

Hydrolytic degradation and biodegradation of binary mixes of polylactic acid (PLA) with plastic residues

Jhonny Medina^{*,a}, Yenifer Roche^a, Omar Maldonado^a, Juan Carlos Hernández^a y Carlos Zapata^b

^aLaboratorio de Polímeros, Centro de Investigaciones Químicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.

^bLaboratorio de Polímeros, Departamento de Polímeros, Instituto Universitario de Tecnología de Valencia, Valencia, Venezuela.

Abstract.- The objective of this investigation was to evaluate the process of hydrolytic degradation and biodegradation, of binary mixtures of Polylactic Acid (PLA) with plastic waste. For this, different mixtures of PLA were prepared with Polyethylene Terephthalate (PET) and PLA with Polypropylene (PP), with PLA proportions of 5, 10, 15 and 20 % by mass, to select by means of the flow index the mixtures to be used in the degradation processes indicated. The monitoring of the processes was carried out by means of macroscopic observation, percentage of mass loss, variation of the pH of the buffer solution and infrared spectroscopy by Fourier transform (FTIR). The increase in the percentage of PLA makes the degradation of the material susceptible. The loss of mass caused in the hydrolytic degradation of the PLA was 21.20 % and of 3.68 % in the biodegradation. Whereas, the PP and PET degrade in a lower proportion than the PLA. In the hydrolytic degradation the mixture of PP / 20 % PLA lost 11,07 % of mass and the mixture of PET / 20 % PLA 6,05 %. Infrared spectroscopy allows to corroborate the structural changes suffered by the materials during the process of degradation.

Keywords: polylactic acid; plastic residues; hydrolytic degradation; biodegradation.

Degradación hidrolítica y biodegradación de mezclas binarias de ácido poliláctico (PLA) con residuos plásticos

Resumen.- El objetivo de esta investigación fue evaluar el proceso de degradación hidrolítica y de biodegradación, de mezclas binarias de Ácido Poliláctico (PLA) con residuos plásticos. Para esto, se preparó diferentes mezclas de PLA con Tereftalato de Polietileno (PET), y de PLA con Polipropileno (PP), con proporciones de PLA de 5, 10, 15 y 20 % en masa, para seleccionar mediante el índice de fluidez las mezclas a emplear en los procesos de degradación señalados. El seguimiento de los procesos, se realizó mediante la observación macroscópica, porcentaje de pérdida de masa, variación del pH de la solución amortiguadora y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El aumento del porcentaje de PLA hace susceptibles la degradación del material. La pérdida de masa ocasionada en la degradación hidrolítica del PLA fue de 21,20 % y de 3,68 % en la biodegradación. En tanto, que el PP y PET se degradan en una menor proporción que el PLA. En la degradación hidrolítica la mezcla de PP/20 %PLA perdió el 11,07 % de masa y la mezcla de PET/20 %PLA 6,05 %.La espectroscopia infrarrojo permite corroborar los cambios estructurales que sufren los materiales durante el proceso de degradación.

Palabras claves: acido poliláctico; residuos plásticos; degradación hidrolítica; biodegradación

Recibido: enero 2018

Aceptado: junio 2018

1. Introducción

El incremento de los residuos sólidos, específicamente los plásticos, han contribuido con la contaminación ambiental debido a que estos

materiales son elaborados a partir de matrices poliméricas no degradables. Es de resaltar, que un polímero está constituido por macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas llamadas monómeros, mientras que el vocablo "plástico", deriva del griego plastikos, que se traduce como moldeable. El plástico es una mezcla o aleación de un polímero con aditivos que es usado en el sector de la construcción, en la fabricación de envases, en la medicina, en la industria automotriz,

*Autor para correspondencia:

Correo-e:jhonnymedina@yahoo.com (Jhonny Medina)

en la de electrodomésticos, entre otros [1].

Los plásticos se clasifican en tres grupos; y según la disposición de las macromoléculas que los constituyen, éstos son: los termoplásticos, cuyas macromoléculas están dispuestas libremente sin entrelazarse; y gracias a ésta disposición, se reblandecen con el calor, adquiriendo la forma deseada, que se conserva al enfriarse. Luego se encuentran los termoestables, aquellos cuyas moléculas se entrecruzan formando una red de malla cerrada, que debido a su disposición, no permiten nuevos cambios de forma mediante calor o presión, es decir, solo se pueden deformar una vez; y por último, están los elastómeros, que contienen moléculas ordenadas en forma de red de malla con pocos enlaces, esto permite obtener plásticos de gran elasticidad que recuperan su forma y dimensiones, cuando se deja actuar una fuerza sobre ellos [2].

Ahora bien, entre los tipos de plásticos que se encuentran en la basura, los más comunes son los termoplásticos, debido a que son materiales de uso común en la cotidianidad. Entre ellos, se mencionan: el Tereftalato de Polietileno (PET), el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) ó (HDPE), Policloruro de Vinilo (PVC), Polietileno de Baja Densidad (PEBD) ó (LDPE), Polipropileno (PP) y el Poliestireno (PS). Una vez, que termina el tiempo de vida útil de estos materiales, pasan entonces a ser residuos; los cuales se diferencian de los desechos, ya que pueden ser aprovechables a través de tecnologías o procesos [3].

De acuerdo, a las estimaciones anuales realizadas por PlasticsEurope en el año 2016, la producción de plástico a nivel mundial alcanzó los 322 millones de toneladas en el año 2015 [4]. Por su parte, el Instituto Nacional de Estadística (INE), señaló que en el año 2012 en Venezuela se recolectaron 26.792.036 kg/día de residuos y desechos sólidos (RDS), siendo el plástico uno de los principales componentes de éstos residuos sólidos, lo que representa 0.902 kg/habxdía. El estado Carabobo, es uno de los estados altamente contribuyente a esta cifra, cuyo manejo y disposición final de los RDS, constituyen un problema ambiental, debido a que se genera 2.203.203 kg/día, lo que representa una tasa de

generación de 0,918 kg/habxdía [3].

