético, debido principalmente a sus propiedades consistentes en peso ligero, hidrofobicidad, estabilidad química, resistencia especial a los químicos corrosivos y al deterioro biológico. Estas propiedades ocasionan una alta resistencia a la degradación y como consecuencia permanecen durante siglos en la naturaleza [20].

Se estima que anualmente se generan alrededor de 300 millones de toneladas métricas de desechos plásticos. La amplia gama de aplicaciones de tipo automotriz, embalaje, área biomédica y agrícola, es el agente causal de la producción masiva de estos productos y en consecuencia de residuos plásticos [21].

De todos los sectores de aplicación de los materiales plásticos, el 40 % es destinado a utilizarse para envases o envolturas de sustancias o artículos alimenticios. Es decir, son materiales de un solo uso que serán desechados al medio ambiente y que contribuirán de manera importante a la acumulación de materiales sólidos. Debido a esta situación en los últimos diez años se ha puesto gran interés en el desarrollo de nuevos plásticos degradables que posean propiedades comparables con estos polímeros y a un costo equivalente [3].

Según un informe de la agencia de protección ambiental, de la totalidad de residuos plásticos producidos, solo el 7 % se recicla, el 8% se incinera y el restante es llevado a vertederos o pasa a formar parte del ambiente, principalmente a sistemas acuáticos. Por otra parte, la implementación de estrategias basadas en el reciclaje, incineración y vertederos presentan ciertas desventajas que no permite la resolución completa de la problemática ambiental [21].

Se conoce que, durante el proceso de reciclaje de plásticos, específicamente durante la trituración mecánica, se producen grandes cantidades de residuos metálicos, especialmente de plomo, que a causa de un deficiente manejo y control

de los procedimientos de reciclaje, llegan a sistemas acuáticos ocasionando un grave problema de contaminación [21]. Por otra parte, en la actualidad la sociedad no posee suficientes conocimientos para el manejo y separación de residuos plásticos, lo que ocasiona que sea sumamente complicado el reciclaje de estos mismos, sumado a esto, en el reciclado se pierden de manera significativa las propiedades mecánicas lo que limita de manera importante las aplicaciones pos-reciclado [22].

La incineración de plástico es otra de las actividades realizadas para el control de residuos, sin embargo, esta resulta altamente peligrosa debido a la producción de grandes cantidades de dióxido de carbono que favorecen el efecto de gas invernadero y por ende al calentamiento global [22]. Por último, el uso de vertederos es la actividad más utilizada en la actualidad, estos realmente no solucionan la problemática desde el origen ya que los residuos pasan a ocupar sectores geográficos determinados que pudiesen utilizar para cualquier otra actividad, sumado a esto se ha visto que ciertos compuestos organoclorados se filtran en el suelo y pueden llegar a mantos acuíferos [21][22].

2.1.1. Desechos plásticos de origen agrícola

El uso de plásticos ha venido a revolucionar y a resolver una serie de problemáticas en el sector agrícola, que van desde la disminución del consumo de agua producto del uso de acolchados agrícolas, hasta la creación de estructuras plásticas para la obtención de microclimas que favorecen el crecimiento de las plantas y un aumento en la productividad [20].

Actualmente se calcula que a nivel nacional se siembran aproximadamente quince millones hectáreas de cultivos cíclicos, de esta superficie, más de doscientos mil hectáreas se usan técnicas que llevan como insumos materiales plásticos como lo son: invernaderos, acolchados, riego por goteo, microtúnel, macrotúnel, malla sombra, mallas antigranizo, bolsas para cultivos hidropónicos y rafia [20].

Si se toma el caso de únicamente los acolchados plásticos y considerando que existen en México aproximadamente dieciséis mil y se utilizan 200 kilogramos de plástico por hectárea/año entonces se tendría un desecho anual de 32.000 toneladas de plástico. Para el caso de los invernaderos, si se considera que solamente se usa la película de la cubierta, se requiere por hectárea alrededor de 3.000 a 4.000 kilogramos de plástico, con una duración de dos a tres años. Los datos anteriores nos ponen en contexto de la gran cantidad de residuos plásticos originados únicamente en el área de la agricultura y de la grave problemática que estamos viviendo en la actualidad [20].

Es de suma importancia el estudio de nuevas estrategias que permitan la resolución de esta problemática, se necesitan de nuevos materiales que se degraden en tiempos razonables pero que a su vez presenten propiedades adecuadas que le permitan cumplir con su función durante su tiempo de vida útil [20][23].

2.2. Polímeros naturales

Los polímeros naturales son todos aquellos polímeros que forman parte o que son producidos por un sistema biológico. Estos incluyen polímeros derivados de recursos renovables que pueden ser utilizados para una gran cantidad de aplicaciones [24].

Entre los diferentes tipos de polímeros naturales los más conocidos son aquellos que pueden ser utilizados para crear plásticos biodegradables entre los que se encuentran el almidón y celulosa. La celulosa es el carbohidrato más abundante del mundo (el 40% de la materia orgánica es celulosa) y el almidón es un polímero formado por cientos de unidades de amilosa y amilopectina y es miembro del grupo alimenticio básico de carbohidratos [24].

Otro polímero natural sumamente estudiado en los últimos años debido a su carácter biodegradable y biocompatible es el quitosano un polímero obtenido a partir de la desacetilación de la quitina, este último encontrado en el exoesqueleto de

crustáceos y considerado el segundo polímero natural más abundante en la naturaleza [24].

El quitosano ha sido objeto de estudio durante los últimos años debido a sus propiedades antimicrobianas lo que lo ha convertido en uno de los polímeros con mayor potencial para el área biomédica, además de otras aplicaciones dirigidas al área de embalaje y preservación de alimentos [24].

El estudio y uso de polímeros naturales se ha dado desde muchos años atrás, basta con observar los procedimientos llevados a cabo con el papel, seda, piel y huesos. Sin embargo, la disponibilidad, costo e inercia bioquímica de los polímeros derivados del petróleo han resultado perjudiciales para los polímeros naturales. A pesar de ello, en los últimos años se ha presentado un auge en el estudio de materiales de origen natural como una posible alternativa a los problemas ambientales [24][25].

El creciente estudio de los polímeros naturales ha permitido obtener nuevos conocimientos acerca de sus estructuras y su relación con sus propiedades. Este hecho ha permitido desarrollar nuevos materiales que se han implementado en diferentes áreas y han permitido la resolución de diferentes problemáticas [25].

Una de las propiedades más importantes inherentes a los polímeros naturales es su biodegradabilidad, gracias a esta característica se han convertido en un gran objeto de estudio para los investigadores. Sin embargo, esta misma propiedad pudiera representar un problema durante su etapa de aplicación, por lo que se vuelve fundamental el conocimiento de las limitaciones del polímero natural antes de implementarse en una determinada aplicación [25].

Los polímeros sintéticos obtenidos a partir de monómeros naturales se han convertido en nueva línea de investigación esto debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas mecánicas y biodegradabilidad. Es importante mencionar que este tipo de polímeros según la definición no pertenece a la clasificación de polímeros naturales, el término correcto es biopolímero y son considerados una opción prometedora para diversas áreas [25].

El PLA es el biopolímero más importante y estudiado en la actualidad debido a sus excelentes propiedades mecánicas, biocompatibilidad, biodegradabilidad y facilidad de procesamientos. En los últimos años se ha implementado en diversas áreas principalmente en el sector alimenticio y área biomédica [25].

2.2.1. PLA

El ácido (poli láctico) es un poliéster alifático de cadena lineal biodegradable, considerado el biopolímero más estudiado en la actualidad. El PLA tiene un alto potencial probado para el reemplazo de polímeros derivados del petróleo y es el candidato ideal para numerosas aplicaciones en el área biomédica [26].

En la actualidad se han presentado ciertos desafíos ambientales y de seguridad, provocados por los materiales de embalaje, algunos grupos de investigación han clasificado al PLA como el principal candidato para dicha aplicación, debido a que posee buenas propiedades mecánicas y es de fácil procesamiento. Sumado a esto, se encuentra aprobado por la administración de alimentos y medicamentos de los Estados Unidos (FDA) por lo que se le considera un polímero inocuo para el organismo y puede estar en contacto directo con los productos alimenticios [26].

Estructuralmente el PLA está constituido por unidades de ácido láctico, un monómero obtenido a partir de la fermentación de azúcares, el cual al ser una molécula quiral posee dos enantiómeros: el ácido láctico L y D. Debido a la quiralidad de sus monómeros el PLA presenta tres estereoisómeros: el poli (L-ácido láctico), poli (D-ácido láctico) y mezcla racémica de Poli (D-L ácido láctico) [26].

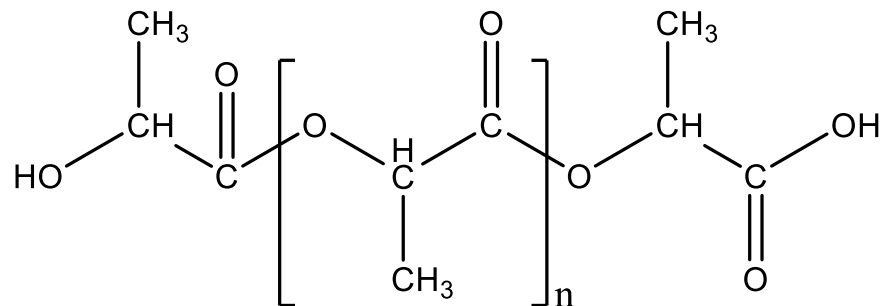


Figura 1. Estructura química del PLA

Por otra parte, el PLA es un biopolímero que se puede obtener por diferentes procesos de polimerización: polimerización por condensación, por apertura de anillo y por métodos directos como deshidratación azeotrópica enzimática, actualmente la polimerización de apertura de anillo es la más utilizada debido a que presenta mayor rendimiento y permite obtener cadenas de mayor peso molecular. En la figura 1 se muestra la estructura química del PLA [27].

En comparación con otros biopolímeros, la producción de PLA tiene numerosas ventajas que incluyen: es amigable con el ambiente ya que es biodegradable, reciclable y compostable; tiene carácter biocompatible la cual es la propiedad más atractiva especialmente para las aplicaciones biomédicas, es fácil de procesar en comparación con otros biopolímeros como el Poli (alcanoato de hidroxilo), Poli (etilenglicol) y la Poli (caprolactona) y por ultimo requiere de un 25-55% menos energía para la obtención del polímero en comparación con derivados del petróleo [28] [29].

2.2.2. Quitosano

El quitosano es un amino polisacárido semisintético con una estructura única y una funcionalidad altamente sofisticada que le ha permitido ser utilizado para una amplia gama de aplicaciones. Este polímero, proviene del segundo polímero natural más abundante en la naturaleza, la quitina y ha sido objeto de estudio por múltiples investigadores debido a su carácter biocompatible y biodegradable [30].

El potencial de aplicación del quitosano es multidimensional, ya que debido a sus características se utiliza en sectores como; la industria de los alimentos, farmacéutica, biotecnología, ciencia de los materiales, agricultura y medio ambiente. El quitosano es uno de los biopolímeros más estudiados debido a su naturaleza catiónica y múltiples grupos funcionales que permiten obtener derivados para aplicaciones en áreas diversificadas [30].

Como se mencionó con anterioridad, el quitosano es un producto parcialmente desacetilado por lo que estrictamente se le debe considerar como un copolímero conformado por unidades β -(1-4) D-glucosamina (unidades desacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada) siendo esta última mayor al 80%. La estructura del quitosano se describe en la figura 2 [30].

Debido a su actividad antimicrobiana el quitosano se ha utilizado en forma de películas para el recubrimiento de productos alimenticios, sin embargo, debido a la alta susceptibilidad a la humedad ha optado por la combinación con otros polímeros de origen natural y sintético. Se conoce que este polímero actúa principalmente en la superficie externa de la bacteria en específico con la pared celular la cual se encuentra compuesta de lipopolisacárido (gram negativas) y peptidoglicanos asociados con ácidos teitoicos (gram positivas), en donde los grupos cargados negativamente como fosfatos, carboxilos, N-acetilglucosamina y N-acetil murámico interaccionan con la estructura poli catiónica causando un cambio en la permeabilidad de la membrana de la bacteria y como consecuencia la muerte de ésta [30].

Es importante mencionar que el quitosano es un polímero termoestable es decir no presenta las transiciones típicas asociadas a un termoplástico, por lo que se hace imposible su procesamiento por técnicas convencionales. Con base en lo anterior, el quitosano generalmente se utiliza como fase dispersa en una determinada matriz, es decir, en una mezcla polimérica [30].

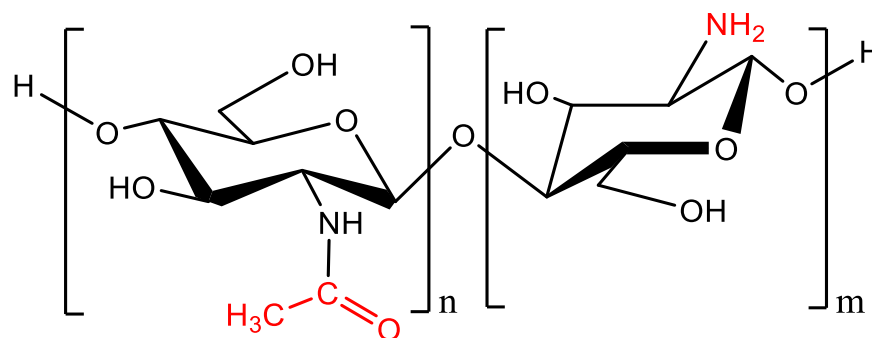


Figura 2. Estructura química del Quitosano.

2.3. Técnicas de procesamiento

Una de las características más importantes del PLA es su facilidad de procesamiento, la cual se puede llevar a cabo por medio de diferentes técnicas entre las que se encuentran: extrusión, inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión y termoformado. A continuación, se hace una descripción general de las cuatro últimas y la extrusión se describirá de manera más amplia en el siguiente inciso [31].

- **Inyección:** Es el método de moldeo más característico de la industria de los plásticos, y consiste en fundir el material en condiciones adecuadas e introducirlo a presión en las cavidades de un molde donde se enfría para que las piezas puedan ser retiradas con facilidad.
- **Moldeo por soplado:** Mediante este tipo de técnicas se pueden obtener cuerpos huecos como son depósitos de combustible, garrafrones y botellas. El proceso básicamente consiste en insuflar aire en una preforma tubular que se encuentra dentro de un molde.
- **Moldeo por compresión:** Básicamente esta técnica se utiliza para plásticos termoestables, en donde por medio de una prensa se aplica grandes esfuerzos al material, el cual adoptará la forma correspondiente a los moldes utilizados.
- **Termoformado:** Es un proceso de moldeo de preformas de plásticos que generalmente se encuentra en forma de láminas. Las láminas se calientan y por medio de aire o presión a vacío el material se estampa sobre las paredes de un molde frío.

2.3.1. Extrusión

El procesamiento por extrusión es una técnica muy utilizada en la industria de los plásticos para la obtención de piezas de manera continua. Generalmente por este método se obtienen recubrimientos plásticos y preformas utilizadas en el moldeo por soplado [31].

Consiste en hacer pasar a un material fundido por una boquilla o matriz que tiene una forma adecuada para obtener un diseño determinado. El equipo debe ser capaz de realizar suficiente presión de manera continua hasta lograr reblandecer y acondicionar el material de forma que pueda ser extruido. Para ello se requiere de una cámara y un husillo que gire concéntricamente dentro de ella. En la figura 3 se muestra una maquina convencional de extrusión.

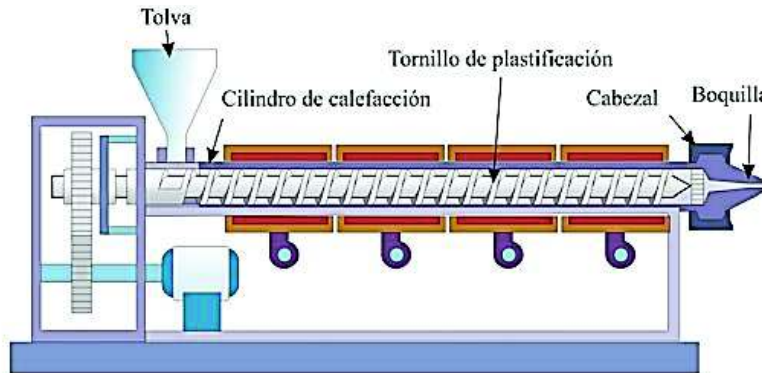


Figura 3. Maquina convencional de extrusión.

Los pellets o el polvo se cargan en una tolva la cual conecta con la cámara, donde el husillo se encarga de introducirlo y transportarlo hacia adelante. El calentamiento hasta la fusión del material se lleva a cabo desde la cara exterior de la cámara por calefactores y en el interior por conversión del esfuerzo en calor, de esta manera el material funde y al salir por la boquilla o dado del extrusor adopta la forma de este [31].

Es importante mencionar que el método de extrusión no presenta daños significativos al ambiente y es económico para las empresas que lo utilizan. Sumado a esto, esta técnica te permite la obtención de grandes cantidades de plástico en tiempos no muy prolongados [31].

2.4. Degradación de polímeros

Se entiende como degradación a cualquier cambio en las propiedades de un polímero debido a reacciones químicas, físicas o biológicas que resultan en la ruptura de la cadena polimérica y transformaciones químicas posteriores. La

degradación se puede manifestar con cambios en las propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas y térmicas y a su vez con la formación de grietas, cambios de color y separación de fases [25].

Los polímeros sintéticos convencionalmente utilizados se han caracterizado por ser altamente resistentes a los agentes que ocasionan la degradación, esto debido a la naturaleza de su estructura química, pesos moleculares de gran tamaño, así como al carácter hidrofóbico. Esto ha contribuido a que perduren en la naturaleza por largos periodos de tiempo y por tanto se acumulen en el ambiente, generando una gran cantidad de residuos [25].

Como se mencionó con anterioridad, la resistencia de los plásticos está condicionada principalmente a su estructura química, un polímero para que sea degradado debe tener grupos funcionales que sean susceptibles ante un determinado agente degradante, además la presencia de ciertas impurezas puede favorecer o acelerar la degradación del material. Por otra parte, además de las estructuras existen factores morfológicos como la densidad, las ramificaciones y cristalinidad que juegan un papel importante en la estabilidad y por lo tanto en la degradación de material polimérico [25].

En general la velocidad a la que un polímero se degrada en el ambiente depende de factores intrínsecos los cuales se mencionaron con anterioridad, pero también de las condiciones ambientales en las cuales se encuentre dicho material tales como; la intensidad de la radiación solar, la temperatura atmosférica, la humedad, agentes contaminantes, contenido de oxígeno en el aire, así como la trituración mecánica llevada a cabo por algunos organismos encontrados en la naturaleza [33].

El estudio de la degradación de los polímeros, específicamente el efecto sobre sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas resulta complejo esto debido a la gran cantidad de mecanismos simultáneos que prevalecen durante este proceso, por otra parte, su estudio degradativo en la naturaleza está muy limitado, primeramente, por los tiempos tan prolongados que se necesitan para observar cambios en sus propiedades y segundo por las condiciones climáticas cambiantes en distintos lugares geográficos. Con base a esto se han implementado nuevas estrategias para

su estudio tal como; la degradación acelerada en donde por medio de cámaras de envejecimientos se seleccionan y potencian ciertas condiciones, lo que permite obtener resultados en tiempos más cortos y con mayor reproducibilidad [33].

Para finalizar, es necesario entender los procesos involucrados en la degradación de un material plástico, no solo para establecer y eventualmente aumentar su durabilidad, sino también para implementar estrategias que permitan su destrucción deliberada, transformación o reciclado cuando haya culminado su vida útil, evitando así los problemas de contaminación ambiental que existen en la actualidad [33].

2.4.1. Tipos de degradación

Como se ha mencionado con anterioridad existen diversas maneras por las cuales un polímero puede ser degradado y, en consecuencia, de mecanismos involucrados en el proceso, por lo cual se ha tratado de clasificar a la degradación en dos grandes grupos según su mecanismo de acción. El primer grupo se denomina degradación por reacciones en un paso simple el cual se caracteriza por el rompimiento de cadena poliméricas en presencia del agente degradante, la ausencia de este último interrumpe el proceso degradativo. El segundo grupo son las reacciones en cadena en las cuales existen fenómenos de auto propagación, con la formación de moléculas pequeñas capaces de reaccionar de manera espontánea con moléculas intactas [34].

Otro sistema de clasificación es aquel basado en la naturaleza del agente degradante dentro del cual se encuentra, la degradación térmica, foto-oxidativa, inducida por oxígeno, mecánicoquímica y biodegradación. A continuación, se describe cada una de ellas [34].

