



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Curso Académico:

A mis padres, que me han traído hasta aquí.

*A la familia, por el apoyo incondicional,
y a la otra familia, la que uno elige, sin ellos no seríamos nadie.*

RESUMEN

El objetivo de este Trabajo de Fin de Grado es desarrollar y validar una metodología que permita evaluar el comportamiento y la estabilidad hidrolítica de diversos biopolíesteres en un entorno marino simulado, de acuerdo a las condiciones establecidas en cultivos de salmonicultura. Para ello, se imitaron dichas condiciones a partir del control de factores como la salinidad, la temperatura y la cantidad de oxígeno disuelto. Se consideraron distintos materiales de origen renovable y biodegradables como la polilactida (PLA), el poli(3-hidroxiбутirato) (PHB) y la policaprolactona (PCL). La utilización de este tipo de polímeros permitiría reducir el consumo de recursos fósiles, así como minimizar el impacto ambiental una vez que el material polimérico haya llegado al final de su vida útil. En el ámbito marino, se podría reducir la contaminación de los océanos, al mismo tiempo que se disminuiría el daño causado sobre la flora y fauna marina. La estabilidad en el medio marino simulado a lo largo del tiempo se evaluó, mediante las técnicas de análisis gravimétrico y termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cromatografía de permeación en gel (GPC). Se monitorizaron los cambios en la masa, la apariencia, la estabilidad termo-oxidativa, la microestructura, las propiedades térmicas y la masa molar. Además, se caracterizó el proceso de absorción de agua marina simulada en la primera etapa de inmersión en términos de difusión, solubilidad y permeación. Aunque se observaron ciertas diferencias en el proceso de absorción de agua, los resultados del estudio de la estabilidad hidrolítica no mostraron signos evidentes de degradación debido, por un lado, al corto tiempo del ensayo y, por otro lado, a la baja temperatura de las condiciones marinas establecidas en los centros de cultivo.

RESUM

L'objectiu d'aquest Treball de Fi de Grau és desenvolupar i validar una metodologia per avaluar el comportament i l'estabilitat hidrolítica de diversos biopolíesters a un entorn marí simulat, d'acord amb les condicions establertes en cultius de salmonicultura. Per això, es van imitar aquestes condicions a partir del control de factors com la salinitat, la temperatura i la quantitat d'oxigen dissolt. Es consideraren distints materials polimèrics d'origen renovable i biodegradables com la polilactida (PLA), el poli(3-hidroxi-butirat) (PHB) i la policaprolactona (PCL). La utilització d'aquest tipus de polímers permetria reduir el consum de recursos fòssils així com l'impacte ambiental una vegada arribat el final de la seua vida útil. A l'àmbit marí, es podria reduir la contaminació dels oceans, al mateix temps que es reduiria els danys causats sobre la flora i fauna marina. L'estabilitat en el medi marí simulat al llarg del temps es van avaluar mitjançant les tècniques d'anàlisi com la calorimetria diferencial d'escombratge (DSC), l'anàlisi termogravimètric (TGA) i la cromatografia de permeació en gel (GPC). Es monitoritzaren els canvis a la massa, la aparença, l'estabilitat termo-oxidativa, la microestructura, les propietats tèrmiques i la massa molar. A més a més, es va caracteritzar el procés d'absorció d'aigua marina simulada durant la primera etapa de immersió en termes de difusió, solubilitat i permeació. Encara que es van observar certes diferències al procés d'absorció d'aigua, als resultats per a l'estudi de l'estabilitat hidrolítica no es van observar signes de degradació evident degut, per un costat, al curt temps d'assaig i, per l'altre costat, a la baixa temperatura considerada en la simulació de les condicions marines establertes als centres de cultiu.

SUMMARY

The objective of this End-of-Degree Project is to develop and validate a methodology to evaluate the behaviour and hydrolytic stability of some biopolyesters in a simulated marine environment, in accordance with the conditions established in salmon farming crops. For this reason, these conditions were imitated through the control of factors such as salinity, temperature and dissolved oxygen. Different polymeric materials from renewable resources and biodegradables such as polylactide (PLA), poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) and polycaprolactone (PCL) were considered. The use of these type of polymers would reduce the consumption of fossil resources as well as the environmental impact at the end-of-life stage. In the marine environment context, the use of these materials would reduce the pollution of the oceans and avoid the impact caused to the marine flora and fauna. The stability in the simulated marine environment over time was evaluated by means of some techniques such as the scanning differential calorimetry (DSC), the thermogravimetric analysis (TGA) and the gel permeation chromatography (GPC). Accordingly, the changes in mass, appearance, thermal oxidative stability, microstructure, thermal properties and molar mass were monitored. In addition, the simulated marine water absorption process was characterized during the first stage of immersion in terms of diffusion, solubility and permeation. Although certain differences were observed in the water absorption process, the results of the hydrolytic stability revealed slight degradation in the polymeric materials due to the relatively short length of the exposure and to the low temperature considered in the simulation of the marine conditions established in the cultivation centres.