Es de resaltar, que los residuos plásticos están elaborados por polímeros sintéticos, basados en fuentes de petróleo no renovable; y que además, son poco degradables. Tal como, lo señalan las investigaciones realizadas por el grupo de polímero de la Universidad Simón Bolívar (USB), el lapso de degradación, una vez desechados, oscila entre los cien y mil años. Muestra de estos, son las botellas de plásticos confeccionadas con PET y los vasos desechables fabricados con PP, lo cuales son difíciles de degradar por microorganismo. Por lo que, estarán en el planeta por muchos años [5].

En este sentido, en los últimos años se ha planteado el desarrollo de materiales degradables, como alternativa para contribuir a solventar la problemática ambiental señalada anteriormente. Es por esto, que se ha incrementado el uso de los polímeros biodegradables. Entre ellos, el Ácido Poliláctico (PLA), el cual es un biopolímero termoplástico cuya molécula precursora es el ácido láctico. Debido a su biodegradabilidad, y biocompatibilidad con otros polímeros, ha encontrado numerosas aplicaciones; como la producción de hilo para sutura, implantes, cápsulas para la liberación lenta de fármacos, prótesis, producción de envases y empaques para alimentos, entre otros [6].

Debido a las propiedades del PLA, éste se ha utilizado para disminuir el tiempo de degradabilidad de los plásticos. Para comprobar lo antes mencionado, existen diversas rutas para la degradación de estos biopolímeros, entre ellas se encuentran; la degradación hidrolítica, que se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso; y la biodegradación, siendo ésta la transformación y deterioro que se produce en el polímero debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas [6].

En virtud a lo anterior, y en correspondencia a las áreas de interés del Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, relacionados con la preparación de mezclas poliméricas biodegradables, utilizando como materia prima el PLA, se planteó como

objetivo de esta investigación preparar mezclas de PLA/PET y de PLA/PP, para evaluar su comportamiento durante el proceso de degradación hidrolítica y de biodegradación, a fin de contribuir con el saneamiento del ambiente mediante la disminución de los residuos plásticos [7].

2. Metodología

Para la preparación de las mezclas binarias en diferentes rangos de proporción con PLA y residuos plásticos. Se recolectó, aplicando un muestreo de tipo aleatorio simple al azar [8], residuos de PET y de PP en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Las Muestras fueron trasladadas en bolsas plásticas al Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo, en donde fueron acondicionadas para su caracterización. Por su parte, el PLA 4043 en forma de pellets esféricos de aproximadamente 1 cm de diámetro fue adquirido en la empresa NatureWords y trasladado al país por un proveedor desde Louisiana en los Estados Unidos de Norteamérica.

Los residuos de PP, se lavaron con detergente líquido, se enjuagaron con agua y se secaron a temperatura ambiente. Luego, se cortaron en cuadros y se molieron en un molino Marca Condux-Werk modelo LV 15/M. El producto obtenido, se tamizó en un tamiz ASTM-N° 10 con una abertura de 0,0787 pulgadas. Posteriormente, se lavó con agua destilada y se secó en una estufa a 110°C durante 1 hora [9].

En cuanto, a las botellas de PET recolectadas se les quitó la etiqueta, se lavaron con detergente líquido en abundante agua y se secaron a temperatura ambiente. Luego, se cortaron con una tijera descartando la boquilla y la parte inferior de la botella. La parte central se cortó en cuadros, y se molió, tal como se realizó la molienda del PP. El PLA, se molió empleando el mismo procedimiento [7].

Para la selección de las mezclas que se emplearon en el proceso de degradación hidrolítica y biodegradación, se preparó mezclas de PET/PLA y de PP/PLA con proporciones de PLA de 5, 10, 15

y 20 % en masa. Empleando para esto, el método de mezclado directo en físico, en un vaso precipitado, y con agitación manual durante 5 minutos. Luego, fueron caracterizadas mediante el índice de fluidez (MFI).

El índice de Fluidez se midió en un equipo Melt Flow Junior P/N 6943, empleando el procedimiento A establecido en la Norma ASTM D1238-13 [10], el cual consiste en un método manual de medición de masa, en el que el material es cortado en un lapso de tiempo establecido y es pesado en una balanza analítica. Las condiciones de carga, temperatura y tiempo utilizadas para cada material, se muestran en las Tablas 1, 2 y 3 (ver [7]). Esta prueba, se realizó por triplicado para cada mezcla y los resultados fueron procesados mediante la técnica estadística 2.5D, y por el método del análisis de la varianza (ANOVA) de un factor.

Tabla 1: Condiciones de trabajo de los materiales puros.

Material	Masa (g ± 0,0001)	T_p (°C ± 5)	T_{pre} (°C ± 5)	t_c (s ± 1)
PP	5,0000	170	100	60
PET	6,0000	250	50	20
PLA	6,0000	200	100	10

T_p : Temperatura de prueba.

T_{pre} : Temperatura de pre-calentamiento.

t_c : Tiempo de corte.

Para llevar a cabo, los procesos de degradación en estudios, se preparó láminas de los materiales puros (PP, PET Y PLA) y de las mezclas seleccionadas. Para esto, se utilizó un equipo Carver constituido de una prensa de calentamiento modelo 6051000 serial 17807, en donde se colocó la muestra solida entre placa metálica de 4 mm de espesor que actúan como molde. Luego, se aplicó presión y se aumentó la temperatura hasta fundir el material. Las condiciones establecidas para la preparación de las láminas de las diferentes mezclas se muestran en la Tabla 4.

Las láminas obtenidas fueron cortadas en rectángulos de 2 cm, para ser utilizadas en las pruebas de degradación que se describen a continuación.