2.4.1.1. Degradación Térmica

La degradación térmica es un tipo de degradación oxidativa que se caracteriza por la despolimerización del material polimérico como consecuencia de las altas temperaturas, este tipo de degradación es similar a la fotoquímica, en ambas se producen rompimientos de cadena con la formación subsecuente de radicales donde la diferencia radica en el tipo de iniciador en una es la radiación UV (degradación fotoquímica) y en la otra la temperatura (degradación térmica). También se sabe que la degradación térmica se produce de manera aleatoria a través de todo el material polimérico y en regiones donde existen impurezas como los son grupos epoxi, éteres y fragmentos de iniciadores [34].

Se sabe que la degradación térmica se puede presentar de dos maneras, la primera consiste en el rompimiento o escisión de cadena de forma aleatoria en cualquier punto del material y se da principalmente sobre los polímeros de condensación, el rompimiento ocurre sobre heteroátomos presentes a lo largo de cadena denominados sitios hidrolizables, este mecanismo trae consigo la formación de productos de alto peso molecular y en general se da a una mayor velocidad [34].

El segundo mecanismo térmico degradativo es aquel en el cual se presenta despolimerización del material, es decir el rompimiento se da en los extremos de la cadena, con el desprendimiento de la unidad estructural o monómero, estas especies debido a su naturaleza son altamente volátiles. Este mecanismo se presenta principalmente en polímeros de adición, siempre y cuando los enlaces de la cadena principal sean más débiles en comparación de las ramificaciones que presente [34][35].

2.4.1.2. Degradación mecano-química

Cuando se habla de la degradación mecánica muchas veces se ignoran aspectos que ocurren a nivel estructural en las cadenas poliméricas que son fundamentales para entender el mecanismo de este tipo de degradación. La degradación mecano-química implica la ruptura de las cadenas poliméricas producto de la aplicación de

un esfuerzo mecánico, que se ve favorecida por el ambiente químico en el que se encuentre.

En presencia de una atmosfera de oxígeno la degradación se ve favorecida debido a reacciones químicas entre los radicales formados y el oxígeno molecular. Sin embargo, si la atmosfera es inerte las reacciones entre los fragmentos poliméricos serán favorecidos por lo que el proceso degradativo será más lento [34][35].

2.4.1.3. Degradación inducida por ozono

La degradación inducida por ozono u ozonólisis es aquella que se da por reacciones entre el ozono presente en el aire y dobles enlaces de algunos polímeros, se necesitan pocas concentraciones de este agente para acelerar la degradación o envejecimiento del material, por lo cual en los últimos años se ha estudiado de manera importante como alternativa para el control de residuos plásticos [34].

Estos procesos degradativos mediados por ozono están acompañados por la formación de intermediarios cíclicos seguido de moléculas de óxidos de carbonilo las cuales son sumamente importantes ya que permiten dirigir el mecanismo de degradación [34].

Es importante mencionar que el ozono no solo reacciona con dobles ligaduras, sino que tiene la capacidad de interaccionar con anillos aromáticos e hidrocarburos saturados, independientemente de la especie con la que reaccionen el resultado final va a ser la disminución del peso molecular, pérdida de propiedades mecánicas y obtención de subproductos basados en éteres, cetonas, hidroxilos y grupos vinílicos terminales [34].

2.4.1.4. Biodegradación

A lo largo de los años se ha presentado un debate importante y se han generado diferentes opiniones relacionadas con el término “biodegradable”, para fines prácticos la biodegradación es cualquier proceso degradativo mediado por un

sistema biológico, desde bacterias, hasta sistemas más complejos como los animales, que se caracteriza por la disminución del peso del molecular del polímero producto de la escisión de las cadenas poliméricas [34].

La biodegradación de un polímero implica un proceso de múltiples mecanismos que involucran la solubilización del polímero como consecuencia de la interrupción de las interacciones de van der Waals y puentes de hidrógeno, la hidrólisis del material polimérico ya sea por condiciones abióticas o enzimáticas y la producción moléculas pequeñas como dióxido de carbono y agua en condiciones aeróbicas y metano en condiciones anaeróbicas [34].

Es importante mencionar que un polímero será biodegradado por un microorganismo siempre y cuando haya sufrido con anterioridad una disminución en su peso molecular, para ello es de suma importancia que el material sea susceptible a los factores abióticos ya sea radiación, temperatura y a solventes en específico al agua, pues esto permitirá el acortamiento de la cadena polimérica y posteriormente la asimilación y acción enzimática de bacterias [34].

2.4.1.5. Degradación Hidrolítica

Una de las variables más importantes implicadas en la degradación de los biopolímeros y presente en las cámaras de intemperismo es la humedad relativa que conlleva a la hidrólisis de las cadenas poliméricas. Este mecanismo se da por la hidrólisis aleatoria de los grupos éster presentes en la cadena polimérica.

De hecho, el proceso degradativo ocurre por difusión, en donde las moléculas de agua penetran en la matriz polimérica y convierte la cadena larga en una de bajo peso molecular con la producción de oligómeros solubles en agua y finalmente en el monómero dado. En la figura 4 se puede observar el mecanismo de hidrólisis del poliácido láctico [34][37].

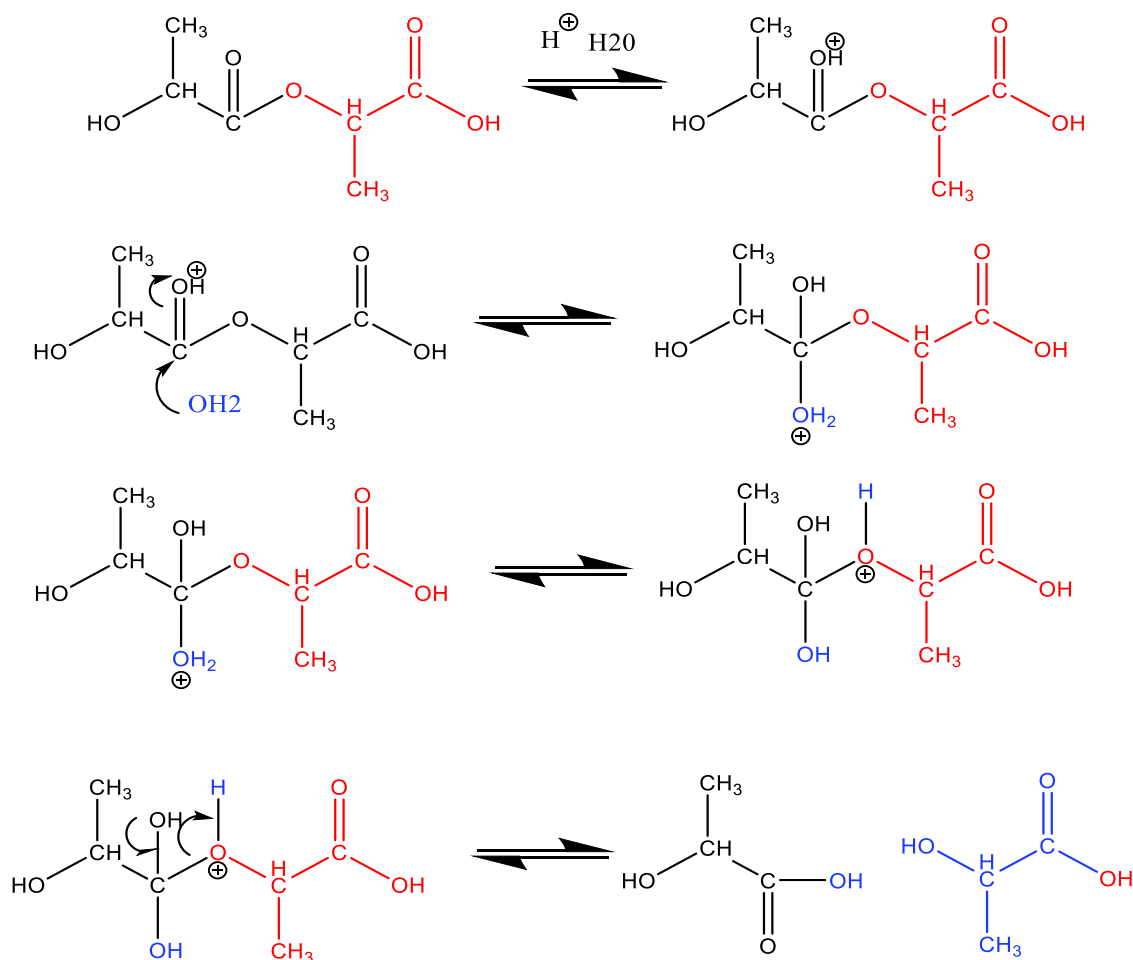


Figura 4. Mecanismo de hidrólisis del poli (ácido láctico)

2.4.1.6. Foto-degradación

La foto-degradación es un tipo de degradación oxidativa en la cual la descomposición del polímero ocurre por acción de la radiación ultravioleta, a este tipo de degradación se le considera como la principal vía de descomposición de los materiales plásticos en el ambiente.

La mayoría de los polímeros sintéticos son susceptibles a la radiación ultravioleta y visible, en particular al ultravioleta cercano que se encuentra entre 290 y 400 nm, este tipo de radiación puede afectar a diferentes enlaces y grupos funcionales a lo largo de la cadena polimérica, principalmente a aquellos que tienen la capacidad de absorber determinadas longitudes de onda como lo son los grupos carbonilo y

éteres. Pero también puede actuar mediante procesos de escisión de cadena en específico rompimiento de enlaces C-C para el cual, debido a la naturaleza del enlace se necesitarán longitudes de onda de menor tamaño alrededor de los 300 nm [34].

2.4.1.6.1. Mecanismos de la foto-degradación

El mecanismo de foto-degradación por el cual un polímero será degradado dependerá exclusivamente de su conformación estructural, es decir de la presencia de grupos funcionales y/o impurezas que se encuentren en el material, estas estructuras tienen la capacidad de absorber energía y pasar a estados excitados que llevaran al rompimiento de la cadena [34].

Cuando un determinado grupo funcional absorbe energía ocasiona una transformación de un estado singulete a un triplete excitado, que dependiendo de la vía ya sea tipo Norrish I o tipo Norrish II va a ocasionar la escisión de la cadena. La vía Norrish I se caracteriza por la formación de pares radicales producto del rompimiento de la cadena polimérica y es considerada un mecanismo de degradación en cadena, por el contrario, el tipo Norrish II se basa en la formación de birradicales con la posterior abstracción de un hidrógeno vecino y formación de cadenas saturadas e insaturadas, a este último se le considera el principal mecanismo implicado en la degradación de polímeros de condensación [34][38][39].

En general un proceso de foto-degradación involucra una etapa de iniciación en la cual hay rompimientos homolíticos de la cadena con la posterior formación de radicales, en presencia de oxígeno estos reaccionan y forman radicales peroxi, que a su vez se encargan de extraer hidrógenos de la cadena polimérica, con la subsecuente producción de radicales libres, todos estos procesos foto-oxidativos se llevan de manera simultánea y repetitiva [39].

Los productos finales de la foto-degradación son las especies reactivas de hidroxilo y alcoxi que pueden reaccionar de diferentes formas: abstracción de hidrógenos, reordenamientos y escisión de cadena que da como resultado la aceleración de la

degradación. En la figura 5 se puede visualizar el mecanismo de fotooxidación del PLA [38][40].

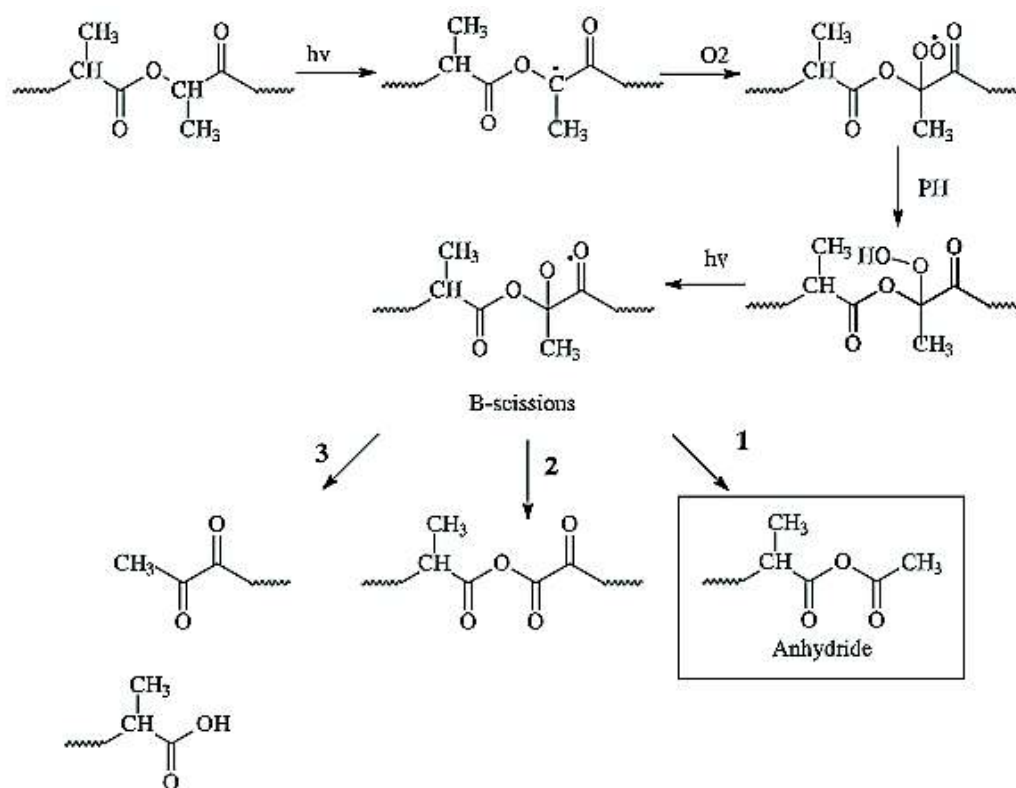


Figura 5. Mecanismo de fotooxidación de poli (ácido láctico).

Como se mencionó anteriormente, la parte fundamental de la degradación mediada por UV radica en la etapa de iniciación la cual se puede dar de diferentes maneras:

Fotólisis directa por UV: Se da por la escisión directa de enlaces C-C y C-H (375 kJ/mol y 420 kJ/mol) y para ello se necesita alcanzar la energía de disociación de dichos enlaces. El producto final son especies radicálicas que van a funcionar como agentes iniciadores.

Rompimientos fotosensibles: Consiste en la incorporación de agentes capaces de captar con gran facilidad radiación solar y permiten la hemólisis efectiva de las cadenas poliméricas.

Incorporación de grupos carbonilo: Básicamente consiste en la presencia de grupos carbonilos generados durante el proceso de procesamiento que debido a su capacidad de absorción de energía UV se convierten en una excelente fuente de radicales y por ende de iniciadores.

Introducción de peróxidos o de sitios de instauración: Consiste en la incorporación de peróxidos dentro la matriz polimérica y su excitación por medio de radiación UV. Este proceso conllevará la formación de radicales de tipo hidroxilo y alcoxi los cuales pueden extraer hidrógenos de la cadena polimérica para generar alcoholes, agua y nuevos radicales.

Reacciones de estado singulete y triplete: En este tipo de reacciones existe la presencia de grupos cromóforos principalmente grupos carbonilo que tienen la capacidad de absorber radiación UV y pasar a estados excitados o de mayor energía, un punto clave de estas reacciones es que pueden transferir energía a átomos de oxígeno. Dichas especies reactivas de oxígeno pueden reaccionar con estructuras vinílicas u otro tipo de cadena insaturada ocasionando la formación de hidroperóxidos que dará inicio al proceso degradativo.

Como se mencionó, el estado triplete es el estado de mayor energía en donde procesos de transferencia energética darán como resultado la escisión de la cadena, y este último puede seguir dos vías distintas, la Norrish tipo I y Norrish tipo II [34].

La diferencia principal de estas dos vías es que el tipo I produce radicales y desarrolla monóxido de carbono, mientras que el tipo II produce una cetona a través de un mecanismo no radical. Ambos procesos resultan en una única ruptura, sin embargo, los productos del tipo I pueden sufrir más reacciones ya sea intra o intermolecular o por adición de oxígeno. En la figura 6 se pueden observar ambos mecanismos [34].

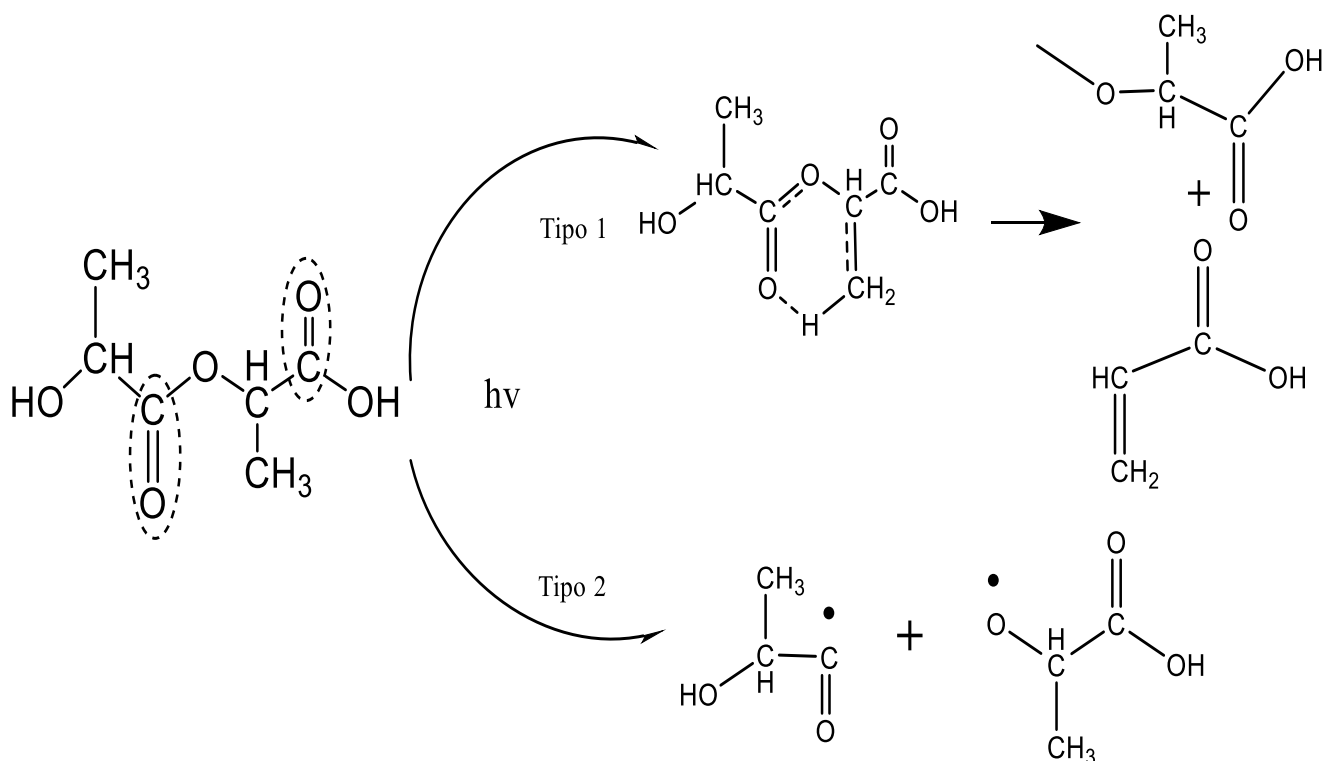


Figura 6. Representación esquemática de las reacciones tipo Norrish I y II.

2.5. Degradación acelerada

Los plásticos convencionalmente utilizados son altamente resistentes a la degradación bajo condiciones ambientales por lo que sus tiempos de vida media son muy prolongados. Con base en esto resulta complejo su estudio en la naturaleza ya que se necesitan de meses o años para apreciar algún cambio, en específico químico-estructural debido a procesos foto-oxidativos [41].

Las pruebas de degradación acelerada generalmente van dirigidas al estudio de recubrimientos de estructuras ya sea pinturas, permeabilizantes e incluso el área cosmética, en donde se busca evaluar el desempeño o tiempo de vida útil y determinar si el material puede funcionar adecuadamente en servicio. Sin embargo, en los últimos años se ha tratado de estudiar los procesos degradativos de

materiales poliméricos con el fin de simular y obtener una relación con la degradación natural [42].

Los dispositivos de degradación de la actualidad se basan en cámaras climatológicas o de intemperismo de origen comercial, las cuales proporcionan radiación de alta intensidad y fidelidad, temperatura y humedad relativa, que permite la determinación cuantitativa de los efectos de dichas variables de exposición. Si bien, no está diseñado para pruebas de alto volumen, permite el análisis de un gran número de muestras de manera simultánea [42].