CONTENIDO

1. PROPÓSITO DEL TRABAJO	9
1.1. Motivación	9
1.2. Objetivos	13
2. INTRODUCCIÓN	15
2.1. Biopoliésteres objeto de estudio	15
2.1.1. <i>Poli(ácido láctico) o polilactida (PLA)</i>	15
2.1.2. <i>Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)</i>	17
2.1.3. <i>Policaprolactona (PCL)</i>	18
2.2. Estudio del comportamiento de materiales poliméricos en condiciones marinas simuladas	18
2.3. Absorción de agua en films poliméricos	22
3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	27
3.1. Materiales objeto de estudio	27
3.2. Obtención de los films	27
3.3. Simulación de condiciones marinas	29
3.4. Estudio de la absorción de agua	30
3.5. Monitorización de la degradación hidrolítica	30
3.5.1. <i>Método gravimétrico</i>	31
3.5.2. <i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	31
3.5.3. <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	32
3.5.4. <i>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</i>	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4.1. Caracterización físico-química de los materiales de partida	37
4.2. Absorción de agua marina simulada	42
4.3. Estabilidad hidrolítica en condiciones de agua marina simulada	45
4.3.1. <i>Apariencia macroscópica</i>	45
4.3.2. <i>Estabilidad termo-oxidativa</i>	46
4.3.3. <i>Propiedades térmicas</i>	48
4.3.4. <i>Masa molar</i>	53
5. CONCLUSIONES	55
6. PRESUPUESTO PARCIAL	57
6.1. Mano de obra	57
6.2. Equipos y herramientas	57
6.3. Material fungible	59
6.4. Gastos adicionales	60
7. PRESUPUESTO TOTAL	61
REFERENCIAS	63

1. PROPÓSITO DEL TRABAJO

1.1. Motivación

Miles de toneladas de plástico contaminan a diario nuestro océano, lo que tiene un efecto devastador en la flora y la fauna desde hace más de 3 décadas, convirtiéndose esta situación en un problema global que se agrava alarmantemente en los últimos tiempos.

En el año 1950, la población mundial era de 2500 millones de habitantes y producían 1.5 millones de toneladas (MMt) de plástico, aproximadamente 60 años más tarde, ya habitan la Tierra alrededor de los 7200 millones de personas, como se muestra en la **Figura 1**, y se generan 300 MMt de plástico cada año, dato que va *in crescendo*. Durante estas tres últimas décadas, la producción de plásticos ha aumentado en un 620% y se espera que, para 2050, la demografía haya aumentado en más de 2000 millones de habitantes [1].

Los materiales plásticos se utilizan en campos tan diversos como el envasado, en la industria agroalimentaria, automoción o medicina. De hecho, el desarrollo de la industria del plástico ha permitido mejorar la calidad de vida de las personas, dadas sus específicas cualidades, en muchos casos no reemplazables por las de otro tipo de materiales. Aunque actualmente los plásticos cumplen un papel esencial, inundando gran parte de nuestra vida diaria, la mala gestión de los residuos una vez han sido utilizados es la principal causa de un grave problema medioambiental que se debe tomar en consideración [2].