Tabla 2: Condiciones de trabajo de las mezclas.

%PLA	Material PP			
	Masa (g ± 0,0001)	T_p (°C ± 5)	T_{pre} (°C ± 5)	t_c (s ± 1)
5 %	5,0000	180	100	60
10 %	5,0000	180	100	60
15 %	5,0000	190	100	60
20 %	5,0000	190	100	60

%PLA	Material PET			
	Masa (g ± 0,0001)	T_p (°C ± 5)	T_{pre} (°C ± 5)	t_c (s ± 1)
5 %	6,0000	250	50	20
10 %	6,0000	250	50	20
15 %	6,0000	250	50	20
20 %	6,0000	250	50	15

T_p : Temperatura de prueba.

T_{pre} : Temperatura de pre-calentamiento.

t_c : Tiempo de corte.

Tabla 3: Condiciones sugeridas del equipo según el MFI teórico.

MFI (g/(10 min))	$M \pm 0,1$ g	$t_c \pm 1$ s
0,4 a 0,1	2,0 a 3,0	600
>0,1 a 1,0	2,5 a 3,5	360
>1,0 a 3,5	3,0 a 6,0	180
>3,5 a 10	4,0 a 8,0	60
>10 a 25	4,0 a 8,0	30
>25 a 50	4,0 a 8,0	15

M : Masa de la muestra.

t_c : Tiempo de corte.

La degradación hidrolítica, se llevó a cabo empleando el siguiente procedimiento: Se colocó en el fondo de un frasco de vidrio, que contenía 10 mL de solución amortiguadora de pH 10,50, tres muestras del material a degradar. Luego, se tapó el frascos y se almacenó a temperatura ambiente para su análisis a los días 7, 14, 20, 28, 35 y 68 días [9].

Por su parte, la biodegradación de piezas rectangulares de 2 cm de los materiales en estudios se llevó a cabo en tierra abonada, la cual fue colocada en botella de plástico para formar una columna de 22 cm de altura. El cuerpo de la botella fue agujereado uniformemente para asegurar una adecuada oxigenación del sistema y se determinó el pH y la humedad inicial

de la tierra, ya que estos parámetros son de importancia para los microorganismos presentes. Para determinar la humedad de la tierra, se pesó en una capsulas de porcelana 20 g de la tierra abonada. Luego, se colocó la capsula en una estufa, a 110 °C, durante 1 hora. Posteriormente, se pesó la cápsula nuevamente en una balanza analítica, hasta alcanzar peso constante. En tanto, que para medir el pH se utilizó un pHmetro marca Orion modelo 410A. Para esto, se pesó 10 g de suelo, se le añadió 100 mL de agua destilada y se agito vigorosamente durante 5 min. Las columnas se colocaron a temperatura ambiente para su análisis a los días 7, 14, 20, 28, 35 y 68 días [9, 11, 12, 13].

Para el seguimiento de los procesos de degradación señalados, las muestras fueron analizadas mediante los siguientes ensayos: observación macroscópica, porcentaje de pérdida de masa, variación del pH de la solución amortiguadora y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

Para la determinación del porcentaje de masa retenida, se extrajo las muestras colocadas en los frascos de vidrio y en la columna de tierra. Luego, se colocó sobre papel absorbente y se lavó con agua destilada. Posteriormente, se colocó en una estufa a 80°C durante 30 min y se pesó. Este procedimiento se repitió hasta obtener peso constante. Para el cálculo del porcentaje de pérdida de masa, se consideró el peso inicial de la muestra antes y después del proceso de degradación. En tanto, que el pH de la solución amortiguadora se midió en un pHmetro marca Orion modelo 410A; mientras que, para los espectros infrarrojo, se utilizó un Espectrofotómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 400 [1].

3. Resultados y discusión

En la Tabla 5 se muestran los valores obtenidos en el ensayo de MFI realizado al PET, PP y PLA puro y a las mezclas preparadas, con distintas proporciones de PLA. En ella se observa que, el PLA presenta un MFI de 13, que representa una diferencia que supera los nueve puntos en comparación al MFI del PET (de 4) y del PP

Tabla 4: Condiciones empleadas en el proceso de elaboración de láminas de los distintos materiales.

Material	Masa ± 0,0001 g	T ± 5 °C	t _i ± 0,01 s	\bar{t} ± 0,01 s	t _f ± 0,01 s	P _i ± 250 psi	\bar{P} ± 250 psi	P _f ± 250 psi
PP	47	210	425,00	14,00	40,00	0	2500	3000
PLA	45	170	180,00	300,00	180,00	0	3000	4000
PET	65	250	300,00	-	900,00	0	-	1500
PP/PLA	47	210	425,00	300,00	180,00	0	3000	4000
PET/PLA	65	250	300,00	-	600,00	0	-	1000

T: Temperatura.

t_i: Tiempo Inicial.

\bar{t} : Tiempo Promedio.

t_f: Tiempo final.

P_i: Presión inicial.

\bar{P} : Presión promedio.

P_f: Presión final.

Tabla 5: Valores de Índice de Fluidez obtenido para los materiales puros utilizados y de las mezclas preparadas a diferentes proporciones de PLA.

Material	Material puro g/(10 min)	Porcentaje de PLA añadido, %.			
		5,00	10,00	15,00	20,00
PP	0,85 ±	1,21	1,4 ±	1,9 ±	2,8
	0,03	± 0,01	0,2	0,2	± 0,2
PET	4 ± 1	18 ±	12 ±	13 ±	21 ±
		10	3	6	10

El PLA al 100 % obtuvo: (13 ± 2) g/(10 min).