Uno de los principales problemas del estudio de degradación acelerada es que existe no existe un método como tal que permita una degradación homogénea en el material. Esto trae consigo que durante el proceso de análisis se obtengan desviaciones experimentales muy elevadas, que obliga al uso de una gran cantidad de muestras y el gasto de una gran cantidad de materia prima. Para obtener resultados más confiables y evaluar de manera veraz la degradación se ha empezado a cuantificar la reproducibilidad de las técnicas de oxidación basados en espectroscopía de infrarrojo en donde se obtiene una relación directa de la degradación acelerada con cambios estructurales en el espectro FTIR e incrementos en las intensidades de algunas señales, en específico el grupo carbonilo [43].

En algunos estudios de degradación acelerada se ha observado que el principal mecanismo de degradación de los biopolímeros en específico de poliácido láctico y quitosano, es aquel mediado por procesos de hidrólisis. Sin embargo, la presencia de una fuente radiación y temperaturas elevadas también contribuye de manera importante al proceso degradativo [43].

Es de suma importancia señalar que cuando se tienen múltiples factores que contribuyen a la degradación es difícil determinar cuál es el predominante esto debido a que cada uno de ellos va a traer consigo cambios fisicoquímicos y mecánicos en el material. De esta manera, es importante tratar de correlacionar cada una de las propiedades obtenidas durante la caracterización del material para darnos una idea del grado de degradación o deterioro del polímero [43].

2.6. Técnicas de caracterización

2.6.1. Ensayo mecánico de tensión

Una parte fundamental de la caracterización de un material consiste en determinar sus propiedades mecánicas, el ensayo de tensión es uno de los ensayos mecánicos más simples e importantes ya que proporciona información muy valiosa del comportamiento mecánico de un material al ser sometido a una fuerza uniaxial, permitiendo visualizar su potencial para una posible aplicación.

Mediante el ensayo de tensión se pueden determinar diferentes propiedades que van desde la resistencia a la tensión, la ductilidad que se evalúa como el alargamiento del material hasta su rompimiento y el módulo de elasticidad que nos da una idea de la flexibilidad o rigidez que puede tener determinado material [44].

Como se mencionó con anterioridad en el ensayo de tensión se aplica una fuerza uniaxial a una velocidad constante y a su vez se monitorea su alargamiento hasta que el material falle, como la velocidad permanece constante a este ensayo se le considera cuasi estático, el tiempo que dure el ensayo de tensión estará determinado por la velocidad de separación de mordazas, la morfología de la probeta, así como de sus dimensiones, por ello es de suma importancia seguir cierta normativa que permita establecer estas variables [44].

A partir del ensayo de tracción se obtiene un diagrama de esfuerzo deformación con el cual se determinan las propiedades del material. Para el diseño de este diagrama es importante que con anterioridad al ensayo se realicen ciertas mediciones las cuales servirán como variables para realizar cálculos de los parámetros que definen al material. Estas mediciones son el ancho y grosor de la sección transversal de la probeta que permitirá la determinación del área transversal y a su vez el esfuerzo ingenieril (σ) y la longitud inicial de la probeta (L_0) para la obtención de la deformación unitaria (ϵ) [44].

En la figura 7 se puede observar cada una de las regiones correspondientes a un diagrama de esfuerzo deformación, como se puede visualizar, existe una región lineal en donde el material se comporta elásticamente. Al determinar la pendiente de esa región se obtiene el módulo de elasticidad el cual es una propiedad de suma importancia de un plástico y nos dice el grado de flexibilidad o rigidez que tendrá cierto material. Esta propiedad tiene un gran impacto para la elección de una aplicación por lo que se vuelve indispensable determinar durante el ensayo de tensión [44][45].

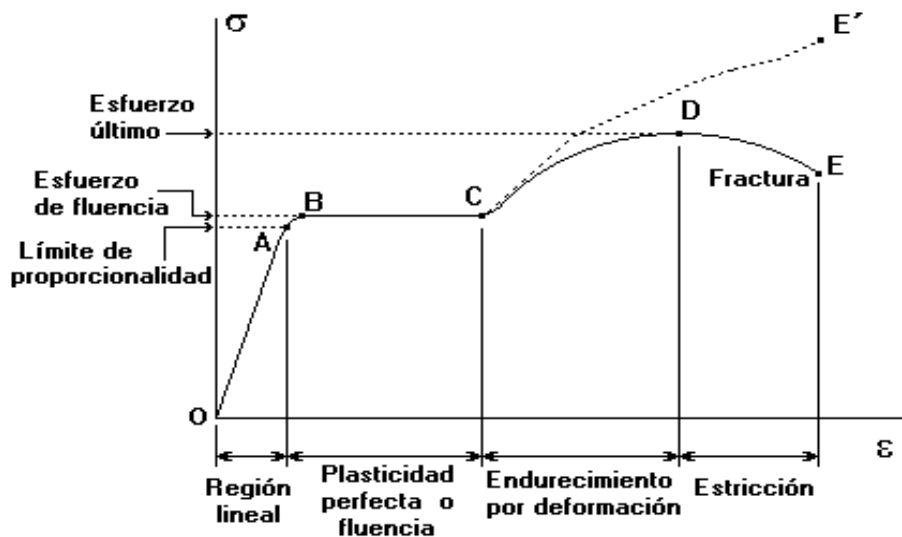


Figura 7. Representación gráfica de un diagrama esfuerzo-deformación.

2.6.2. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es una técnica de suma importancia en la caracterización de los materiales ya que nos permite obtener información muy valiosa relacionada con la estructura e interacciones de los componentes de determinado material. Como toda técnica espectroscópica se basa en la interacción de la materia con ondas electromagnéticas correspondientes a la región de infrarrojo [45].

Las moléculas al interactuar con radiación infrarroja suelen vibrar y rotar en diferentes direcciones es decir sufren transiciones vibracionales, y justamente ahí radica la diferencia con otras espectroscopías. La radiación infrarroja no tiene la

suficiente energía para ocasionar una transición electrónica como ocurre con la radiación ultravioleta y visible, sin embargo, como se mencionó con anterioridad puede ocasionar vibraciones en las moléculas y a su vez hacer cambiar el momento dipolar neto de éstas, es decir para que una molécula absorba en el infrarrojo es fundamental que exista un cambio en el momento dipolar [45].

Existen diferentes maneras en la que una molécula puede vibrar al interactuar con la radiación IR denominados modos vibracionales de los cuales pueden distinguirse dos categorías básicas: estiramientos y flexión. En una vibración de estiramiento existe un cambio en las distancias interatómicas a lo largo del eje entre dos átomos, por el contrario, en las flexiones se modifican los ángulos entre dos enlaces y se puede dar de cuatro maneras diferentes: Tijereteo en el plano, balanceo en el plano, aleteo fuera del plano y torsión fuera del plano [45].

2.6.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de suma importancia que permite determinar la estabilidad térmica de un material. Ésta consiste en el monitoreo continuo de la masa de un determinado material con respecto a la temperatura y bajo condiciones atmosféricas controladas. El estudio se puede realizar de dos maneras: mediante un incremento lineal de la temperatura (dinámico) y a temperatura constante (isotérmico) a través del tiempo [46].

A partir del análisis termogravimétrico se obtienen curvas de descomposición o termogramas los cuales representan gráficamente el porcentaje de masa de determinado material en función del tiempo o temperatura. Dicha curva presenta regiones horizontales en donde la masa permanece constante y regiones con pendientes descendientes las cuales van a determinar la velocidad con la que el material se degrada [46].

Existe una variante del análisis termogravimétrico denominada termogravimetría derivativa (TGD) la cual consiste en derivar la curva sigmoideal presente en el termograma en función de la temperatura o tiempo. La derivada nos da información

muy valiosa acerca de la velocidad de descomposición de un material a una determinada temperatura. La importancia del TGD radica en que nos proporciona una mejor resolución de tiempos o temperaturas en los que se produce un cambio de masa. En TGA como se mencionó con anterioridad se observan caídas o escalones mientras con el TGD se observan máximos lo que permite determinar de manera más exacta su valor. La temperatura de inflexión es una variable que se obtiene a partir del TGD y es la temperatura a la cual el material se descompone a mayor velocidad, este parámetro es de suma importancia ya que nos permite evaluar la estabilidad térmica del material [46].

2.6.4. Calorimetría Diferencial de Barrido

El análisis térmico diferencial o calorimetría diferencial de barrido se basa en el diferencial de temperaturas entre una muestra determinada y un blanco o control el cual es térmicamente inerte, en este análisis ambas muestras están sometidas al mismo programa de temperatura por lo que permite hacer una comparación de flujos energéticos [46].

Mediante esta técnica se pueden visualizar procesos de liberación de energía denominados exotérmicos y de absorción de energía llamados endotérmicos, es decir, se pueden determinar temperaturas de transición o cambios de fases intrínsecas del material o reacciones químicas que ocurren durante el proceso [46].

En la figura 8 se puede observar un termograma típico obtenido por calorimetría diferencial de barrido. En las regiones horizontales o con pendiente cero, la energía suministrada al sistema es utilizada para aumentar la temperatura en ambas muestras es decir el ΔT es igual a cero, cuando sucede una transición endotérmica todo el flujo energético proporcionado por el equipo es utilizado para ocasionar la fusión del material y no para aumentar la temperatura, sin embargo el blanco debido a que no sufre transiciones sigue aumentando su temperatura por lo que equipo aumenta el flujo energético a la muestra para lograr un equilibrio térmico. Cuando

todo el material haya fundido se reestablecerá el flujo y el proceso se podrá visualizar mediante la formación de un pico endotérmico [46].

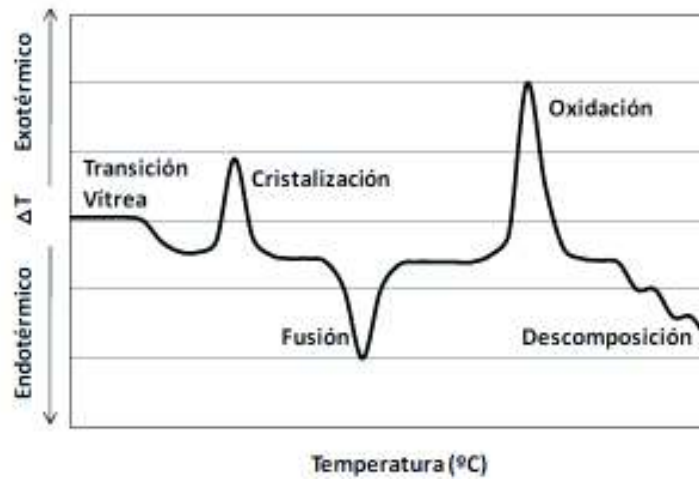


Figura 8. Termograma típico obtenido por DSC [46].

De manera similar ocurre en las transiciones exotérmicas, el material polimérico con el fin de adoptar un orden regular de sus cadenas libera energía al medio por lo que existe una disminución del flujo energético hacia la muestra, cuando el material ha culminado dicha transición el flujo se reestablece hasta estabilizar de nueva cuenta la línea base [46].

2.6.5. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica muy utilizada en investigación ya que te permite la obtención de imágenes con una alta resolución y con la capacidad de analizar características morfológicas, estructurales y químicas de una determinada muestra. Es una técnica topográfica, estructural y composicional en la cual un haz de electrones de alta energía denominados electrones incidentes son dirigidos hacia la muestra a través de una serie de lentes [46].

El haz incidente al impactar con la muestra genera dos tipos de electrones, los secundarios SE y retrodispersos BSE. Los electrones secundarios SE son aquellos que se generan cuando el haz incidente impacta sobre los átomos de la superficie

y son electrones de baja energía. Como dichos electrones provienen de la superficie van a contener información de la morfología de la muestra (información topográfica).

Por otra parte, los electrones retrodispersos son aquellos que llegan a mayor profundidad en la muestra, estos últimos no interactúan con los átomos de la muestra, por lo que contienen información debido a desviaciones de hasta a 180° producto del campo magnético de los núcleos atómicos. Tanto los BSE y SE serán recolectados por detectores los cuales registrarán las cantidades de electrones y los convertirán en una señal digital que se interpretarán como una intensidad de color para construir una imagen [46].

3. HIPÓTESIS

Las películas basadas en los biopolímeros PLA/Quitosano se degradan más rápidamente en comparación con las películas puras de PLA. Además, las películas con el agente compatibilizante poseen mejores propiedades mecánicas y menores tiempos de degradación.

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo general

- Estudiar el efecto de la degradación acelerada sobre las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de películas extruidas de PLA, PLA y quitosano con y sin compatibilizante.

4.2 Objetivos específicos

- Preparar películas de PLA, PLA/Quitosano con y sin compatibilizante por la técnica de extrusión.
- Degradar las películas procesadas utilizando un equipo de degradación acelerada durante distintos periodos de tiempo.
- Estudiar el efecto de la degradación acelerada sobre la estructura química de los polímeros mediante espectroscopía de infrarrojo (FTIR).
- Determinar el comportamiento mecánico de las películas mediante el ensayo de resistencia a la tensión.
- Analizar la morfología de las películas utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Determinar el comportamiento térmico de las películas por termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1 MATERIALES

- ✓ Quitosano (M=190000-310000 Da, 75-85% desacetilación, de Sigma-Aldrich).
- ✓ PLA 2003d (M=120000 g/mol) de Natureworks.
- ✓ Anhídrido maleico (M=98.06 g/mol) de Sigma Aldrich.
- ✓ El PLA y quitosano fueron molidos antes de su uso y el anhídrido maleico se usó tal como se recibió.

5.2 METODOLOGÍA

5.2.1. Preparación de películas de PLA y quitosano

Primeramente, se pesaron por separado cada uno de los componentes de las mezclas, según la formulación específica para cada película elaborada. Posteriormente en un vaso de precipitado de 250 ml se vertieron cada uno de los componentes y se agitó mecánicamente durante 15 minutos hasta obtener una mezcla homogénea.

Las mezclas poliméricas fueron procesadas por extrusión utilizando un extrusor (marca Atlas, modelo LME) a 32 rpm y a temperaturas de 160 °C y 170°C correspondientes al cañón del extrusor y al dado respectivamente. Es importante mencionar que para mantener la geometría plana de la película fue necesario utilizar un sistema de enfriamiento por aire a la salida del extrusor. Una vez terminada la película, se cortó, almacenó y etiquetó en una bolsa sellada. En la tabla 1 se muestra la composición de cada una de las películas obtenidas.

Tabla 1. Formulación de las diferentes películas degradadas.

ID	Composición de las películas (%)		
	Quitosano	PLA	Anhídrido maleico
PLA	0	100	0
PLA/QS 10 %	10	90	0
PLA/QS/AM 10%	10	90	0.25

5.2.2. Degradación acelerada

Con base en la caracterización realizada de las diferentes películas, se decidió seleccionar aquellas que presentaron mejores propiedades mecánicas y morfologías homogéneas. Las películas PLA, PLA QS 10% y PLA QS AM 10% fueron sometidas a degradación acelerada utilizando un equipo Q-Lab QUV/se. UV, condensación de agua y control de irradiación. Las películas se degradaron en seis intervalos de tiempo (tabla 2), bajo las condiciones recomendadas por la norma ASTM 154 que incluyen dos pasos:

1. 8 horas de irradiación UV con 4 lámparas de 0.89 w/m² a 50°C.
2. 4 horas de condensación de agua a 40°C.

Tabla 2. Identificación correspondiente a los diferentes intervalos de degradación.

ID	Tiempo de degradación (h)
T0	0
T1	48
T2	96
T3	144
T4	192
T5	240
T6	288

5.2.3. Caracterización

5.2.3.1. Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

El efecto de la degradación sobre la estructura química de los polímeros utilizados se realizó por espectroscopía de infrarrojo de transformada de Fourier en un espectrofotómetro FTIR Nicolet en modo ATR, en intervalos de frecuencia de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} con un promedio 32 barridos.

5.2.3.2. Ensayo de resistencia a la tensión

Se determinaron las propiedades mecánicas de las películas en una máquina universal de United SSTM-5kN equipado con una celda de carga de 5kN a una velocidad de cruceta constante de 1 mm/min y una separación de mordazas 20 mm. El espesor de las películas se determinó con un micrómetro marca Mitotuyo y las dimensiones se mantuvieron en un rango de 0.3 y 0.6 mm de espesor y un ancho de 5.2 mm.

5.2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido

Se estudió el efecto de la degradación sobre la morfología de las películas por microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un microscopio electrónico de barrido (JEOL JSM-5410LV) con un voltaje de 20 kV, equipado con un sistema de INCA y un detector de rayos X de energía dispersiva (Instrumento Oxford). Las muestras fueron montadas en portamuestras de cobre utilizando cinta de carbono de doble cara y se recubrieron con oro. La observación se realizó con alto vacío y un detector de electrones secundarios.

5.2.3.4. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en un equipo pyris 1 TGA de Perkin Elmer utilizando portamuestras de porcelana. Las muestras se pesaron en un portamuestras de porcelana obteniendo valores de aproximadamente 4 mg y se calentaron en un intervalo de temperatura de 27° C a 600°C a una velocidad de calentamiento de 10°C / min y atmósfera de nitrógeno, posteriormente se calentó hasta 900°C a 50°C/min en atmósfera de oxígeno para eliminar los residuos del portamuestras.

5.2.3.5. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El comportamiento térmico de las películas se estudió por calorimetría diferencial de barrido, utilizando un analizador DSC 8500 de Perkin Elmer. Se realizó un primer calentamiento a una velocidad de 10°C / min de 0°C a 200°C y atmósfera de nitrógeno 20 ml/min. Posteriormente las muestras se sometieron a un enfriamiento y a un segundo calentamiento bajo las mismas condiciones de temperatura y velocidad del primero. Los datos obtenidos del segundo calentamiento se analizaron en el software Pyris Manager Ink

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Preparación de películas

Se obtuvieron películas a partir de mezclas poliméricas de PLA, Quitosano con y sin anhídrido maleico, como se muestra en la tabla 1. Las películas obtenidas presentaron un ancho y un espesor de aproximadamente de 5.2 mm y 0.5 mm respectivamente. Es importante mencionar que se lograron preparar películas hasta con 15% p/p de quitosano, lo cual es prometedor debido a las propiedades antimicrobianas y antifúngicas que este último presenta.

Por otra parte, en base a sus propiedades mecánicas se decidió degradar las películas de PLA, PLA/QS 10% con y sin anhídrido maleico, esta última con la finalidad de evaluar el efecto del compatibilizante sobre la degradación acelerada del material.

6.2. Estudio de la degradación acelerada

En la figura 9 se muestra las imágenes digitales de las películas sometidas a los diferentes tiempos de degradación, y como era de esperarse, se observaron cambios importantes de coloración y de morfología superficial. La película de PLA no degradada presentó un alto grado de transparencia debido al carácter semicristalino del material, sin embargo, conforme se aumentaron los periodos de degradación se observó que las películas se tornaban más opaca adoptando una coloración blanquecina. Este comportamiento permaneció hasta las 288 horas de degradación y se le atribuyó al aumento de la cristalinidad del material producto de la degradación y la formación subsecuente de cadenas poliméricas de bajo peso molecular. Éste mismo comportamiento ha sido observado por otros grupos de investigadores [48]. De igual manera, las películas de PLA aumentaron su rigidez a lo largo de los diferentes tiempos de degradación como consecuencia de los entrecruzamientos de sus cadenas poliméricas.

Por otra parte, las películas PLA QS y PLA QS AM también presentaron cambios notorios de color, y se observó un oscurecimiento paulatino del color amarillo del quitosano hasta adoptar una coloración naranja-oscuro, estos cambios se relacionan con la aparición de grupos funcionales cromóforos que pueden producirse por exposición a la radiación [49].

Además, se logró identificar la presencia de grietas aisladas en la película de PLA QS a partir de las 240 horas, manifestándose de una manera más pronunciada durante el último tiempo de degradación, por el contrario, la película con el agente compatibilizante, manifestó grietas de menor tamaño hasta las 288 horas de degradación, lo que sugiere que la presencia de anhídrido maleico confiere cierta resistencia a la degradación.