(de 0,85). Es de resaltar, que algunos autores señalan que el MFI está relacionado de manera inversa con el peso molecular del polímero, por lo que estos resultados indican que el PLA posee un peso molecular bajo en comparación con el PET y PP. Esto puede estar relacionado a la naturaleza del PLA, el cual es un polímero biodegradable de fuentes naturales, mientras que el PET y PP, son polímeros derivados del petróleo y sus cadenas moleculares son de gran tamaño [14]. En tanto, que otros autores indican, que es una ventaja que un polímero posea un peso molecular bajo, ya que esto favorece el proceso de degradación que puede transformar a estos materiales en otros componentes de bajo peso molecular, tales como: dióxido de carbono, humus, derivados de los ácidos carboxílicos, entre otros [6].

Ahora bien, se puede observar que la incorporación del PLA al PP genera valores de MFI superiores que al del polímero sintético. Esta circunstancia se encuentra asociada a que

las propiedades resultantes en las muestras son productos de ambos componentes en las mezclas, por lo tanto al aumentar el porcentaje de PLA, el índice de fluidez se incrementa. Esta misma analogía puede aplicarse para el peso molecular en las mezclas, en donde la presencia del PLA reduce aparentemente esta propiedad, ocasionando que sea susceptible a procesos de degradación que provocan el acortamiento en las cadenas poliméricas resultantes [15].

En tanto, que al incorporar PLA al PET se observa similar comportamiento que en las mezclas PP/PLA, con excepción a las muestras con un 5 % de PLA, donde existe una discrepancia con lo antes mencionado, ya que se observa que el MFI es mayor en esta proporción en comparación a los otros porcentajes de PLA agregados, salvo al correspondiente con el 20 % de PLA. La causa de esto, pudo ser ocasionada a la distribución de las partículas del PLA; y al someterla a altas temperaturas, se alcanzó la fundición de las zonas en la que se agrupó el PLA, con baja cantidad de PET, por lo que se obtuvo un mayor índice de fluidez [16]. Los resultados obtenidos indican que existen diferencias significativas en los valores del índice de fluidez en las mezclas de PP/PLA y PET/PLA preparadas. Por lo, que se consideró las mezclas con 20 % de PLA para llevar a cabo los procesos de degradación [7].

Durante el desarrollo de los procesos de degradación aplicados se observó que el PLA se fue opacando al paso de los días. Perdiendo su apariencia transparente inicial hasta alcanzar un

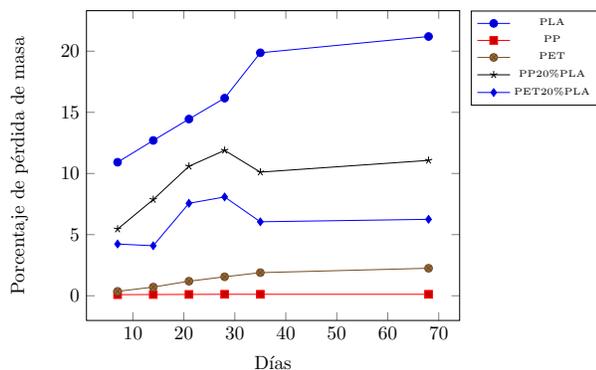


Figura 1: Evolución del porcentaje de pérdida de masa de los materiales durante el proceso de degradación hidrolítica.

aspecto blanquecino al final de ambos procesos. La opacidad del PLA puede ser por la formación de agujeros en la muestra durante la degradación o por la evolución en la cristalinidad de la matriz polimérica [9]. Sin embargo, la apariencia física es similar en ambos procesos. Por lo que, a simple vista no se puede inferir que medio está degradando con mayor intensidad al PLA. En cuanto al PP y PET se observó que el aspecto físico de las muestras no varió durante ambos procesos. Por lo que, es anticipado señalar que las muestras no fueron degradadas. En relación a las mezclas de PP/20 %PLA se observó en ambos procesos una menor opacidad que la observado en el PLA puro. En tanto que, para la mezcla PET/20 %PLA no se observó ningún cambio en su aspecto físico. En virtud de lo anterior, se establece que mediante observaciones macroscópicas no se puede evidenciar si los muestras son degradadas por los procesos en estudios.

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos en el porcentaje de pérdida de masa ($\%P_m$) durante los procesos de degradación. En ella, se evidencia una disminución de masa de las muestras analizadas a los largo del periodo de estudio. En la Figura 1 y en la Figura 2 se muestran las tendencias obtenidas en el proceso de degradación hidrolítica y de biodegradación respectivamente.

En la Figura 1 se observa que la pérdida de masa en el PP fue constante y poco significativa, con apenas 0,12 % de pérdida durante el tiempo de

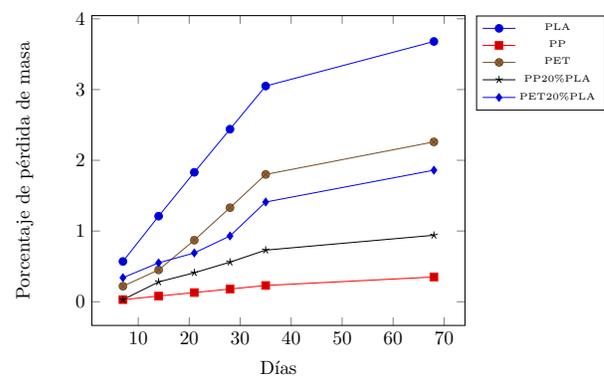


Figura 2: Evolución del porcentaje de pérdida de masa de los materiales durante el proceso de biodegradación.

degradación. En tanto que, en el PET se obtuvo que la pérdida de masa se incrementó levemente de 0,36 % desde el día 7, hasta 2,25 % al final del proceso. El PLA puro fue el material que presentó una mayor pérdida de masa con 21,20 %. Estos resultados, indican que el PP y PET tienen buena resistencia química y son capaces de soportar las condiciones de hidrolisis por ser materiales termoplásticos, mientras que el PLA por tener enlaces del tipo éster, hidrolíticamente inestables, reúne las características adecuadas degradarse mediante el proceso de hidrólisis [6, 9]. Es de resaltar, que el PET posee grupo éster tal como el PLA. Sin embargo, su bajo índice de fluidez (asociado a un alto peso molecular) evita que se degrade como lo hace el PLA, el cual posee un alto índice de fluidez que facilita su degradación. Ahora bien, en la mezcla de PP/20 %PLA se obtuvo una pérdida de masa de 11,07 % al final del proceso, mientras que en la muestra de PET/20 %PLA de 6,06 %. Estos valores pueden estar asociado a las interacciones que ocurren entre los polímeros. Es de suponer, que la poca afinidad que debe existir entre el PP y el PLA ocasione una mayor pérdida de masa que en la mezcla de PET y PLA donde las interacciones entre los polímeros es mayor debido a los presencia del grupo éster en ambos compuestos.

En la Figura 2 se observa que el porcentaje de pérdida de masa de las muestras sometidas al proceso de biodegradación no supera el 4 %. El PLA con 3,68 % fue el material con la mayor pérdida de masa durante el periodo

Tabla 6: Porcentaje de pérdida de masa ($\%P_m$) durante los procesos de degradación.

Material	Día del proceso de Degradación Hidrolítica						Día del proceso de Biodegradación					
	7	14	21	28	35	68	7	14	21	28	35	68
PLA	10,92	12,70	14,45	16,16	19,87	21,20	0,57	1,21	1,83	2,44	3,05	3,68
PP	0,09	0,10	0,11	0,12	0,12	0,12	0,03	0,08	0,13	0,18	0,23	0,35
PET	0,36	0,71	1,19	1,55	1,89	2,25	0,22	0,45	0,87	1,33	1,80	2,26
PP /20 %PLA	5,45	7,87	10,59	11,89	10,11	11,07	0,03	0,28	0,41	0,56	0,73	0,94
PET/20 %PLA	4,23	4,09	7,56	8,08	6,05	6,25	0,34	0,55	0,69	0,93	1,41	1,86

$\%P_m \pm 0,01$

de biodegradación, mientras que en el PET se obtuvo 2,26% y en el PP 0,38%. Esto puede atribuirse a que los microorganismos colonizan la superficie del PLA y son capaces de segregar enzimas que rompen en pequeños fragmentos el polímero. En tanto que, en el PET y PP, por ser polímeros sintéticos son resistentes a la degradación biológica, puesto que los microorganismos no son capaces de romper los enlaces C–C; y el carácter hidrofóbico, inhibe la actividad enzimática [7, 8, 20]. Ahora bien, en la mezcla de PP/20%PLA se obtuvo una pérdida de masa de 0,94% al final del proceso, lo que indica que la inclusión de PLA al PP, no acelera significativamente el proceso de biodegradación. En tanto que, en la muestra de PET/20%PLA la pérdida de masa fue 1,86%, lo que representa que la incorporación de PLA al PET, disminuye la pérdida de masa durante el proceso de biodegradación, debido a las interacciones existentes entre los polímeros que inhiben la actividad enzimática.

En la Figura 3 se presenta la variación del pH de la solución amortiguadora en el proceso de degradación hidrolítica. En ella, se observa que el pH de las soluciones al final del proceso es menor que el pH inicial, el cual fue de 10,54. Esto se debe, a que en la degradación hidrolítica se liberan especies de bajo peso molecular de naturaleza ácida [9, 17]. Ahora bien, el pH de la solución con las muestras de PET disminuyó a 10,25 esto pone en evidencia la resistencia química del polímero debido a los grupos funcionales que se encuentra en su cadena carbonada [6]. Por su parte, en la solución con PP se obtuvo un pH de 10,20. Esta disminución es consecuencia del carácter no higroscópico del PP, que hace que la

solución alcalina solo esté en contacto superficial con el PP. Además, de la estructura química del PP con enlaces de carbono (-C-C-) que evitan que la degradación hidrolítica se lleve a cabo. En tanto, que en la solución con PLA se obtuvo la mayor disminución de pH con 8,89 lo que indica que las cadenas de PLA fueron atacadas hidrolíticamente facilitando la ruptura de las cadenas y aumentando la posibilidad de liberar mayor cantidad de grupos ácidos al medio [17]. En cuanto, a las soluciones con las muestras PP/20%PLA y PET/20%PLA el pH fue de 9,48 y 9,55 respectivamente. Esto se encuentra en correspondencia a lo señalado anteriormente referente a las interacciones que se generan entre el PLA con el PP y el PET en cada mezcla, que hacen que el ataque hidrolítico sea mayor en el PP que en el PET.

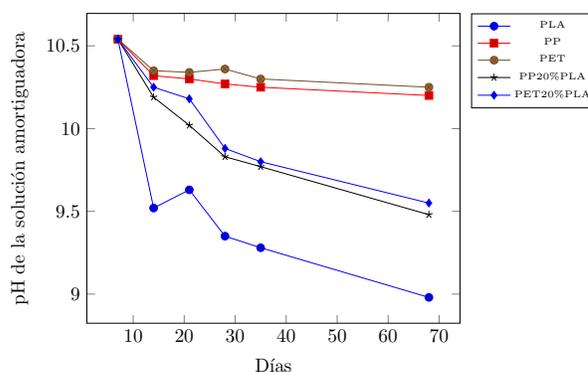


Figura 3: Variación del pH de la solución amortiguadora durante el proceso de degradación hidrolítica.