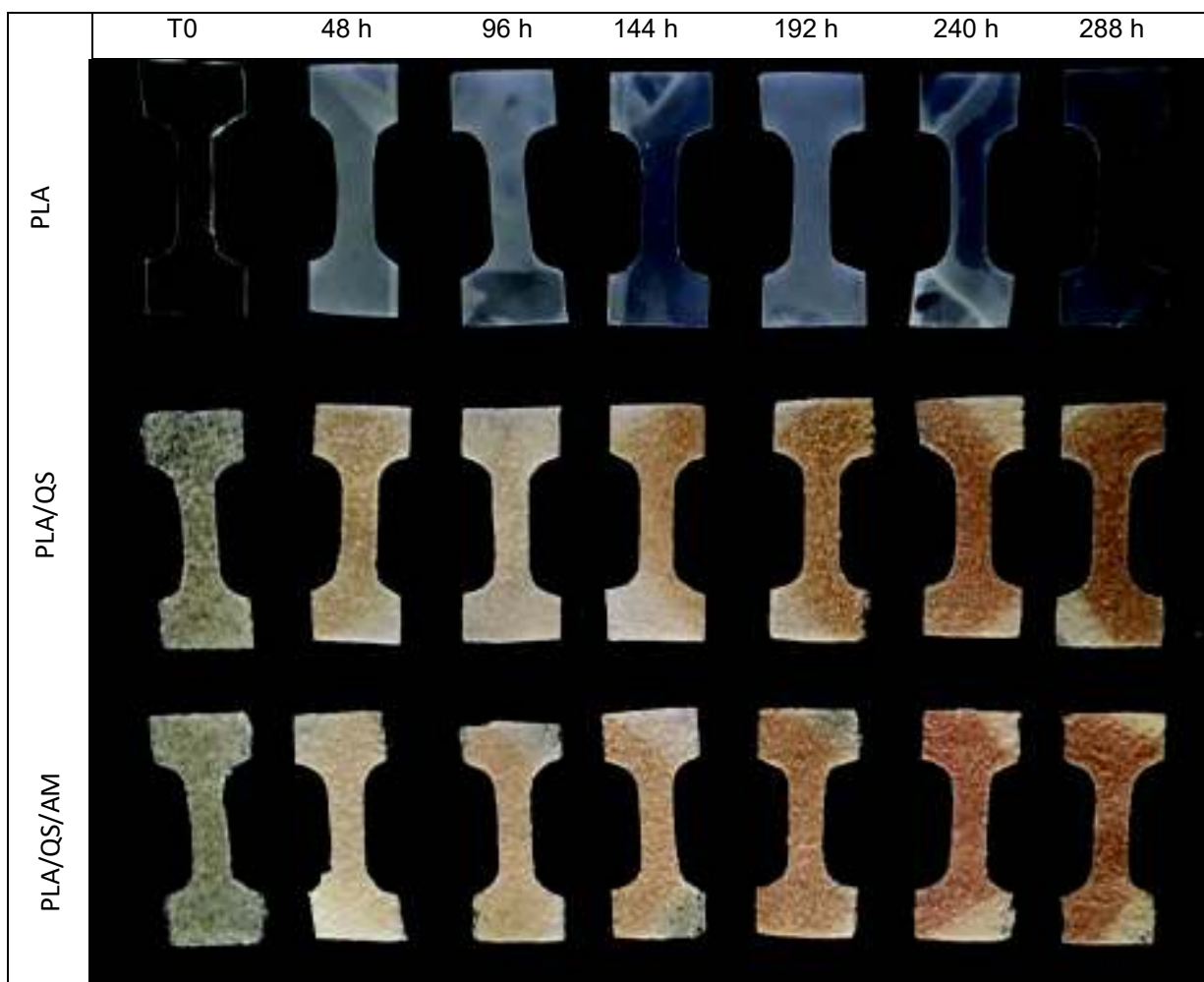


Figura 9. Imágenes digitales de las películas correspondientes a los diferentes periodos de degradación

6.3. Análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

6.3.1. Espectros de infrarrojo

En la figura 10 se muestran los espectros de infrarrojo para cada uno de los componentes puros. El PLA mostró las señales características del grupo funcional éster, presentando los estiramientos del grupo carbonilo (C=O) a 1745 cm^{-1} , además de los estiramientos simétricos y asimétricos del enlace (C-O-C) a 1080 y 1178 cm^{-1} respectivamente. También se logró identificar los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) a 2992 y 2948 cm^{-1} , así como las flexiones asimétricas y simétricas de este grupo a 1453 y 1363 cm^{-1} respectivamente.

Por otra parte, el espectro del quitosano mostró los estiramientos característicos del grupo hidroxilo ($-\text{OH}$) a 3404 cm^{-1} y las flexiones (N-H) de la amida-II a 1667 cm^{-1} , de manera similar también se logró identificar la torsión de la amina (NH_2) a 1569 cm^{-1} . Así mismo se logró obtener el espectro de infrarrojo para el anhídrido maleico en donde se identificaron los estiramientos asimétricos y simétricos del grupo carbonilo a 1852 y 1740 cm^{-1} , además de los estiramientos asimétricos y simétricos de los enlaces (C-O-C) a 1110 y 1053 cm^{-1} respectivamente.

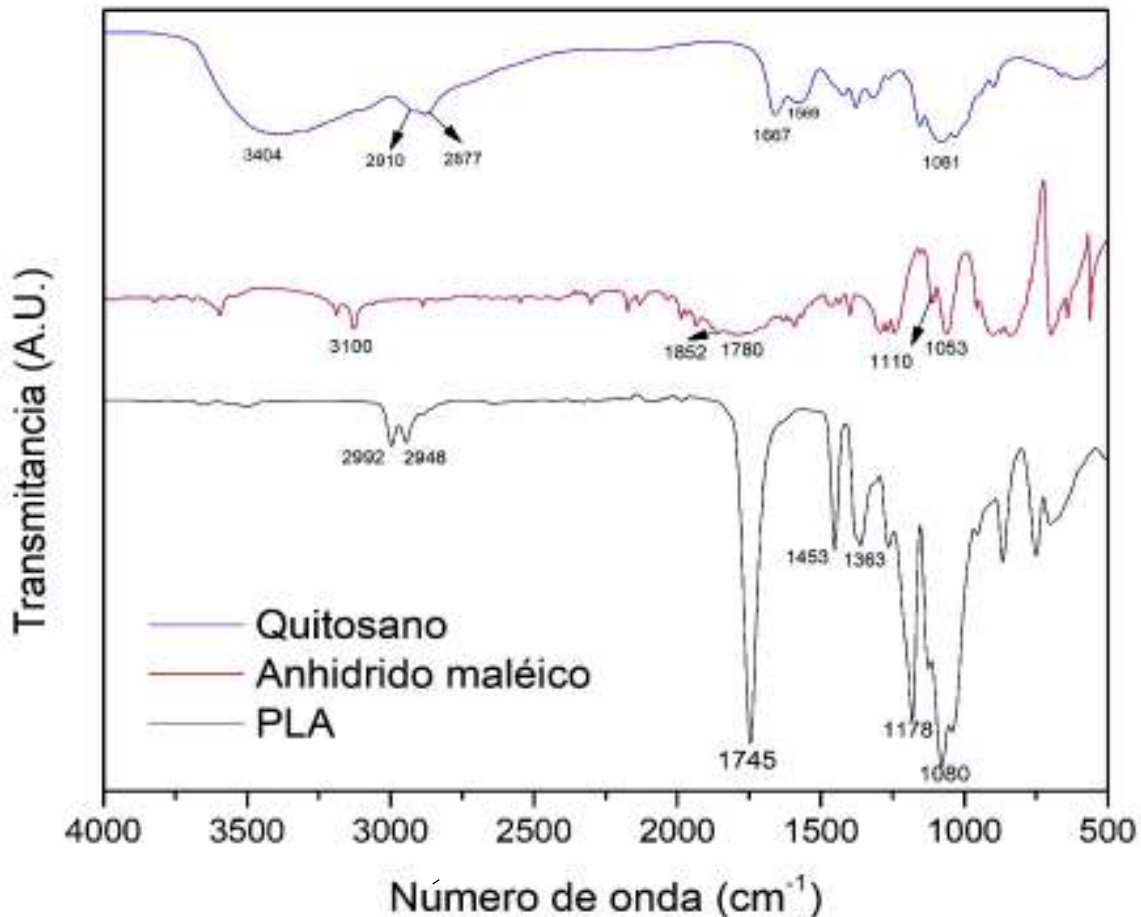


Figura 10. Espectros de infrarrojo de los componentes puros

En las figuras 11-13 se muestran los espectros de infrarrojo para las películas de PLA, PLA QS y PLA QS AM respectivamente, a diferentes tiempos de degradación. La película de PLA mostró la aparición de una nueva banda alrededor de los 890 cm^{-1} a partir de las 192 horas de degradación, la cual se atribuye a la flexión simétrica de una doble ligadura presente en un producto de la foto degradación del PLA [50]. Por otra parte, no fue posible identificar otros cambios en el espectro de infrarrojo asociados a otros mecanismos, posiblemente por la alta resistencia a la degradación presentada por esta película.

En la figura 12 se muestran los espectros IR para la película PLA QS a diferentes tiempos de degradación. Se observa en el espectro que a partir de las 244 horas comienza a aparecer una nueva banda a 3450 cm^{-1} que se hace más intensa en el último tiempo de degradación. Esta banda es asignada a estiramientos de grupos hidroxilo (OH), y su presencia se atribuye a la degradación por hidrólisis de los

componentes del material [51]. Esta película al igual que la del PLA también presentó la aparición de una banda a 890 cm^{-1} a las 140 y 192 horas de degradación. De manera similar en los últimos dos tiempos se logró identificar una nueva banda a 900 cm^{-1} correspondiente a la flexión asimétrica de dobles ligaduras, las cuales como ya se mencionó con anterioridad están presentes en las cadenas de PLA foto degradadas.

Por último, en la figura 13 se puede observar el espectro de infrarrojo para la película PLA QS AM a diferentes tiempos de degradación. Esta película mostró un comportamiento similar a la del PLA QS. Se observó la aparición de la banda del grupo hidroxilo a las 288 horas de degradación como consecuencia de la hidrólisis del material y se logró identificar las bandas de los estiramientos simétricos y asimétricos de dobles enlaces a 890 y 900 cm^{-1} asociados a la foto degradación de la película.

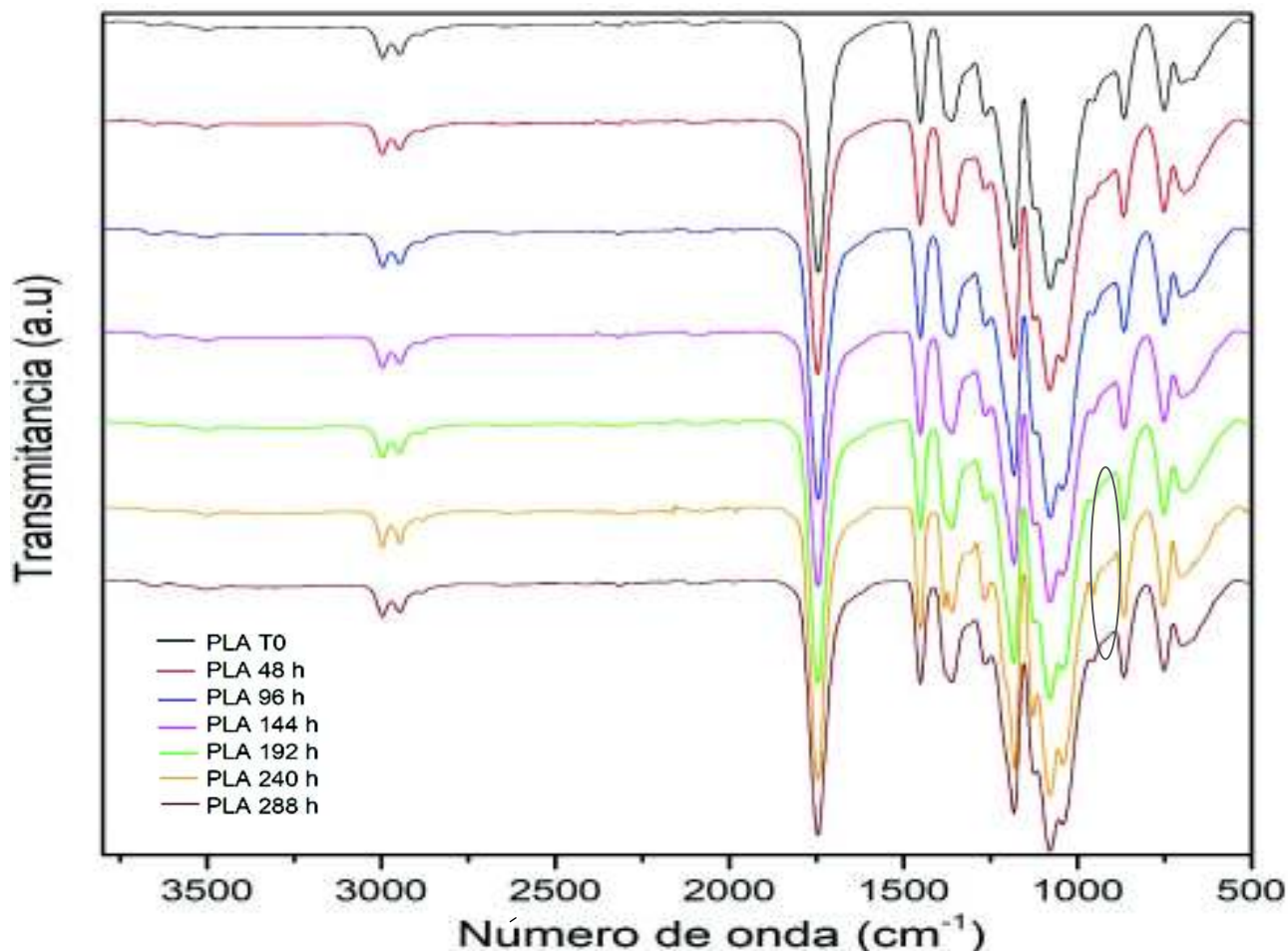


Figura 11. Espectros de infrarrojo de la película PLA a diferentes tiempos de degradación

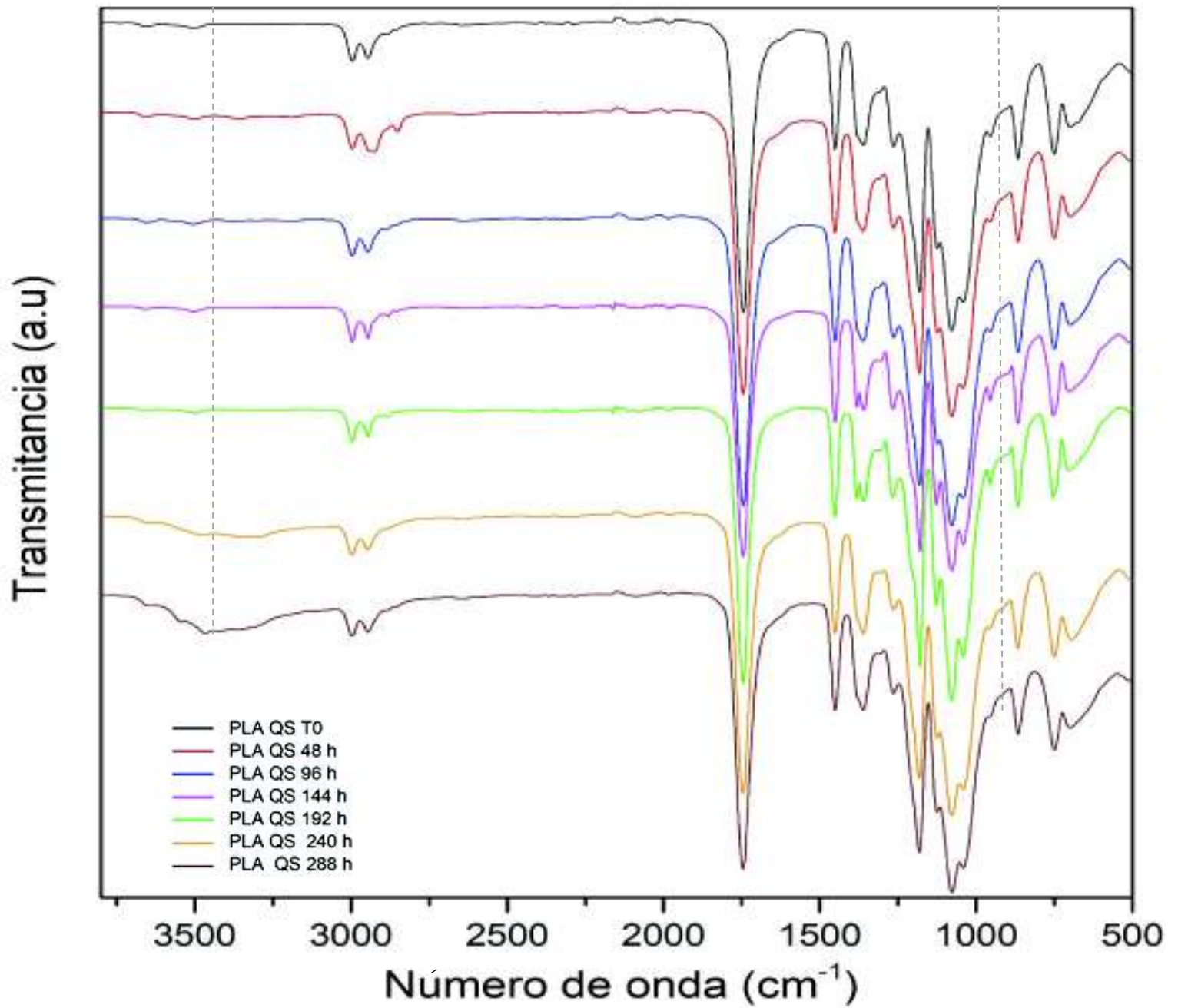


Figura 12. Espectros de infrarrojo de la película PLA QS a diferentes tiempos de degradación

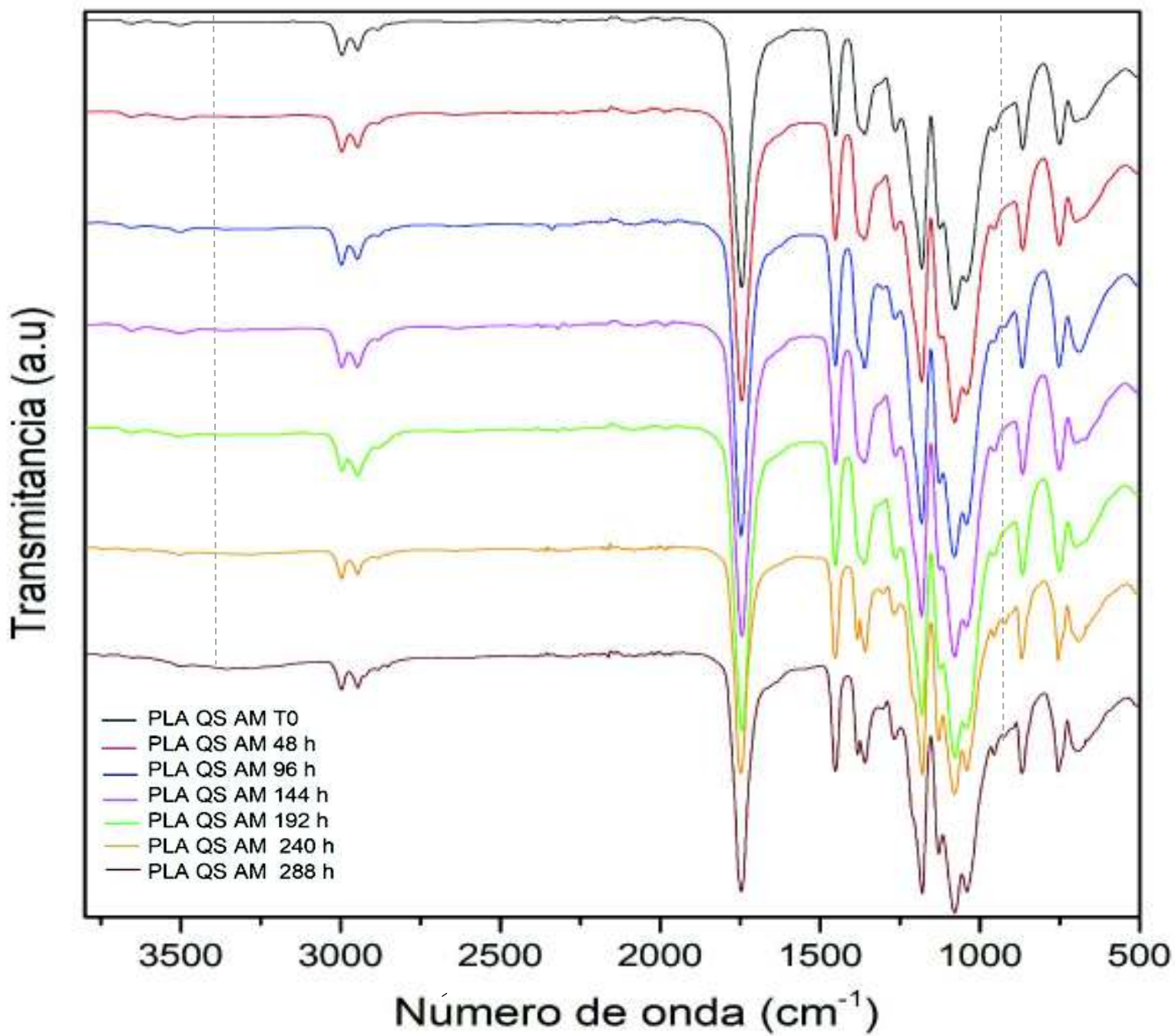


Figura 13. Espectros de infrarrojo de la película PLA QS AM a diferentes tiempos de degradación

6.3.2. Índice de carbonilo

Cuando un polímero es expuesto a una determinada fuente de energía, ya sea radiación ultravioleta o altas temperaturas, ocurren ciertas rupturas y reacciones subsecuentes de oxidación a lo largo de la cadena polimérica que traen como resultado la formación de macromoléculas con grupos carbonilo. En base a esto, el índice de carbonilo se ha convertido en el indicador más utilizado para el monitoreo de la oxidación química y degradación de los polímeros [52][53].