En la Figura 4, se muestra los espectros infrarrojos de la solución amortiguadora utilizada en la degradación hidrolítica del PET, PP, PLA, PP/20%PLA y PET/20%PLA, tanto al inicio del

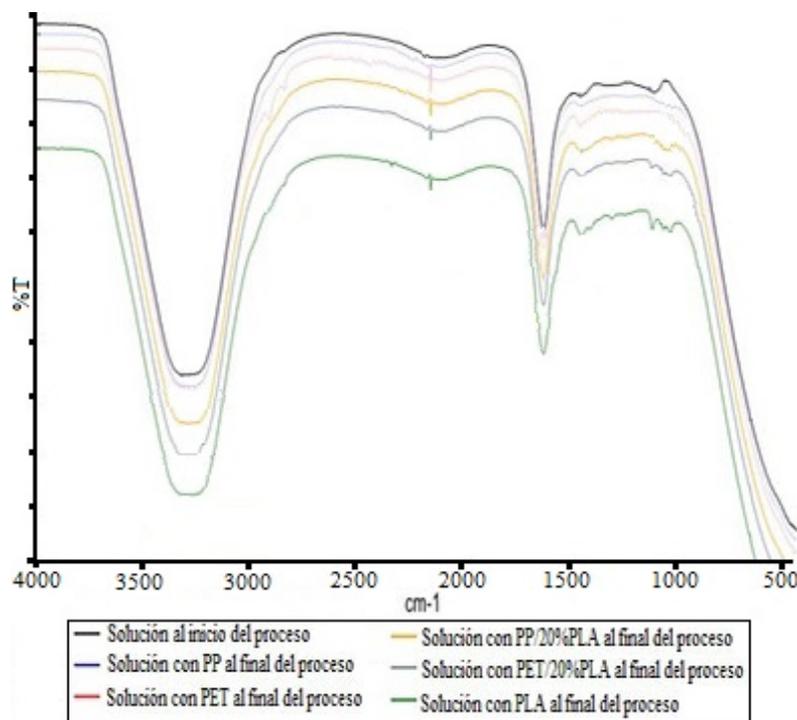


Figura 4: Espectro Infrarrojo de la solución amortiguadora utilizada en el proceso de degradación hidrolítica.

proceso como al final del mismo. En ella, se puede observar la banda característica del grupo oxidrilo (-OH) en 3294 cm^{-1} , cuyo pico es mayor al resto, debido a los puentes de hidrógenos que están presentes. Seguidamente en la banda 2930 cm^{-1} , correspondiente a las soluciones amortiguadoras del PET y PLA, se mostró la presencia de los enlaces C-H de hibridación sp^3 , ya que absorben frecuencia justo por debajo de 3000 cm^{-1} .

En este sentido, se observa en 1637 cm^{-1} un pico en común para todas las soluciones. Esto es característico de la solución de amoníaco que posee adicionalmente un pico en las bandas 3444 cm^{-1} y 3337 cm^{-1} , los cuales se aprecian en el espectro debido al solapamiento de bandas que puede ocurrir entre 3600 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} , por motivo de las interacciones de puentes de hidrógenos que se encuentra en la solución. Además, se obtuvo un pico entre 1453 cm^{-1} - 1461 cm^{-1} producto de los iones amonio (NH_4^+) del cloruro de amonio presente en la solución; Para valores altos de pH, este grupo funcional se aprecia en este rango. Posteriormente en 1129 cm^{-1} se aprecia la formación de un pico a medida que la sustancia

es más susceptible a degradarse hidrológicamente, atenuándose en la solución amortiguadora que estuvo en contacto con el PLA. Esta banda es debido a la tensión en el enlace C-O. Por último, se evidencia que en 1038 cm^{-1} aparece la banda característica de las trazas del grupo carboxilo (-COOH) [18].

En la Figura 5 se presenta el espectro infrarrojo realizado al PP, PET y PLA al inicio del proceso (día 0) y al final de los procesos de degradación utilizados (día 68). En ella, se observa que los tres espectros del PP (a, b y c) poseen las bandas características del PP; 4 picos entre 2950 cm^{-1} y 2838 cm^{-1} debido a vibraciones de tensión (estiramiento) y las bandas por flexión (doblamiento) a 1455 cm^{-1} , generadas por la cadena carbonada. Esto demuestra que el PP no sufrió ningún cambio significativo en su estructura durante el desarrollo de los procesos de degradación [19].

Por su parte, en el espectro b del PET correspondiente al proceso de biodegradación, se observa la pérdida de los grupos oxidrilos (-OH) aportados por el etilenglicol presente en los

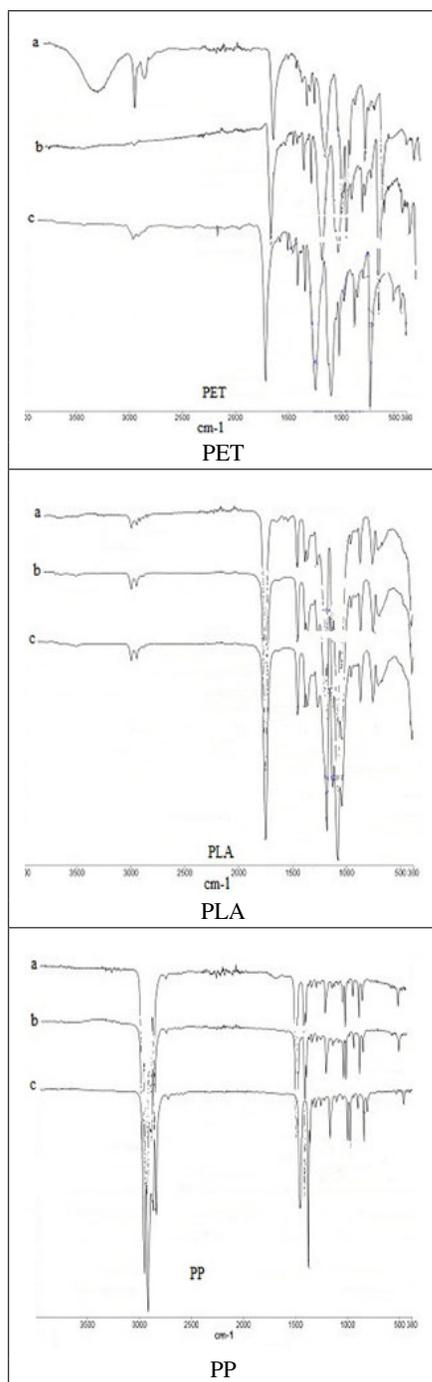


Figura 5: Espectro infrarrojo del PP, PET y PLA. (a) Al inicio del proceso, día 0. (b) Al final del proceso de biodegradación, día 68. (c) Al final del proceso de degradación hidrolítica, día 68.

extremos de la cadena. Esto puede atribuirse al ataque de los microorganismos, que genera como producto dióxido de carbono (CO₂), lo que explica la desaparición del pico presente en la banda 1046 cm⁻¹, correspondiente al C-O. Además, se aprecia

un pico en 2974 cm⁻¹ asociado al enlace -CH proveniente del grupo aromático presente en las cadenas del PET, lo cual es lógico en los procesos de degradación biológica que transforman estos en producto en compuestos de bajo peso molecular [20]. Otro cambio notable es el aumento del pico en la región 1713 cm⁻¹ propio al estiramiento del enlace C=O del grupo éster. Esto es debido a las rupturas de la cadena que pueden formar grupos finales tipo aldehído y también por los largos segmentos de cadena del PET que pueden unirse al anillo aromático proveniente de dicha escisión, lo que confirma el hecho de que se observen bandas alrededor de 1665 cm⁻¹ correspondiente a enlaces de tipo Ar-CO-Ar [20]. Todo esto, corrobora lo antes señalado sobre la biodegradación que experimenta el PET. En cuanto, al espectro c de la Figura 5, referente a la degradación hidrolítica del PET se observan algunos cambios en la estructura del material que demuestran que el PET también es degradado durante este proceso.

Tabla 7: Análisis cuantitativo de los cambios presentados en las bandas características en el estudio de la degradación del PLA.

Proceso (*)	Transmitancia (%T)		
	CH/2946	C=O/1747	CO/1180
Sin degradar	-	66,45	64,19
Biodegradación	94,17	22,78	26,51
Degradación hidrolítica	94,05	21,16	24,44

(*): Grupo funcional / Longitud de onda (cm⁻¹)

En relación al PLA, se observa en los espectros b y c de la Figura 5 la aparición de una nueva banda en 2946 cm⁻¹ debido a un alargamiento de los grupos C-H [19]. En la Tabla 7, se muestra que para las bandas de los grupos funcionales C=O y CO, el porcentaje de transmitancia en ambos procesos disminuye (mayor absorbancia) en comparación al espectro obtenido al inicio del proceso, como se observa para la banda más importante (1747 cm⁻¹) correspondiente al grupo carbonilo. El PLA presentó al inicio una transmitancia de 66,45 %T, y al final del proceso de biodegradación obtuvo una transmitancia de 22,78 %T y en la degradación hidrolítica de 21,16 %T. Esto se debe

a que en la degradación se producen nuevas especies, como ácidos carboxílicos, que ocasionan un aumento de la absorbancia en la banda. Por lo antes mencionado, se corrobora que el PLA fue degradado en ambos procesos, y que la degradación hidrolítica actuó con mayor intensidad sobre el PLA [19].

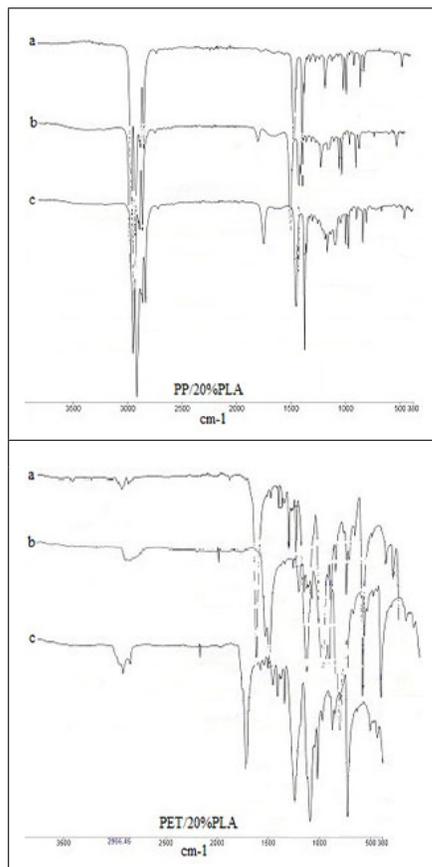


Figura 6: Espectro infrarrojo de las mezclas binarias PP/20 %PLA y PET/20 %PLA. (a) Al inicio del proceso, día 0. (b) Al final del proceso de *biodegradación*, día 68. (c) Al final del proceso de degradación *hidrolítica*, día 68.

En la Figura 6 se presenta el espectro infrarrojo realizado de las mezclas binarias PP/20 %PLA y PET/20 %PLA al inicio del proceso (día 0) y al final de los procesos de degradación utilizados (día 68). En relación a los espectros de la mezcla de PP/20 %PLA se observa que luego de la degradación aparece una banda. En la biodegradación (espectro b de la Figura 6) banda se encuentra en 1756 cm^{-1} ; 95,89 %T, mientras que para la degradación hidrolítica (espectro c),

se observa en 1750 cm^{-1} ; 89,30 %T. Esta banda es característica de los grupos ésteres alifáticos del PLA [19]. En virtud, de estos resultados y en correspondencia con las observaciones obtenidas con los valores de porcentaje de masa retenida se corrobora que la mezcla fue degradada en un margen mayor en el proceso hidrolítico que en la biodegradación.