A partir de los espectros de infrarrojo, el índice de carbonilo fue determinado mediante una relación de absorbancias integradas o áreas, utilizando la banda del grupo carbonilo a 1750 cm^{-1} y una banda de referencia correspondiente a la flexión simétrica del grupo metilo a 1453 cm^{-1} la cual no es sensible a la fotooxidación [52].

En la figura 14 se muestra el índice de carbonilo de cada una de las películas degradadas, se observó un aumento en el índice de carbonilo para cada una de ellas conforme se aumenta el periodo de degradación, obteniéndose los valores más elevados a las 288 horas de degradación. Este comportamiento nos indica la existencia de rompimientos acumulativos de las cadenas poliméricas por efecto de la radiación ultravioletas y por ende que el material sí está llevando un proceso degradativo. Es importante mencionar que resulta sumamente complejo el estudio de la degradación de materiales compuestos, debido a la existencia de múltiples mecanismos implicados en la degradación de los componentes individuales, sumado a esto, el estudio por FTIR de materiales compuestos, involucra una serie de modificaciones tanto en la intensidad de las señales de estudio como en las longitudes de onda absorbidas producto de las interacciones intermoleculares de los componentes del material. Con lo anterior, resulta incorrecto hacer una comparación del grado de degradación de materiales con diferente composición basándose únicamente en el índice de carbonilo [54].

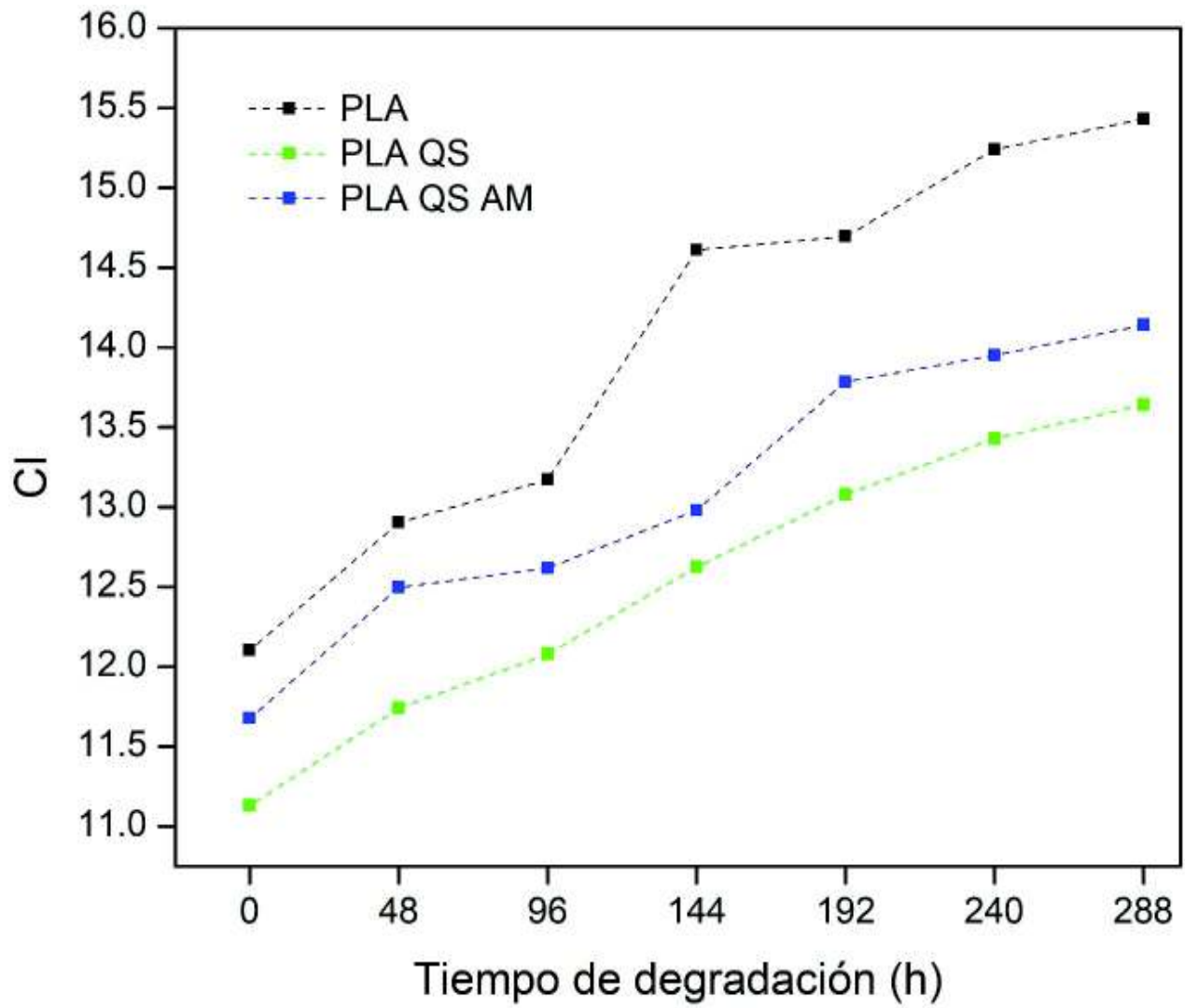


Figura 14. Índice de carbonilo de las películas a diferentes periodos de degradación

6.4. Microscopía electrónica de barrido

6.4.1. Micrografías de superficie

Figura 15 se muestra el efecto de la degradación sobre la morfología de superficie de las películas, estudiadas a diferentes tiempos de degradación. La película de PLA puro como era de esperarse presentó superficies lisas, homogéneas y sin deformaciones al tiempo cero (T0), por el contrario, la película PLA QS y PLA QS AM mostraron algunas deformaciones de superficie con separación de fases producto reducida miscibilidad del sistema. La película PLA QS AM evidenció un ligero aumento en la homogeneidad con la adición de anhídrido maleico, sin embargo, en estudios adicionales, fue posible determinar el efecto de este sobre la película.

La película PLA mostró el efecto de la degradación hasta las 192 horas con presencia de pequeñas grietas aisladas en la superficie de la película, siendo más evidente este fenómeno a las 240 y 288 horas de degradación en donde se observaron grietas de mayor tamaño en ciertas regiones del material.

Por el contrario, las películas PLA QS y PLA QS AM mostraron grietas desde las primeras 96 horas, sin embargo, la película con únicamente quitosano fue la que manifestó mayor daño por efecto de la degradación, con presencia de grietas de gran tamaño sobre los cúmulos de quitosano distribuidas a lo largo de la superficie de todo el material. Ambas películas evidenciaron el mayor efecto a las 288 horas correspondiente al último tiempo de degradación.

Por otra parte, se pudo observar que la adición del anhídrido maleico mejoró la adhesión interfacial del quitosano en la matriz polimérica de PLA, observándose una disminución de cúmulos de la fase dispersa en la película. Este efecto ocasionó que esta última fuese menos susceptible a la degradación acelerada.

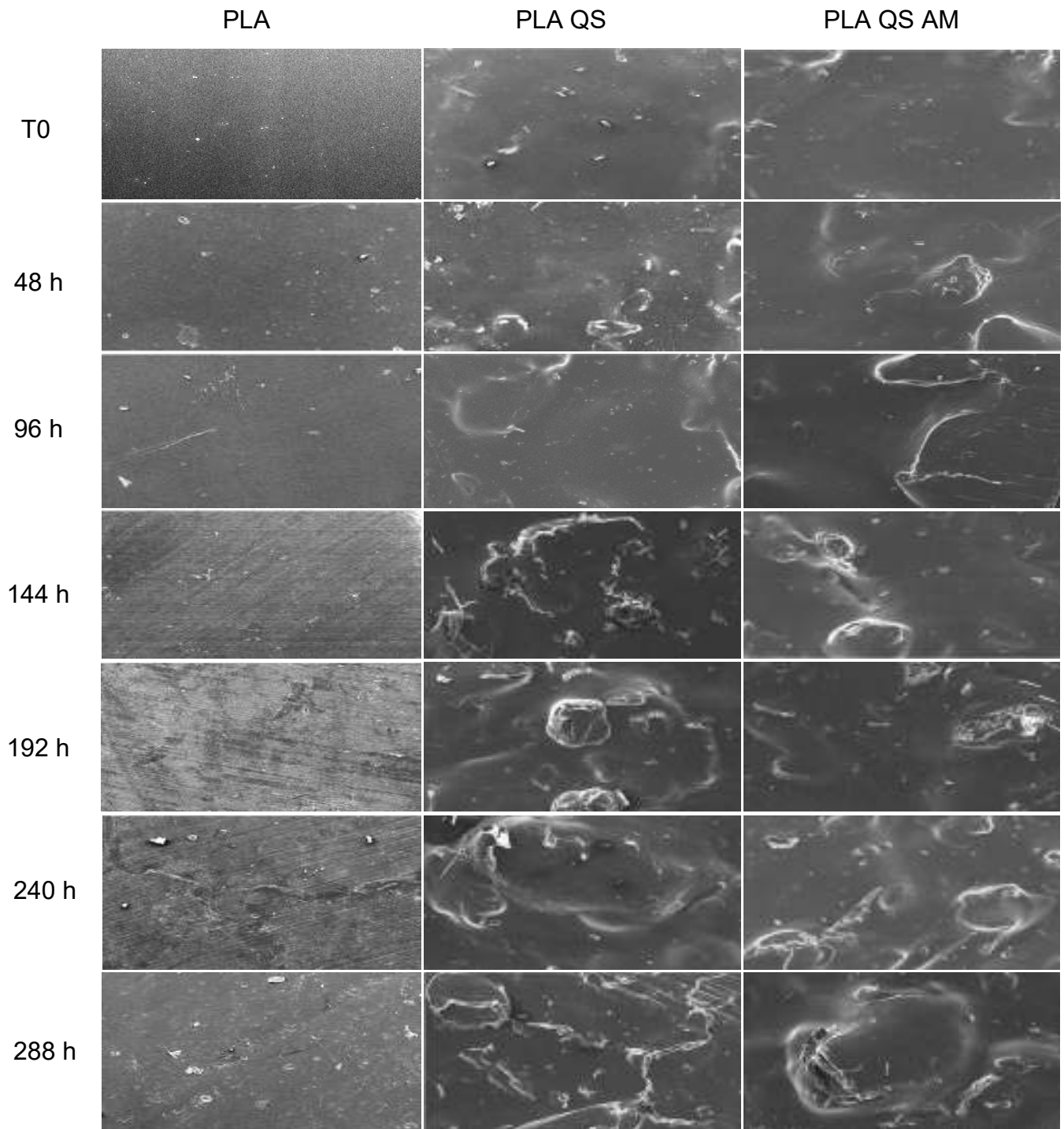


Figura 15. Micrografías de superficie de las películas correspondientes a los diferentes tiempos de degradación. Magnificación de 150 x, barra de escala 400 μm

6.5. Propiedades mecánicas residuales

6.5.1. Módulo de elasticidad residual

En la figura 16 se puede observar el comportamiento del módulo elástico residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación. La película de PLA mostró un incremento gradual en dicha propiedad durante las primeras 144 horas de degradación, en donde se alcanzó un valor residual 155.17 %, como se muestra en la tabla 3. Este comportamiento sugiere la presencia de entrecruzamientos de las cadenas poliméricas de PLA por efecto de la radiación ultravioleta, en donde la formación de nuevos enlaces covalentes disminuye drásticamente la movilidad y flexibilidad de las cadenas poliméricas, aumentando de manera significativa la rigidez de la película [55]. Sin embargo, el aumento de la cristalinidad de dicha película también podría considerarse otro factor implicado en este comportamiento. A partir de las 144 horas de degradación el módulo elástico del PLA tendió al decremento, a pesar de este comportamiento los valores del módulo de elasticidad no fueron menores en comparación de la película sin degradar, ya que solo se alcanzaron valores de 111.7 % a las 288 horas, correspondiente al último tiempo de degradación.

Por otra parte, la película PLA QS AM mostró un comportamiento similar al del PLA con incrementos máximos de 157.81 % a las 144 horas de degradación, para posteriormente disminuir y alcanzar valores de 90.37 % a las 288 horas de degradación. Esto sugiere que posiblemente las dobles ligaduras presentes en las moléculas de anhídrido maleico reaccionan con las especies radicáticas, contribuyendo al incremento de entrecruzamientos de la película. La película PLA QS mostró un comportamiento totalmente diferente a las mencionadas con anterioridad, presentando una disminución del módulo elástico desde las primeras 48 horas de degradación y continuando con esa misma tendencia, hasta alcanzar un módulo elástico residual de un 52% a las 288 horas de degradación. Este comportamiento podría estar relacionado con la acumulación de quitosano en la interfase de la matriz polimérica que ocasionaría dos fenómenos; el primero la

interferencia de los entrecruzamientos entre las cadenas del PLA y el segundo la formación de grietas en los cúmulos de quitosano, lo que favoreció la estricción y rompimiento de la película sin la necesidad de la aplicación de grandes esfuerzos.

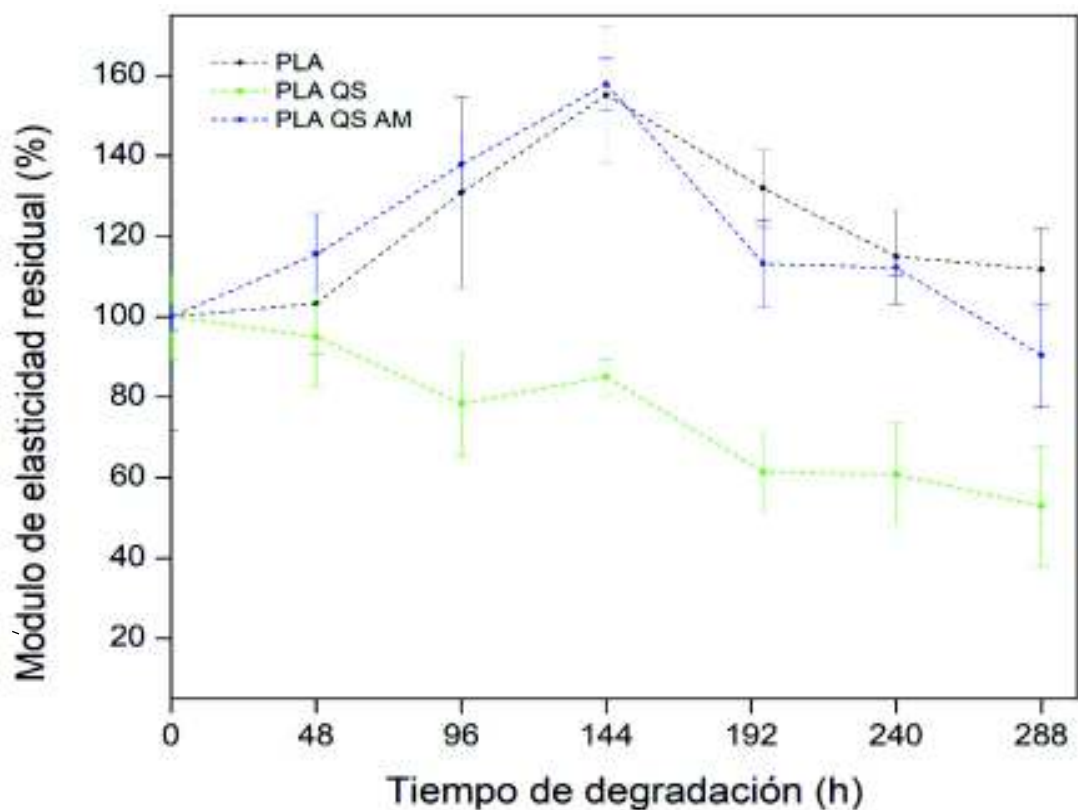


Figura 16. Módulo de elasticidad residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación

Tabla 3. Valores del módulo elástico residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.

Tiempo de degradación (h)	PLA	PLA QS	PLA QS AM
0	100	100	100
48	103.29	95.07	115.56
96	130.85	78.37	137.84
144	155.17	85.08	157.81
192	131.92	61.38	113.18
240	115	60.78	112.2
288	111.7	52.91	90.37

6.5.2. Resistencia a la tensión residual

Un material se considera mecánicamente degradado cuando su resistencia a la tensión ha disminuido un 50% su valor original. En la figura 17 se muestra que la película de PLA presentó un aumento gradual de su resistencia durante las primeras 144 horas de degradación, en donde presentó un valor residual de 148.43%, como se puede observar en la tabla 4. Este comportamiento viene a reafirmar la alta prevalencia de entrecruzamientos del material y por ende la necesidad de la aplicación de grandes esfuerzos para hacer fallar el material.

Posterior a las 144 horas la resistencia empezó a disminuir, sin embargo, no fue posible alcanzar valores menores en comparación de la película sin degradar, ya que solo se obtuvo una resistencia residual de 113% a las 288 horas correspondiente al último tiempo de degradación.

Por otra parte, las películas de PLA QS Y PLA QS AM mostraron desde las primeras 48 horas de degradación una disminución en sus valores residuales de 85 % y 72% respectivamente. Esta tendencia permaneció durante cada periodo de tiempo excepto a las 144 horas en donde ambas películas presentaron un aumento en la resistencia residual. Este comportamiento podría estar asociado a la prevalencia de entrecruzamientos entre las cadenas poliméricas, como también se observó en las películas de PLA puro. Tanto las películas de PLA QS como la de PLA QS AM lograron perder más del 50% de su resistencia una vez culminadas las 240 horas de degradación, alcanzando la pérdida máxima de esta propiedad a las 288 horas con valores de 14.16% y 21.58% respectivamente.

Con base a lo visualizado en las micrografías de superficie y los valores de resistencia podemos determinar que la presencia de grietas en los cúmulos de quitosano ocasiona una disminución drástica de la resistencia de la película, ya que se necesitan cargas menores para causar la propagación de la grieta y la ruptura de la película. Por otra parte, como se especificó con anterioridad la película que contenía anhídrido maleico presentó generalmente valores de resistencia mayores en comparación con las películas que no lo contenían, este comportamiento podría estar relacionado por la homogeneidad de la película y la disminución de cúmulos

de quitosano en la matriz polimérica de PLA.

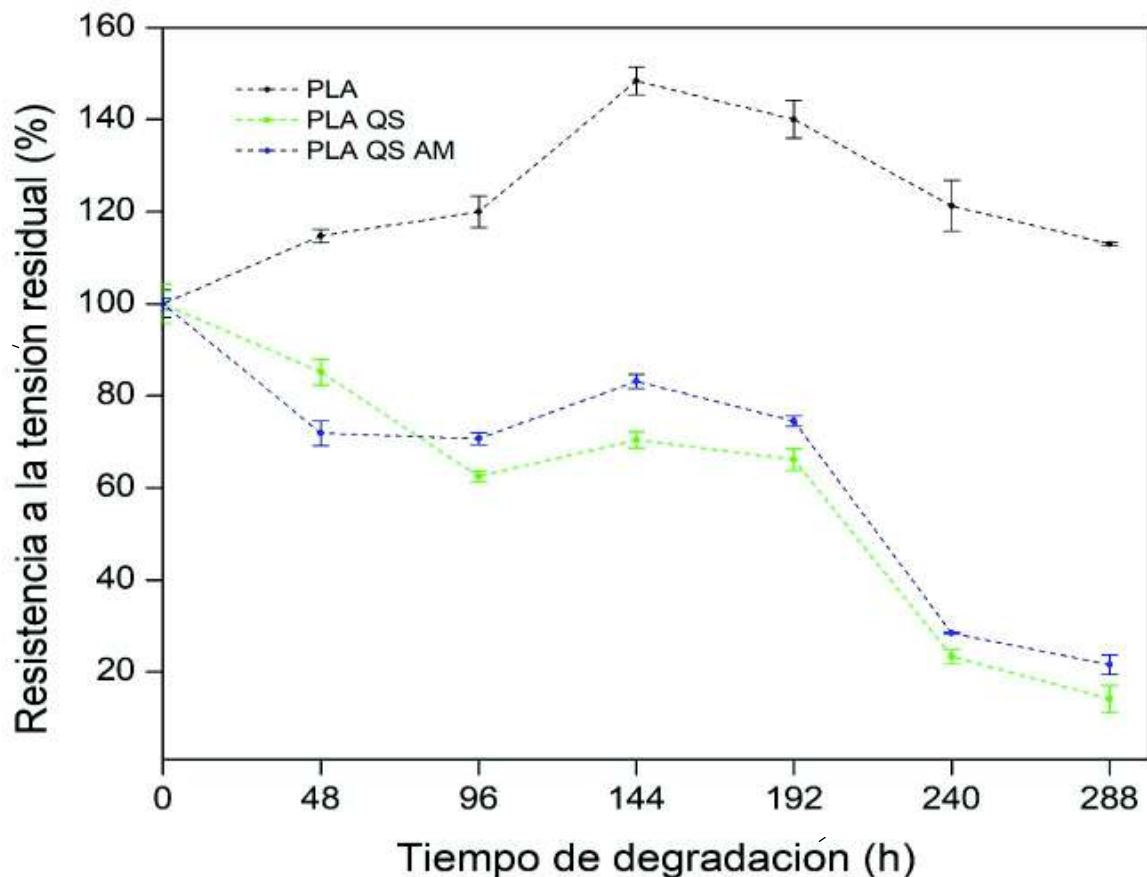


Figura 17. Resistencia a la tensión residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación.

Tabla 4. Valores de resistencia a la tensión residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.

Tiempo de degradación (h)	PLA	PLA QS	PLA QS AM
0	100	100	100
48	114.76	85.18	71.87
96	120.32	62.54	70.7
144	148.43	70.42	83.15
192	140.08	66.18	74.52
240	121.28	23.37	28.46
288	113	14.16	21.58

6.5.3. Elongación a la ruptura residual

Como se puede visualizar en la figura 18 la elongación a la fractura también se presenta de manera residual, cada una de las películas mostró una disminución de esta propiedad, sin embargo, la película de PLA lo hizo de manera más abrupta alcanzados valores de 24.42 % desde las primeras 48 horas, posterior a este tiempo la disminución se dio de manera gradual, hasta alcanzar una elongación de 13.8 % a las 288 horas de degradación. Este comportamiento se relaciona perfectamente con el del módulo elástico, en donde observamos un aumento en la rigidez de la película producto de los entrecruzamientos de las cadenas, que se ve reflejado con la disminución de la elongación del material en función del tiempo de degradación. Por otra parte, las películas PLA QS y PLA QS AM también disminuyeron sus porcentajes de elongación, pero en menor grado en comparación con la película de PLA, obteniendo la mayor pérdida a las 288 horas de degradación con valores de 52 y 50.25 % respectivamente, como se puede observar en la tabla 5. En general la película con anhídrido maleico presentó una disminución mayor de esta propiedad en comparación con la PLA QS, debido a la menor movilidad de las cadenas poliméricas en dicha película.

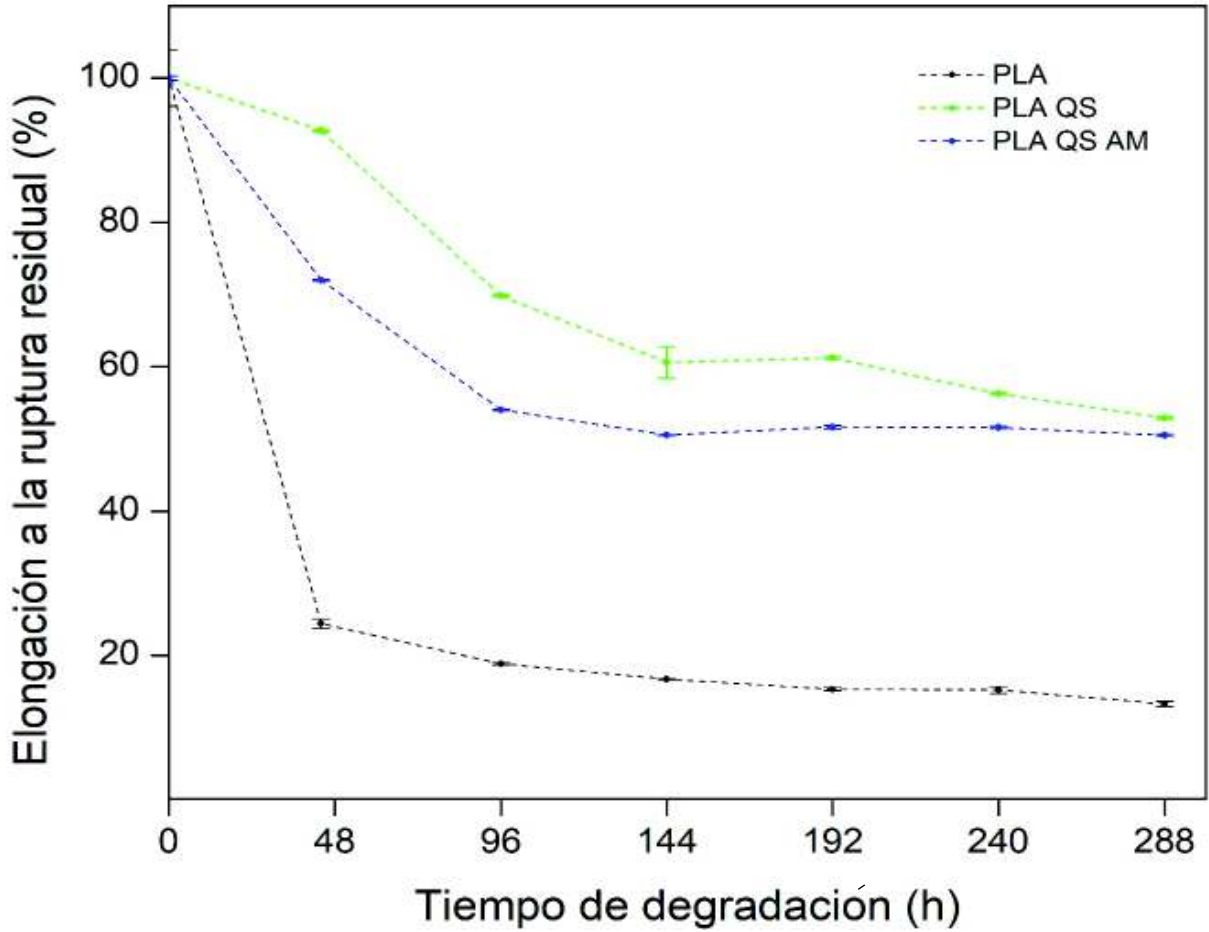


Figura 18. Elongación a la ruptura residual de las películas a los diferentes tiempos de degradación

Tabla 5. Valores de elongación a la ruptura residual de las películas correspondientes a cada periodo de degradación.

Tiempo de degradación (h)	PLA	PLA QS	PLA QS AM
0	100	100	100
48	24.42	92.73	71.99
96	18.85	69.84	54.04
144	16.71	60.61	50.54
192	15.32	61.22	51.64
240	15.21	56.28	51.6
288	13.28	52.91	50.25

6.6. Propiedades térmicas

6.6.1. Análisis termogravimétrico

En la figura 19 se muestran los termogramas de TGA para cada uno de los componentes puros. El quitosano mostró una degradación en 3 etapas, la primera ocurrió alrededor de los 34 °C correspondiente a la pérdida de humedad del material, la segunda etapa se observó a los 247.45°C producto de la degradación del anillo glicósido y una tercera a los 548°C relacionada con las cenizas restantes del material. El quitosano también mostró 3 temperaturas de inflexión correspondiente a cada una de las curvas sigmoidales, presentando un valor de T_{max} para la caída principal de 304.76 °C.

Por otra parte, el PLA puro se degradó en una sola etapa, iniciando a una temperatura de 300.70 °C y una T_{max} de 341.07 °C. De manera similar al PLA, el anhídrido maleico se degradó en un solo paso, presentando una temperatura de degradación inicial de 57.80 °C y una temperatura de inflexión de 103.04 °C.

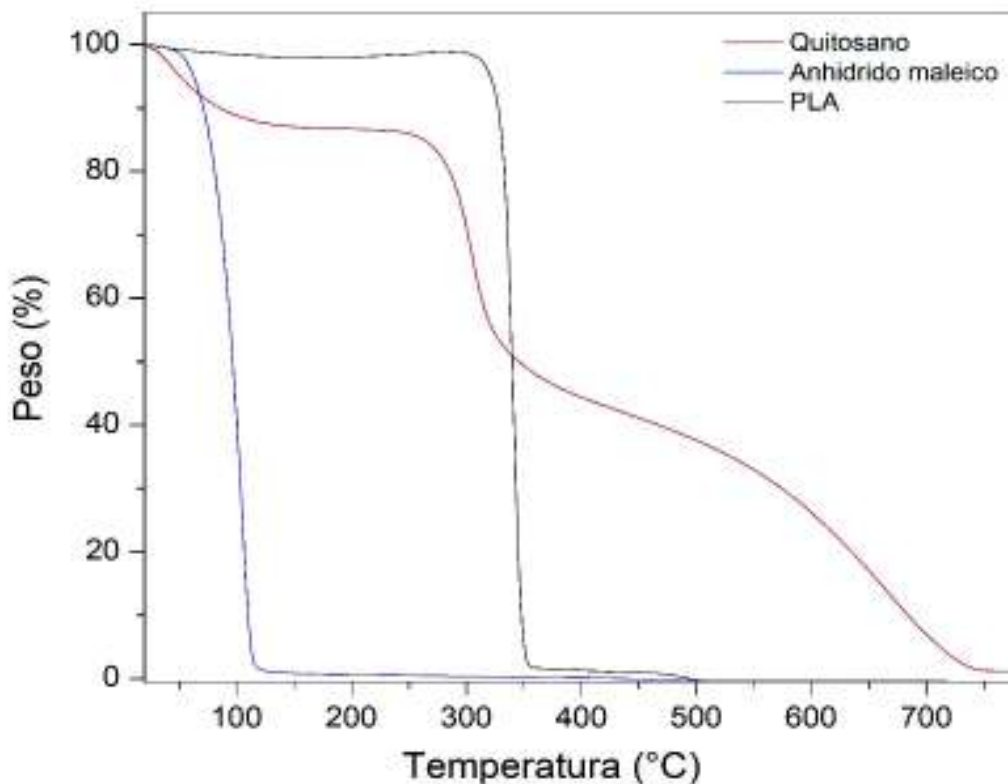


Figura 19. Termogramas de TGA de los materiales puros

Con la finalidad de determinar la estabilidad térmica, se realizó el análisis termogravimétrico a cada una de las películas degradadas. En la figura 20 se muestra los termogramas de las películas PLA, correspondientes a cada periodo de degradación, se observó un aumento gradual en las temperaturas de inflexión durante las primeras 144 horas de degradación, en donde se obtuvo un valor de 360.97 °C como se puede visualizar en la tabla 6. Este aumento en la estabilidad térmica del material se asocia al incremento de los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas y concuerda perfectamente con el comportamiento observado en las propiedades mecánicas [55].

A partir de las 144 horas de degradación se observó un cambio en la tendencia de las temperaturas de inflexión, con una disminución gradual de estas con respecto al tiempo, hasta alcanzar una temperatura de 352.14°C una vez culminado las 288 horas de degradación. Este comportamiento podría estar asociado a la pérdida del peso molecular, producto de la predominancia de rompimientos de las cadenas de PLA sobre los entrecruzamientos, que se ve reflejado en la disminución de la estabilidad térmica de la película.

Tabla 6. Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA.

PLA							
Tiempo de degradación (h)	0	48	96	144	192	240	288
Temperatura de inflexión (°C)	341.07	354.55	357.27	360.97	357.95	356.81	352.14

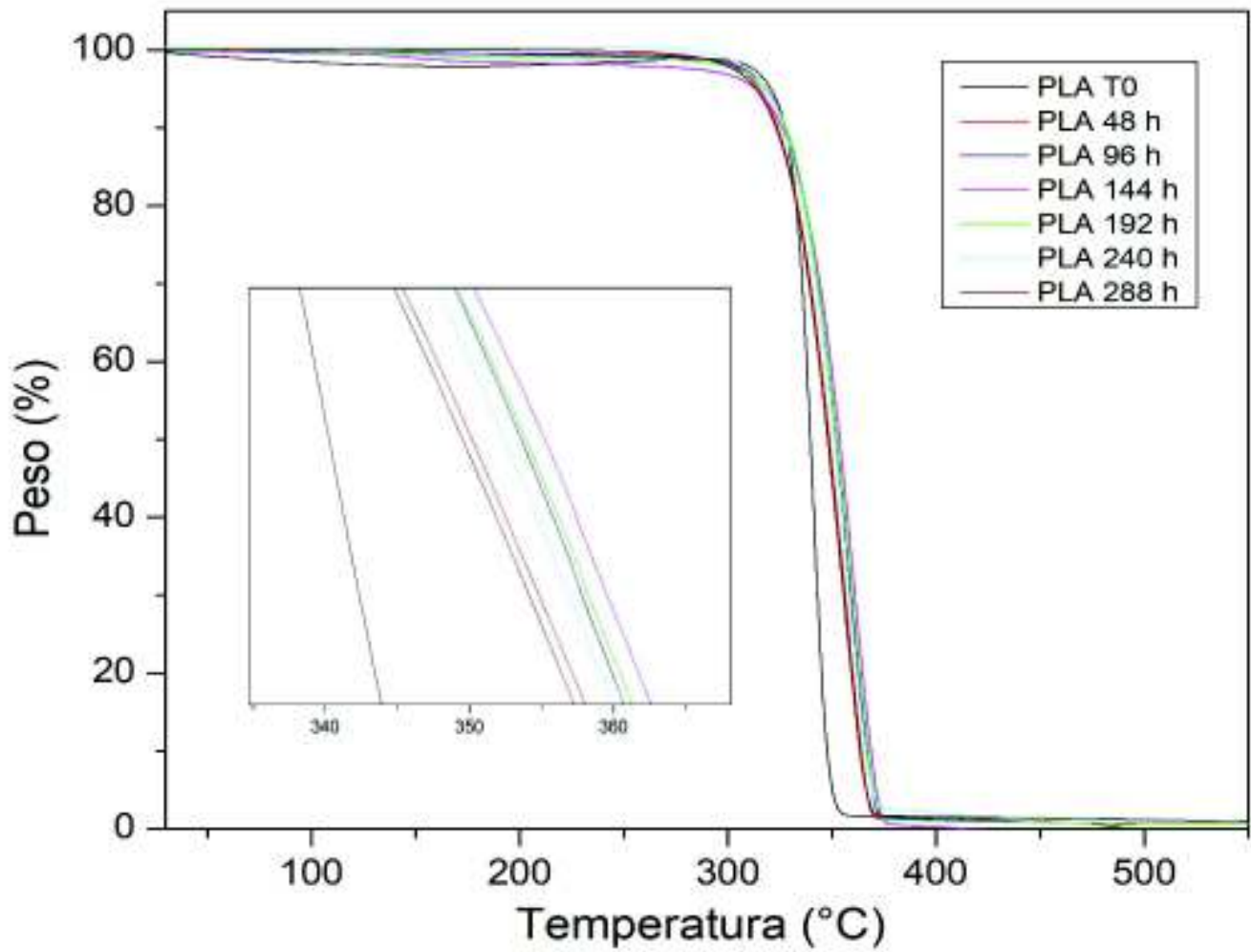


Figura 20. Termogramas de TGA para la película de PLA

Como se puede visualizar en la figura 21 la película de PLA QS mostró un comportamiento totalmente diferente a la del PLA, se observó una disminución de la estabilidad térmica de esta película desde las primeras 48 horas de degradación, continuando con esta tendencia hasta las 144 horas en donde se presentó un ligero aumento en la temperatura de inflexión con un valor de 347.28°C, este comportamiento sugiere que el rompimiento de las cadenas poliméricas prevalece desde las primeras 48 horas de degradación, es decir, las pérdidas de las propiedades del material inician en este periodo, este fenómeno podría estar relacionado por la alta susceptibilidad del quitosano para ser degradado bajo las condiciones a las que fue expuesto, principalmente a la radiación UV de 340 nm y la humedad presente en cámara de envejecimiento. Por otra parte, como se mencionó con anterioridad hubo un ligero incremento en la temperatura de inflexión a las 144 horas que podría estar relacionado con el aumento de la cristalinidad de esta película según los datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido. Posterior a las 144 horas de degradación la película continuó con la tendencia inicial, disminuyendo de manera importante las temperaturas de inflexión con respecto al tiempo, alcanzando la menor estabilidad térmica a las 288 horas de degradación con una temperatura de 336.26°C, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7. Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA QS.

PLA QS							
Tiempo de degradación (h)	0	48	96	144	192	240	288
Temperatura de inflexión (°C)	347.35	346.55	345.02	347.18	342.53	340.82	336.26

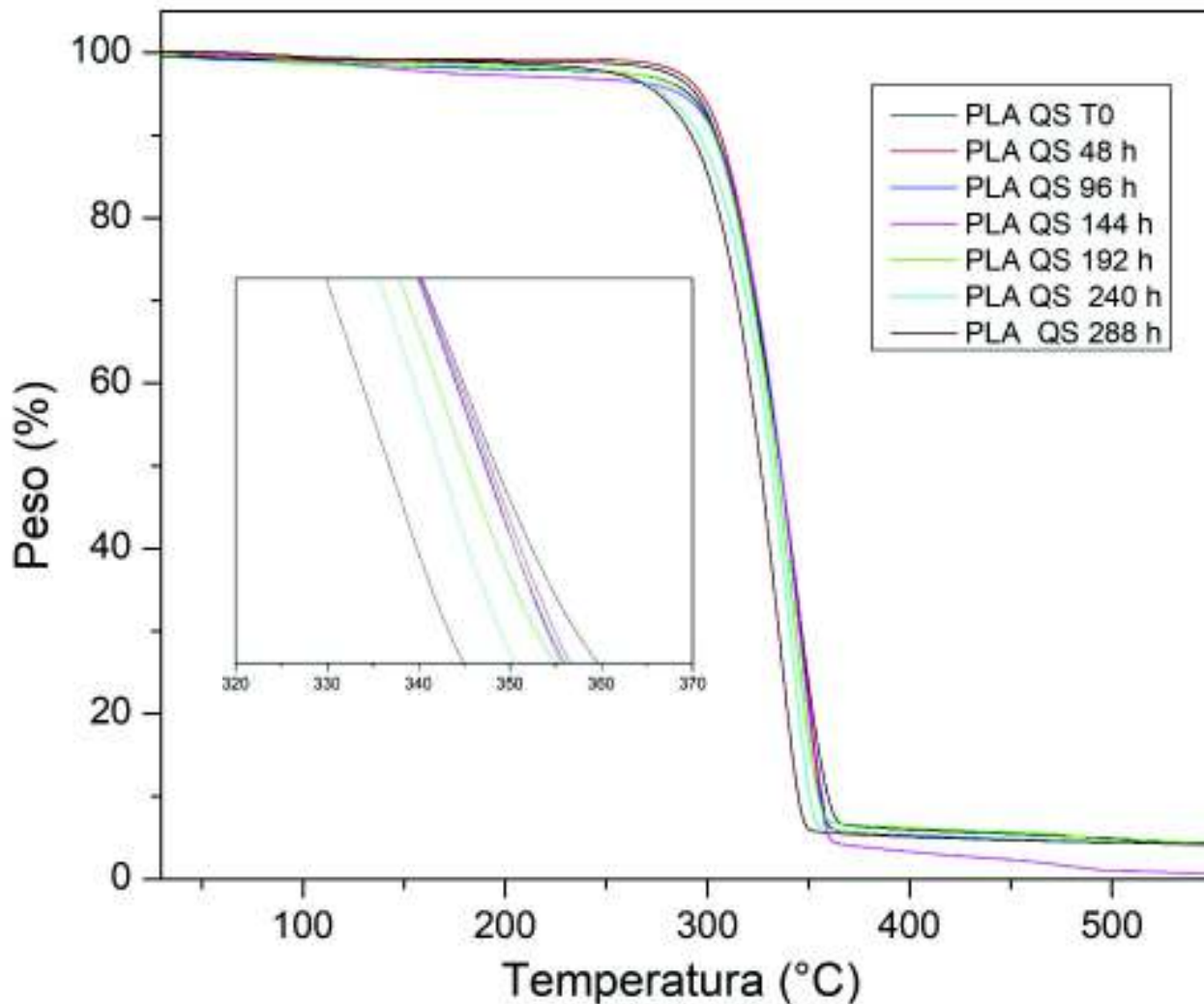


Figura 21. Termogramas de TGA para la película de PLA QS

En la figura 22 se puede visualizar los termogramas de la película PLA QS AM correspondientes a los diferentes periodos de degradación, primeramente, se pudo observar una disminución de la estabilidad térmica del material, independientemente del tiempo de degradación, es decir, todas las temperaturas de inflexión fueron inferiores a las de la película sin degradar. Sin embargo, dichas temperaturas presentaban una cierta tendencia, la película presentó una temperatura de inflexión de 341.90 °C a las 48 horas de degradación, la cual fue incrementando hasta alcanzar el valor más elevado de 352.14°C a las 144 horas, como se muestra en la tabla 8. Posiblemente este comportamiento este asociado al aumento de los entrecruzamientos del anhídrido maleico en la película, el cual al

exponerse a mayor tiempo de radiación genera mayor número de especies radicalicas que favorecen la formación de enlaces covalentes. Cabe mencionar que a partir de las 144 horas las temperaturas de inflexión empezaron a descender hasta alcanzar valores de 333.84 °C a las 288 horas, esta disminución de la estabilidad térmica es un indicativo del alto grado de degradación del material como consecuencia del tiempo exposición en la cámara de envejecimiento. Por otra parte, es importante mencionar que es sumamente complejo determinar con que especie o molécula reaccionara el anhídrido maleico durante el proceso degradativo ya que cada uno de los componentes de la película genera radicales que en algún momento pueden contribuir a la reacción con este agente.