En cuanto, a los espectro b y c de la Figura 6 de la muestra de PET/20 %PLA se observa un ligero desplazamiento del grupo carbonilo debido a la presencia de interacciones del tipo puentes de hidrogeno que influyen en su desplazamiento. Esta banda del grupo carbonilo (C=O) se mantiene en $1712\text{-}1713\text{ cm}^{-1}$ por lo que se puede inferir que la energía de activación de la reacción del grupo carbonilo terminal en la cadena del PLA es mucho más baja que en la cadena del PET, debido a la baja concentración del grupo carbonilo perteneciente a la cadena de PLA. En la mezcla se generó entre los polímeros una baja interacción molecular; que ocasiona una mínima degradación en ambos procesos [6].

4. Conclusiones

El aumento del porcentaje de PLA incrementa el índice de fluidez, lo que reduce el peso molecular del material y lo hace susceptibles a la degradación. La pérdida de masa ocasionada en la degradación hidrolítica del PLA fue de 21,20 % y de 3,68 % en la biodegradación. En tanto, que el PP y PET se degradan en una menor proporción que el PLA. En la degradación hidrolítica la mezcla de PP/20 %PLA perdió el 11,07 % de masa y la mezcla de PET/20 %PLA 6,05 %. La espectroscopia infrarrojo por Transformada de Fourier FTIR permite corroborar los cambios estructurales que sufren los materiales durante el proceso de degradación.

Agradecimientos

Al FONACIT por el financiamiento recibido a través del proyecto N° 2011001269, el cual permitió sufragar parte de los costos involucrados para la realización de este trabajo. Al personal

docente y técnico que labora en el Laboratorio de Polímeros del Centro de Investigaciones Químicas, en el Laboratorio de Ingeniería Química (LIQ) de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo y los que laboran en el Laboratorio de Polímeros del Instituto Universitario de Tecnología de Valencia (IUTVAL) por su apoyo en el desarrollo de esta investigación.

5. Referencias

- [1] M. del P. Cabildo Miranda, P. Cornago Ramirez, C. Escolastico Leon, S. Esteban Santos, C. Lopez Garcia, and D. Sanz del Castillo. *Bases químicas del medio ambiente*. UNED, 2013.
- [2] V. Guanipa. Selección de materiales de ingeniería. Venezuela, 2011.
- [3] Lenin Casanova, Maibeth Jiménez, Víctor Zamora, and Jhonny Medina. Fabricación de bloques huecos de concretos con mezclas poliméricas a base de policloruro de vinilo (PVC) y poliestireno (PS) reciclado. *Ingeniería y Sociedad UC*, 12(1):23–30, 2017.
- [4] PlasticsEurope. Plásticos - situación en 2017. Un análisis de los datos sobre producción, demanda y residuos de plásticos en Europa. Informe Técnico, PlasticsEurope, 2018.
- [5] Magda Elva Perales Castro. Modificación estructural del polietiléntereftalato con ácido poliláctico. Síntesis de polímeros biodegradables. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México, 2012.
- [6] Liliana Serna, Aída Rodríguez de S., and Fred Albán. Ácido poliláctico (PLA): Propiedades y aplicaciones. *Ingeniería y competitividad*, 5(1):16–26, 2011.
- [7] Omar Maldonado and Yenifer Roche. Evaluación de la degradación hidrolítica y la biodegradación de mezclas binarias con ácido poliláctico (pla) y diferentes tipos de residuos plásticos. Trabajo Especial de Grado, Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela, 2017.
- [8] COVENIN 1769-81, Frutas tomas de muestras. COVENIN, 1981.
- [9] Edgardo Figueira Maldonado. Degradación hidrolítica a diferentes pH de un material compuesto poli(ácido láctico)/quitosano. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2008.
- [10] ASTM D 1238 - 13(2013), Standard test method for melt flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, 2013.
- [11] V. T. Santana, S. P. C. Goncalves, J. A. M. Agnelli, and S. M. Martins-Franchetti. Biodegradation of a polylactic acid/polyvinyl chloride blend in soil. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(1):536–540, 2012.
- [12] Elena Ramos Vásquez and Doris Zúñiga Dávila. Efecto de la humedad, temperatura y pH del suelo en la actividad microbiana a nivel de laboratorio. *Ecología aplicada*, 7(1-2):123–130, 2008.
- [13] Wilmar Andrés Botía Diaz. Manual de procedimientos de ensayos de suelos y memoria de cálculo. Trabajo Especial de Grado, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia, 2015.
- [14] Sasha Solórzano O. Estudio de las propiedades mecánicas y reológicas de nanocompuestos de polipropileno y sus mezclas. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2007.
- [15] Ricardo Mendoza Quiroga and Jorge A. Medina Perilla. Propiedades adhesivas de mezclas de almidón de yuca termoplastificado y ácido poliláctico (tps/pla). *INGE CUC*, 7(1):217–228, 2011.
- [16] Gustavo Luengo Rico. *Mezclas de polímeros. Estudio de su compatibilidad*. Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 1993.
- [17] Marco A. Sabino, Dayanara Morales, Gladys Ronca, and José Luis Feijoo. Estudio de la degradación hidrolítica de un copolímero biodegradable. *Acta Científica Venezolana*, 54:18–27, 2003.
- [18] J. E. Rodríguez-Páez, C. Villalquirán, and J. Cobo. Estudio de la formación de los complejos intermedios durante la síntesis de alumina. *Materials Research*, 4(4):255–264, 2001.
- [19] Ana Karina Rodríguez Atencio. Estudio de la degradación de compuestos de poli(ácido láctico) con sulfato de calcio y quitosano. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2009.
- [20] Nohemí Magda Araque Pacheco. Estudio y caracterización de la degradación hidrolítica y en compostaje de PET virgen y reciclado. Trabajo Especial de Grado, Universidad Simón Bolívar, Venezuela, 2008.