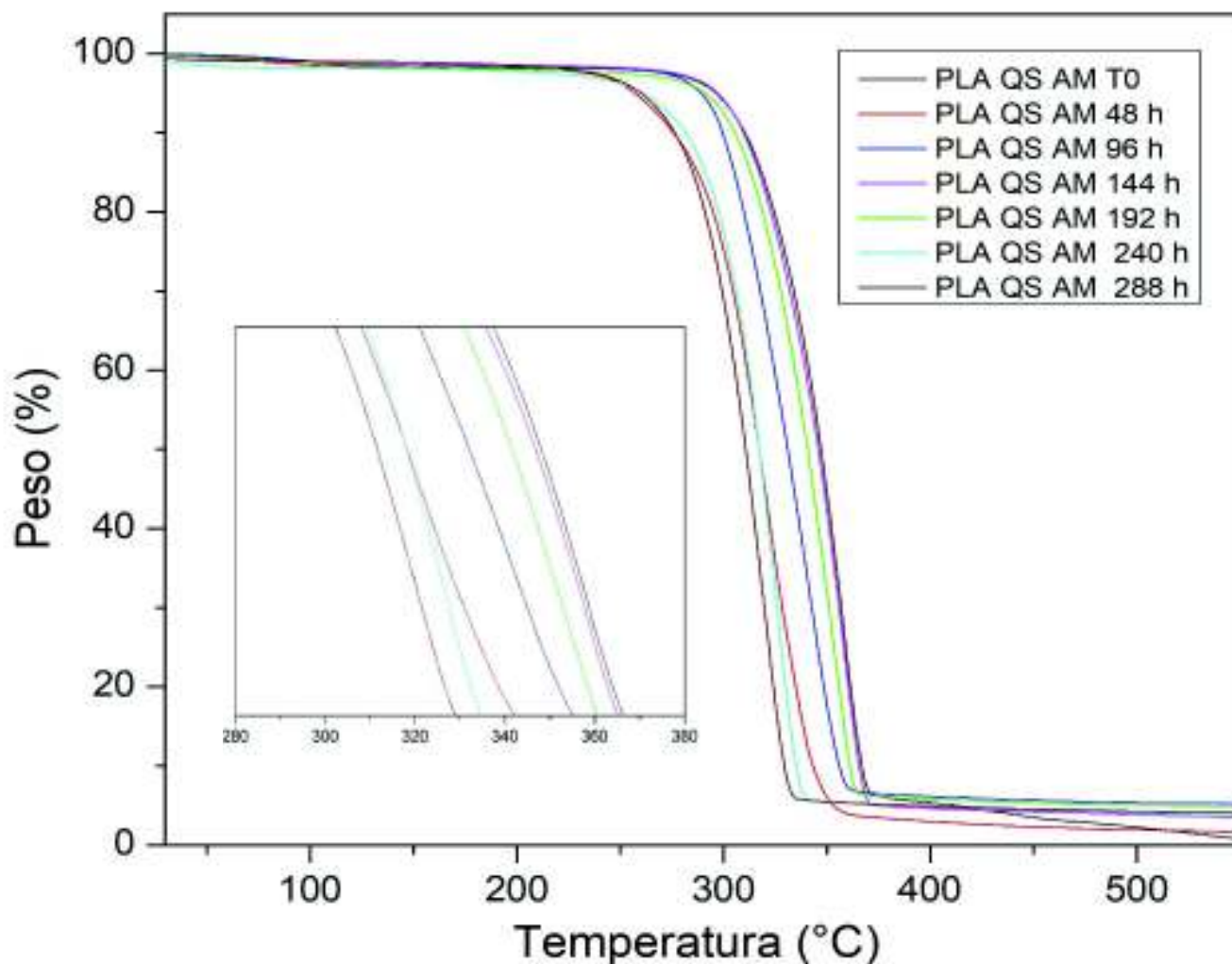


Figura 22. Termogramas de TGA para la película de PLA QS AM

Tabla 8. Temperaturas de inflexión de los termogramas de TGA correspondientes a las películas de PLA QS AM.

PLA QS AM							
Tiempo de degradación (h)	0	48	96	144	192	240	288
Temperatura de inflexión (°C)	353.88	341.90	343.21	352.14	350.67	339.50	333.84

6.6.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En la figura 23 se muestran los termogramas DSC para la película de PLA correspondiente a cada uno de los tiempos de degradación. No se observaron desplazamientos importantes de los picos endotérmicos y exotérmicos correspondientes a las transiciones de fusión, cristalización y a la pseudotransición vítrea, durante las primeras 192 horas de degradación, esto podría asociarse a la alta resistencia del material a ser degradado bajo las condiciones a las que fue expuesto. Este comportamiento también se pudo visualizar en otros análisis presentados con anterioridad.

Por otra parte, se pudo observar una ligera disminución en las temperaturas de transición vítrea (T_g) y la temperatura de fusión (T_m) en los últimos dos tiempos de degradación con respecto a la película sin degradar, siendo a las 288 horas en donde presentó la mayor variación, con valores de 61.44 y 148.38 °C respectivamente, este comportamiento posiblemente está asociado al aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas como consecuencia de la escisión de estas y por ende a la pérdida del peso molecular del polímero. Estos resultados tienden a indicar que a partir de las 192 horas inicia la prevalencia en la escisión de las cadenas poliméricas de PLA y por ende a partir de este tiempo se empiezan a percibir cambios en las propiedades fisicoquímicas del material, esto concuerda con los resultados obtenidos con otras técnicas de caracterización.

Por otra parte, como se puede visualizar en la tabla 9 la película de PLA presentó cambios importantes en los porcentajes de cristalinidad en los diferentes tiempos

degradación con respecto a la película sin degradar (T0), la cual presentó una cristalinidad de 36.81 %. Estos resultados confirman que el incremento en el módulo de elasticidad producto de la disminución de las cadenas poliméricas se debe a los entrecruzamientos de las cadenas del polímero y al aumento en la cristalinidad de material.

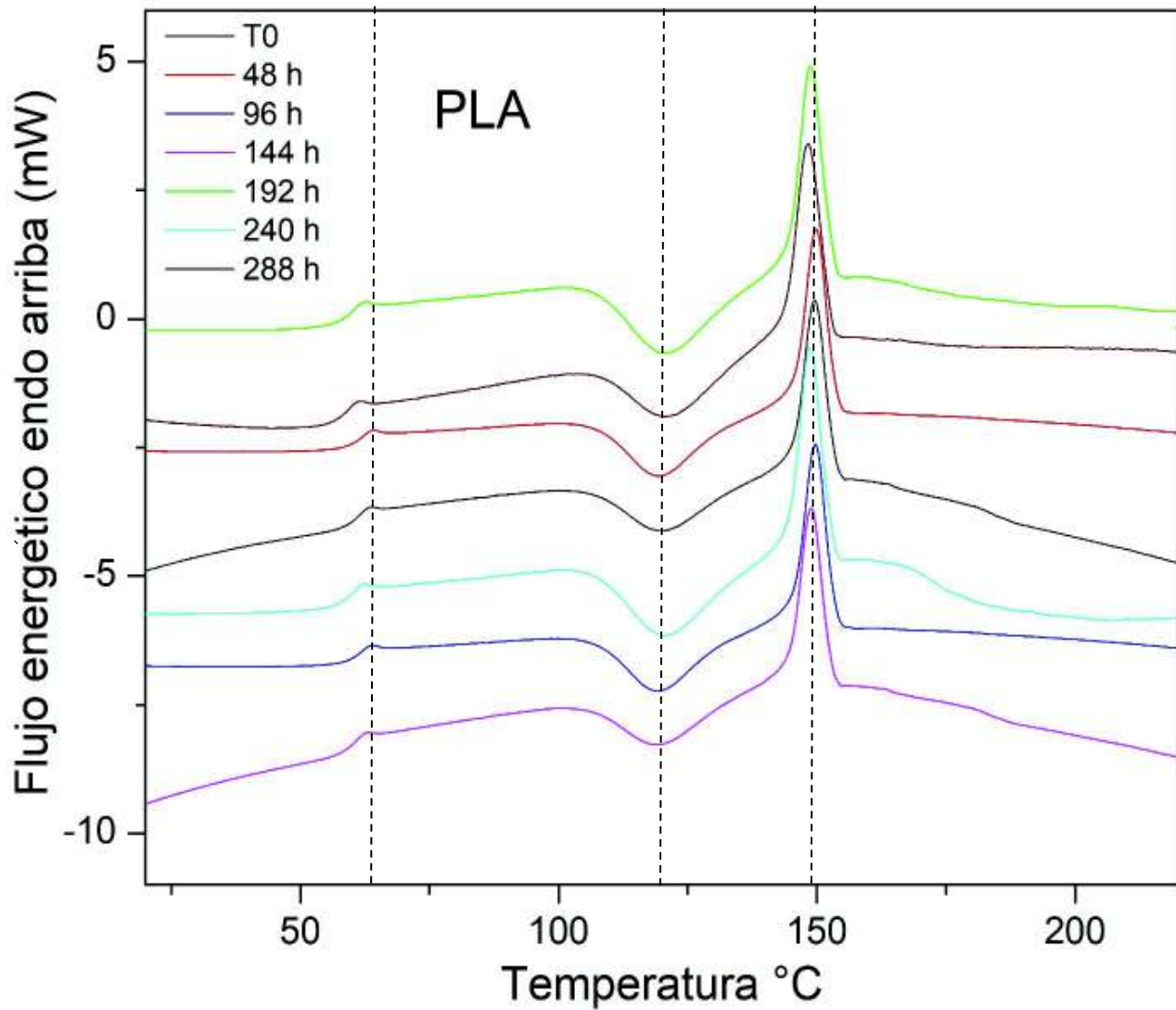


Figura 23. Termogramas DSC del PLA

Tabla. 9. Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película de PLA correspondientes a los diferentes tiempos de degradación.

PLA				
Tiempo de degradación (h)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
0	63.45	120.07	149.72	36.81
48	63.98	119.45	149.77	38.14
96	63.84	120.07	149.73	38.30
144	63.12	119.45	149.20	39.37
192	62.49	120.39	148.74	39.90
240	62.29	120.08	148.68	39.74
288	61.44	120.30	148.38	39.79

Para la película PLA QS los termogramas de DSC se presentan en la figura 24, los picos correspondientes a la pseudotransición vítrea presentaron ligeros desplazamientos a la izquierda con respecto a la película sin degradar a partir de las 240 horas de degradación, tiempo al cual manifestó una temperatura de transición vítrea (Tg) de 61.61°C, esta misma tendencia permaneció para el último tiempo de degradación (288 horas) mostrando un valor de Tg de 60.68°C. Este comportamiento, como se mencionó con anterioridad, podría estar asociado al aumento de la movilidad de la cadena polimérica como consecuencia de la degradación del material [49].

Por otra parte, como se puede observar en la tabla 10 las temperaturas de cristalización (Tc) del material disminuyeron gradualmente desde las primeras 44 horas, mantenido esta misma tendencia durante todo el proceso degradativo, siendo a las 288 horas de degradación en donde presentó la caída máxima de alrededor de 4°C. Este comportamiento puede ser explicado por la fácil cristalización de las cadenas de menor peso molecular como consecuencia de la degradación del material polimérico. Este proceso no se presentó en la película de PLA puro debido a la mayor resistencia de este último a las condiciones expuestas en la cámara de degradación y posiblemente al alto grado de entrecruzamientos del material [55].

La película PLA QS también mostró cambios importantes en los porcentajes de cristalinidad (Xc%), el material sin degradar (T0) presentó una cristalinidad de un

39.20 % la cual fue aumentando progresivamente con respecto a los tiempos de degradación, alcanzando el máximo incremento de alrededor de un 5% una vez culminado las 288 horas de degradación. Este comportamiento se debe a la reorganización o migración de segmentos amorfos degradados en fases cristalinas, a este proceso se le conoce quimicristalización y ha sido reportado por múltiples investigadores [56][57].

Por otra parte, las transiciones endotérmicas correspondientes a la fusión del material mostraron un comportamiento peculiar. Primeramente, se observó la aparición de un segundo pico endotérmico a partir de las 96 horas el cual fue incrementando su intensidad con respecto al tiempo de degradación. Esto podría tener correlación con la disminución de las temperaturas de cristalización de la película. Cuando la cristalización ocurre a T_c más bajas, menos cristales perfectos se forman, estos últimos pueden recristalizar a temperaturas más elevadas. Consecuentemente los cristales formados (recristalizados) son más estables y son los que contribuyen a la segunda transición T_{m2} [58].

Por otra parte, los valores de la T_{m1} disminuyeron gradualmente con respecto al tiempo de degradación, alcanzando el valor más bajo de 146.61 °C a las 288 horas, este comportamiento es un indicativo de la pérdida del peso molecular del material por efecto de la degradación que ya se ha mencionado con anterioridad.

Tabla 10. Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película PLA QS correspondientes a los diferentes tiempos de degradación.

PLA/QS				
Tiempo de degradación (h)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
0	62.56	118.82	148.37	39.20
48	62.19	118.18	148.27	41.45
96	62.37	117.28	148.26-53.22	42.31
144	62.34	116.24	148.05-152.96	43.95
192	62.02	117.53	147.87-153.10	44.62
240	61.61	115.98	147.61-153.22	44.33
288	60.68	114.96	146.96-152.43	45.41

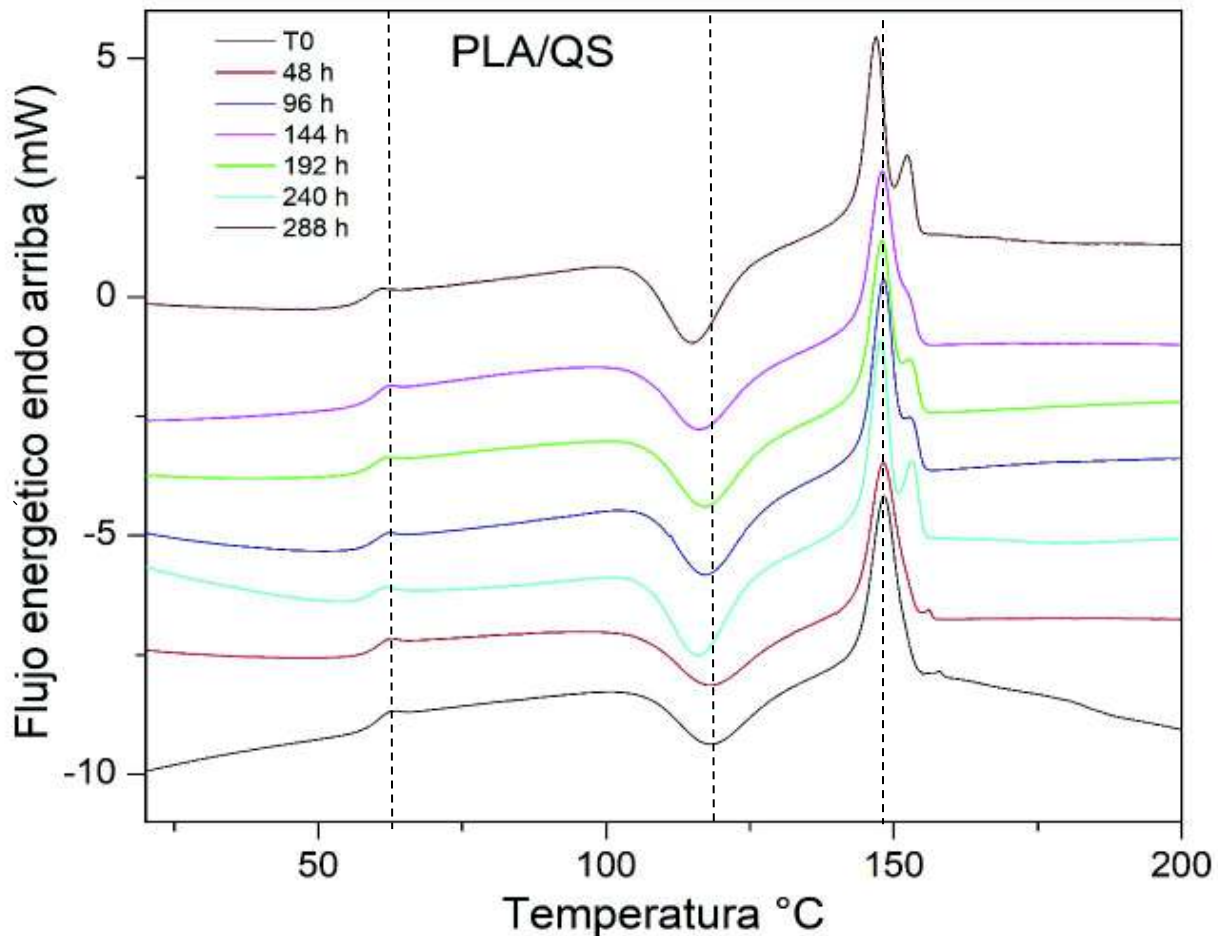


Figura 24. Termogramas DSC de la película PLA QS

En la figura 25 se muestran los termogramas DSC para la película PLA QS AM. Se pudo observar un ligero desplazamiento del pico de transición vítrea a menores temperaturas a las 240 y 288 horas de degradación. Este comportamiento como se ha venido mencionando se debe al aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas producto de la escisión de estas últimas. De manera similar a la película PLA QS, la película PLA QS AM presentó una disminución gradual de la temperatura de cristalización en cada uno de los tiempos de degradación con respecto a la película sin degradar, asociado al acortamiento de las cadenas poliméricas y a la facilidad de éstas para adoptar un orden regular y formar regiones cristalinas.

Como se puede observar en la tabla 11 los porcentajes de cristalinidad de la película PLA QS AM aumentaron desde las primeras 48 horas manteniendo esta misma tendencia hasta el último tiempo de degradación, en donde la película mostró una cristalinidad de 43.26 %, con un incremento de alrededor de un 6 % con respecto a la película sin degradar (T0). Este comportamiento se atribuye al fenómeno de quimiocristalización que ya fue explicado con anterioridad.

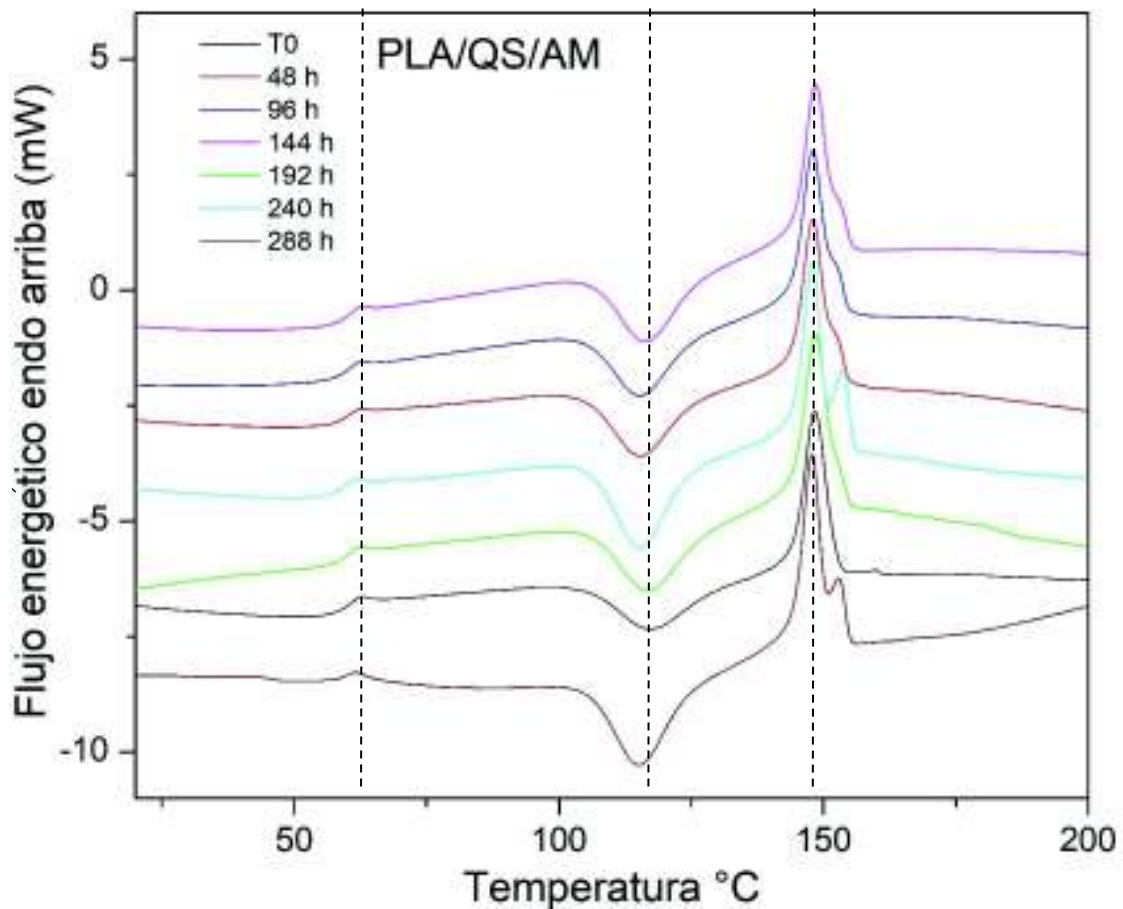


Figura 25. Termogramas DSC de la película PLA QS AM

Tabla 11. Temperaturas de transición de los termogramas DSC de la película PLA QS AM correspondiente a los diferentes tiempos de degradación.

PLA/QS/AM				
Tiempo de degradación (h)	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Xc (%)
0	62.80	117.32	148.36	34.45
48	62.37	115.37	147.96	39.28
96	62.27	115.23	147.96	40.45
144	62.59	116.19	148.60	41.60
192	62.48	116.74	148.42	41.61
240	61.61	115.23	147.70 153.65	41.15
288	61.18	115.07	147.83- 152.91	43.26

6.7. Correlación entre condiciones de degradación acelerada y condiciones naturales de degradación

Para este estudio, se seleccionó la región geográfica correspondiente a lo establecido por la norma ASTM 5272 (Outdoor exposure testing of photodegradable plastics), con características similares a las condiciones encontradas en el estado de Sonora, México. Se seleccionó la radiación anual acumulada en zona desértica de acuerdo con la tabla 12.

Tabla 12. Promedio mensual de la radiación solar ultravioleta norma (ASTM 5272).

Mes	Radiación solar promedio (MJ/m², 295-385)
Enero	16.4
Febrero	19.4
Marzo	28.5
Abril	36.4
Mayo	41.3
Junio	40.4
Julio	39.1
Agosto	37.2
Septiembre	30.9
Octubre	24.5
Noviembre	17.8
Diciembre	14.5
Anual	346.6

Puesto que la radiación solar se encuentra conformada de la siguiente manera:
 tabla 13.

Tabla 13. Espectro global de radiación correspondiente a tres regiones electromagnéticas.

Región	Longitud de onda (nm)	Porcentaje
UV	300-320	0.4
	320-360	2.6
	360-400	3.9
VISIBLE	400-800	55.4
INFRAROJO	800-2400	37.8

Para fines prácticos, se conoce que el 1% de la radiación solar corresponde a la región ultravioleta a longitud de onda de 340 nm, en base a esto:

$$\text{Radiación UV anual (KJ/m}^2\text{)} = (346.6 \text{ MJ/m}^2\text{)} \times 1\% \text{ (1000 KJ/MJ)}$$

$$\text{Radiación UV anual} = \mathbf{3463 \text{ (KJ/m}^2\text{)}}$$

Con el valor obtenido se determinó la cantidad de radiación ultravioleta con longitud de 340 nm que llega a la superficie por cada hora luz (considerando que el día tiene 12 horas luz), obteniendo un valor de 0.79 KJ/m² por hora. De acuerdo con las condiciones utilizadas en la cámara de degradación, se emiten 3.2 KJ/m² por hora. Es decir, la radiación utilizada para degradar las muestras es 4 veces mayor a la radiación solar, en base a esto, el material tardaría el cuádruple de tiempo en degradarse naturalmente, equivalente a 2.6 meses, para la película PLA QS Y PLA QS AM.

7. CONCLUSIONES

Se logro obtener por la técnica de procesamiento por extrusión, diferentes películas de PLA, PLA y Quitosano con y sin compatibilizante.

Todas las películas degradadas se vieron afectadas estructuralmente por la radiación ultravioleta, manifestando incrementos graduales en el índice de carbonilo con respecto al periodo de degradación.

En base a los espectros de FTIR podemos concluir que las películas están siguiendo el mecanismo de foto-degradación Norrish tipo I y de fotooxidación, además, las películas PLA QS y PLA QS AM son las más afectadas por las condiciones humedad ya que son las que presentaron incrementos en la banda del grupo hidroxilo, producto de la hidrólisis del material.

El proceso degradativo tuvo efecto importante sobre las propiedades mecánicas, principalmente sobre las películas que contenían quitosano, mostrando una disminución de la resistencia a la tensión de más del 50% a las 244 horas del periodo degradativo, este comportamiento se observó tanto para la película sin compatibilizante como la que tenía el anhídrido maleico.

Por el contrario, la película de PLA presentó incrementos tanto en la resistencia a la tensión como en el módulo de elasticidad, atribuido al aumento en los entrecruzamientos de las cadenas poliméricas de PLA por efecto de la radiación ultravioleta. La película de PLA presentó una alta resistencia a la degradación bajo las condiciones a las que se expuso, y no fue posible obtener valores residuales de resistencia y módulos de elasticidad menores al 50%.

La adición de anhídrido maleico contribuyó a que la película PLA QS AM fuese menos susceptible a la degradación, ya que los valores de resistencia a la tensión y módulos residuales permanecieron mayores en comparación a la película PLA

QS. Con base en esto, se deduce que la disminución de los cúmulos de quitosano en la matriz polimérica de PLA contribuye para que la película se vea menos afectada por efecto de los agentes degradantes.

La morfología de las películas se vio afectada por efecto de la degradación, principalmente sobre las películas que contenían quitosano, ya que mostraron grietas desde las primeras 96 horas de degradación, este efecto fue más evidente en los últimos dos tiempos de degradación. Este comportamiento podría estar relacionado con el tamaño de partícula de quitosano. El cual, al ser de 250 micras, no se dispersó adecuadamente en la matriz, acumulándose en la película.

La presencia de anhídrido maleico en la película disminuyó de manera importante el tamaño de las grietas formadas y el número de estas, todo parece indicar que el aumento en la homogeneidad de la película contribuye a que el material se degrade de manera más lenta.

La película de PLA presentó deterioro de superficie hasta las 192 horas de degradación, con la formación de microgrietas distribuidas en la superficie de la película, esto demuestra la mayor resistencia ante la degradación en comparación de las películas con quitosano.

Las películas de PLA aumentaron su estabilidad térmica con respecto al periodo degradativo como consecuencia de la formación de nuevos enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas, por otra parte, las películas con quitosano y anhídrido maleico disminuyeron su estabilidad térmica con respecto a las películas sin degradar como consecuencia de la prevalencia en la escisión de cadenas poliméricas, principalmente de quitosano en la matriz polimérica de PLA.

En el análisis calorimétrico por DSC se observaron cambios importantes en la cristalinidad de las películas, asociado al proceso de quimicristalización, además, se logró identificar variaciones en las temperaturas de cristalización y vítrea por efecto de rompimientos en las cadenas poliméricas durante la degradación acelerada.

8. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES

Es recomendable la adición de más tiempos de degradación para la película de PLA, ya que no fue posible disminuir sus propiedades mecánicas a un 50 %. Por otra parte, es importante realizar estudios adicionales que permitan monitorear el peso molecular de cada película en función del tiempo de degradación, y así determinar con exactitud el efecto de las condiciones de intemperismo acelerado.

Además, es importante estudiar el efecto de diferentes concentraciones de anhídrido maleico sobre las propiedades del material, así como las interacciones de este con la matriz polimérica de PLA.

Por último, se recomienda estudiar la biodegradación de las películas para complementar el estudio con los principales tipos de degradación.

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] P. Felix, "Laminas de polietileno y copolimero EVA para uso en la agricultura," Vol.2, pp. 2-15, 2000.
- [2] K. Marsh and B. Bugusu, "Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary," *J. Food Sci.*, vol. 72, no. 3, 2007.
- [3] M. Quiroz, "Preparacion y caracterizacion de peliculas de Polietileno lineal de baja densidad con quitosano y poli (acido lactico)," TD, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, 2014.
- [4] I. Zenner, F. Pe, C. Aplicadas, D. Investigador, and C. Aplicadas, "Plásticos en La Agricultura: Beneficio y costo Ambiental: Una Revisión," *Rev. U.D.C.A Actual. Divulg. Científica*, vol. 16, no. 1, pp. 139–150, 2013.
- [5] D. E. Rodríguez-Félix *et al.*, "Preparation and characterization of degradable composite materials," *Superf. y Vacio*, vol. 28, no. 1, pp. 18–24, 2015.
- [6] J. P. Mofokeng and A. S. Luyt, "Morphology and thermal degradation studies of melt-mixed poly(lactic acid) (PLA)/poly(ϵ caprolactone)(PCL)biodegradable polymer blend nanocomposites with TiO₂ as filler," *Polym. Test.*, vol. 45, pp. 2015.
- [7] D. E. Rodríguez Félix *et al.*, "Degradación acelerada de películas de polietileno con quitosano compatibilizadas con anhídrido maléico," *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 33, no. Special Issue 1, pp. 99–107, 2017.
- [8] A. A. Abioye and C. C. Obuekwe, "Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bi-polymer blends," *Results Eng.*, vol. 5, 2019.
- [9] F. Quiroz, F. Cadena, L. Sinche, I. Chango, and M. Aldás, "Estudio de la degradación en polímeros oxo-biodegradables," *Rev. Politécnica*, vol. 30, no. 1, pp. 179–191, 2009.
- [10] A. M. Durango and M. R. Arteaga, "Edible Films and coatings as biodegradable active packaging in the preservation of food products," *Biotechnol. en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, vol. 9, no. 1, pp. 122–128, 2011.
- [11] Y. Ding *et al.*, "Compatibilization of immiscible PLA-based biodegradable polymer blends using amphiphilic di-block copolymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 118, 2019.
- [12] H. Zhou, J. G. Lawrence, and S. B. Bhaduri, "Fabrication aspects of PLA-CaP/PLGA-

CaP composites for orthopedic applications: A review,” *Acta Biomater.*, vol. 8, no. 6, pp. 1999–2016, 2012.

- [13] A. M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, M. A. Domínguez-Crespo, D. Del Angel-López, and D. De La Fuente, “Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends,” *Eur. Polym. J.*, vol. 61, pp. 285–299, 2014.
- [14] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, “Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 84–95, 2007.
- [15] M. Shojaee Kang Sofla, S. Mortazavi, and J. Seyfi, “Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/chitosan blends plasticized and compatibilized by glycerol/polyethylene glycol,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 232, pp. 115-130, 2020.
- [16] R. Grande, L. A. Pessan, and A. J. F. Carvalho, “Ternary melt blends of poly(lactic acid)/poly(vinyl alcohol)-chitosan,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 72, pp. 159–165, 2015.
- [17] D. Celis, M. I. Azocar, J. Enrione, M. Paez, and S. Matiacevich, “Characterization of salmon gelatin based film on antimicrobial properties of chitosan against E. coli,” *Procedia Food Sci.*, vol. 1, pp. 399–403, 2011.
- [18] L. Wei, W. Tan, G. Wang, Q. Li, F. Dong, and Z. Guo, “The antioxidant and antifungal activity of chitosan derivatives bearing Schiff bases and quaternary ammonium salts,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 226, p. 115256, 2019.
- [19] F. P. La Mantia, M. Morreale, L. Botta, M. C. Mistretta, M. Ceraulo, and R. Scaffaro, “Degradation of polymer blends: A brief review,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 145, pp. 79–92, 2017.
- [20] G. Lopez, “Ventajas y desventajas de los plasticos degradables para su aplicación en la agricultura sustentable o ecologica,” Especializacion, CIQA, saltillo, Coahuila, 2012.
- [21] P. O. Awoyera and A. Adesina, “Plastic wastes to construction products: Status, limitations and future perspective,” *Case Stud. Constr. Mater.*, vol. 12, 2020.
- [22] D. Lazarevic, E. Aoustin, N. Buclet, and N. Brandt, “Plastic waste management in the context of a European recycling society: Comparing results and uncertainties in a life cycle perspective,” *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 55, no. 2, pp. 246–259,

2010.

- [23] M. Reyes, "Reciclado de plástico para la agricultura", TD, Centro de investigación de química aplicada, Saltillo, Coahuila, Agosto 2008.
- [24] L. Yu, K. Dean, and L. Li, "Polymer blends and composites from renewable resources," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 6, pp. 576–602, 2006.
- [25] S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 107, pp. 367–392, 2016.
- [26] S. Cong, "Properties of polylactic acid fiber based polymers and their correlation with composition," *Proc. 2007 Int. Conf. Adv. Fibers Polym. Mater. ICAFFPM 2007*, vol. 1, pp. 8–11, 2007.
- [27] R. M. Rasal, A. V. Janorkar, and D. E. Hirt, "Poly(lactic acid) modifications," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 338–356, 2010.
- [28] R. Auras, B. Harte, and S. Selke, "An overview of polylactides as packaging materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, 2004.
- [29] H. G. Yoon *et al.*, "Thermostable chitosanase from *Bacillus* sp. Strain CK4: Cloning and expression of the gene and characterization of the enzyme," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 66, no. 9, pp. 3727–3734, 2000.
- [30] R. C. Goy, D. De Britto, and O. B. G. Assis, "A review of the antimicrobial activity of chitosan," *Polimeros*, vol. 19, no. 3, pp. 241–247, 2009.
- [31] M. Beltrán and A. Marcilla, "Bases del procesado de polímeros," *Tecnol. polímeros procesado y propiedades*, pp. 86–100, 2012.
- [32] J. V. Gulmine and L. Akcelrud, "Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 3, pp. 553–562, 2006.
- [33] B. Singh and N. Sharma, "Mechanistic implications of plastic degradation," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 3, pp. 561–584, 2008.
- [34] X. Ramis *et al.*, "Thermal degradation of polypropylene/starch-based materials with enhanced biodegradability," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 86, no. 3, pp. 483–491, 2004.
- [35] A. A. Edidin, C. W. Jewett, A. Kalinowski, K. Kwarteng, and S. M. Kurtz, "Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging,"

Biomaterials, vol. 21, no. 14, pp. 1451–1460, 2000.

- [36] D. Anderson, A. Chakrabarty, "Principles of and assay systems for biodegradation," *Biotechnology and biodegradation*, Gulf Publishing Co, 1989.
- [37] A. Porfyrus *et al.*, "Accelerated ageing and hydrolytic stabilization of poly(lactic acid) (PLA) under humidity and temperature conditioning," *Polym. Test.*, vol. 68, pp. 315–332, 2018.
- [38] T. Otsu, H. Tanaka, and H. Wasaki, "Photodegradation of chloromethyl vinyl ketone polymer and copolymers with styrene and α -methylstyrene," *Polymer (Guildf)*., vol. 20, no. 1, pp. 55–58, 1979.
- [39] G. Baldinelli, F. Bianchi, F. alessandro, A. Roteli y S. schiavoni, "Building envelope,"capitulo 6, pp.342-352, 2008.
- [40] D. M. Carlsson, D. J.,Wiles, "Journal of Macromolecular Science , Part C The Photooxidative Degradation of Polypropylene . Part I . Photooxidation and Photoinitiation Processes," no. May 2013, pp. 37–41, 1976.
- [41] A. A. Edidin, C. W. Jewett, A. Kalinowski, K. Kwarteng, and S. M. Kurtz, "Degradation of mechanical behavior in UHMWPE after natural and accelerated aging," *Biomaterials*, vol. 21, no. 14, pp. 1451–1460, 2000.
- [42] C.G. Munger, L.D. Vincent " Corrosion prevention by protective Coating," Vol.2, NACE International, Houston, 1999.
- [43] S. M. Kurtz *et al.*, "Interlaboratory reproducibility of standard accelerated aging methods for oxidation of UHMWPE," *Biomaterials*, vol. 22, no. 13, pp. 1731–1737, 2001.
- [44] C. Nuñez, A. Roca, J. Jorba, "Comportamiento mecánico de los materiales," Vol. 2, pp. 15-24, 2002.
- [45] D. R. Askeland, "Ciencia e ingeniería de los materiales," Tercera edición, pp. 133-138, 2012.
- [46] M. G. Volont and P. Quiroga, "*Análisis farmacéutico*," pp.159-170, 2013.
- [47] J. Clavijo, "Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM)," *Elementos*, vol. 3, no. 3, 2013.
- [48] Navarro-Baena, V. Sessini, F. Dominici, L. Torre, J. M. Kenny, and L. Peponi, "Design of biodegradable blends based on PLA and PCL: From morphological, thermal and mechanical studies to shape memory behavior," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 132, pp. 97–108, 2016.
- [49] D. M. Carlsson, D. J.,Wiles, "Journal of Macromolecular Science , Part C The Photooxidative Degradation of Polypropylene . Part I . Photooxidation and Photoinitiation Processes," no. May 2013, pp. 37–41, 1976.

- [50] S. Lv, X. Liu, J. Gu, Y. Jiang, H. Tan, and Y. Zhang, "Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior," *Constr. Build. Mater.*, vol. 144, pp. 525–531, 2017.
- [51] A. Copinet, C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, and Y. Couturier, "Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films," *Chemosphere*, vol. 55, no. 5, pp. 763–773, 2004.
- [52] C. Rouillon *et al.*, "Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation?," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 128, pp. 200–208, 2016.
- [53] J. V. Gulmine and L. Akcelrud, "Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE," *Eur. Polym. J.*, vol. 42, no. 3, pp. 553–562, 2006, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.006.
- [54] P. A. Palsikowski, C. N. Kuchnier, I. F. Pinheiro, and A. R. Morales, "Biodegradation in Soil of PLA/PBAT Blends Compatibilized with Chain Extender," *J. Polym. Environ.*, vol. 26, no. 1, pp. 330–341, 2018, doi: 10.1007/s10924-017-0951-3.
- [55] H. Tsuji, H. Sugiyama, and Y. Sato, "Photodegradation of Poly(lactic acid) Stereocomplex by UV-Irradiation," *J. Polym. Environ.*, vol. 20, no. 3, pp. 706–712, 2012, doi: 10.1007/s10924-012-0424-7.
- [56] Porfyrus *et al.*, "Accelerated ageing and hydrolytic stabilization of poly(lactic acid) (PLA) under humidity and temperature conditioning," *Polym. Test.*, vol. 68, pp. 315–332, 2018.
- [57] M. S. Islam, K. L. Pickering, and N. J. Foreman, "Influence of accelerated ageing on the physico-mechanical properties of alkali-treated industrial hemp fibre reinforced poly(lactic acid) (PLA) composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 1, pp. 59–65, 2010.
- [58] M. Pluta, M. Murariu, M. Alexandre, A. Galeski, and P. Dubois, "Polylactide compositions. The influence of ageing on the structure, thermal and viscoelastic properties of PLA/calcium sulfate composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 5, pp. 925–931, 2008.

10. ANEXOS

- ✓ Participación en el Congreso nacional de la sociedad polimérica 2019 con el proyecto “Estudio del comportamiento fisicoquímico y mecánico de las películas PLA/QUITOSANO”. 13-17 de octubre de 2019 Boca del Rio, Veracruz.
- ✓ Participación en la RUIM 2019, celebrada en el auditorio del centro de las artes de la Universidad de Sonora, con el tema Estudio del comportamiento fisicoquímico y mecánico de las películas PLA/QUITOSANO.