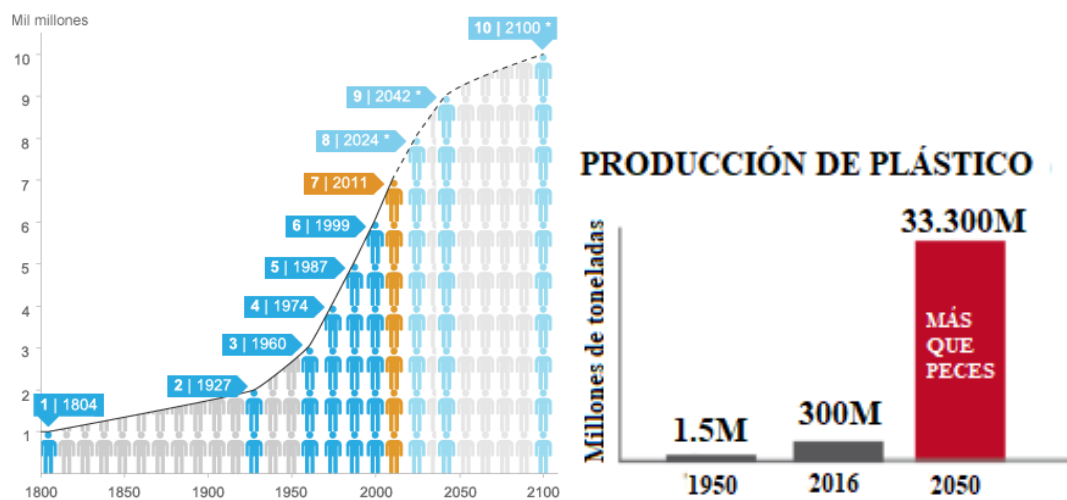


Figura 1. Gráfico que muestra la demografía mundial en miles de millones de personas en función del tiempo, desde 1800 hasta 2100 (pronóstico basado en variaciones medidas por la ONU). Fuente: Fondo popular de las Naciones Unidas (izq.) [3]; Evolución de la producción de plástico y predicción para el año 2050 (der.) [4].

El término acuñado como *marine litter*, más comúnmente conocido como “basura marina” o “desechos marinos” es el nombre que se le ha dado a los desechos vertidos en el medio marino. Este término incluye cualquier tipo de material antropogénico [5]. Existen gran cantidad de tipos de basura marina, según el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA); el 70 % de estos desperdicios (vidrios, metales, plásticos densos, etc.) se depositan en el fondo marino, mientras que el resto

quedan suspendidos en el agua y en la superficie siendo visibles, como se observa en la **Figura 2**. Es por ello que, en realidad, el ojo humano solo aprecia la punta del iceberg.

Los materiales depositados en el océano alteran de forma perjudicial los ecosistemas oceánicos, desde los arrecifes de coral hasta organismos que viven en las profundidades. Uno de los grandes problemas de este vertido masivo de residuos al mar es que, tanto los animales marinos como las aves, están ingiriendo parte de estos residuos plásticos, lo que les provoca ahogamiento, enredos, estrangulación, desnutrición por bloqueo y en muchos casos, la muerte. Uno de los primeros casos registrados de atrapamiento fue en el año 1931, en el que apareció un tiburón apresado en un neumático. Debido a las corrientes marinas y las zonas de convergencia, los desechos navegan a la deriva, encontrándose concentraciones de basuras en sitios remotos, como los mares polares. Por todo esto, alrededor de un 83% de ballenas del ártico muestreadas presentan atrapamientos causados por basura marina, lo que supone una de las principales causas de su muerte [4]. Por otro lado, Petter Malvik, Oficial de Comunicaciones del Programa Medioambiental de la ONU anunció que: “para 2050 y según estimaciones científicas, aproximadamente el 99% de las aves marinas habrán ingerido algún tipo de plástico” [6].



Figura 2. Residuos plásticos flotando en el mar (izq.) [7]; Ave marina afectada por ingestión de plásticos (cent.) [8]; Esqueleto tortuga marina, con residuos plásticos en su interior (der.) [9].

La cantidad anual de desechos plásticos que acaban en el océano es de, aproximadamente, 8 millones de toneladas (MMt). Cantidades que están creciendo de forma exponencial a un ritmo desmedido, por lo que se podría estar hablando de una cantidad de 250 MMt para el año 2025. Estas descargas masivas de plástico se dan alrededor de todo el mundo (unos 192 países) pero el 83% de todos los desechos mal gestionados que acaban en el mar provienen de tan solo 20 países [2]. China es el principal productor de plásticos, seguido de Europa (Alemania 24.9%, Italia 14.3%, Francia 9.6%, Reino Unido 7.7% y España 7.4%), Norte América y Asia (exceptuando China).

Existen, además, un tipo de plásticos que se denominan “microplásticos” o “microperlas” que son pequeñas piezas o partículas de entre 0.33 y 5 mm de diámetro que se utilizan en productos de cuidado personal, como exfoliantes para la piel o formando parte de los dentífricos como se aprecia en la **Figura 4**. A menudo contienen componentes tóxicos que representan un riesgo para la salud de las personas y una amenaza para los peces y las aves marinas que se los engullen por error, con lo que los restos tóxicos pueden entrar en la cadena trófica a través del pescado que consumimos [13]. En un estudio reciente, el

Instituto Español de Oceanografía encontró grandes porcentajes de microplásticos en especies comerciales de peces, como por ejemplo las merluzas y los salmonetes, de forma que la basura que se está vertiendo en el mar acaba en las mesas de los consumidores [14], [15].



Figura 4. Apariencia de los microplásticos.

Actualmente se han identificado cinco zonas de concentración de plásticos a las que han llamado “islas” o “sopas” que se encuentran ubicadas en el océano Índico, dos en el océano Atlántico y dos en el océano Pacífico, como se muestra en la **Figura 3**, presentando elevadas concentraciones de microplásticos [10]. La conservación del océano y la reducción de los vertidos de desechos al mar empiezan por una mayor comprensión y concienciación de las causas y los problemas de esta contaminación.

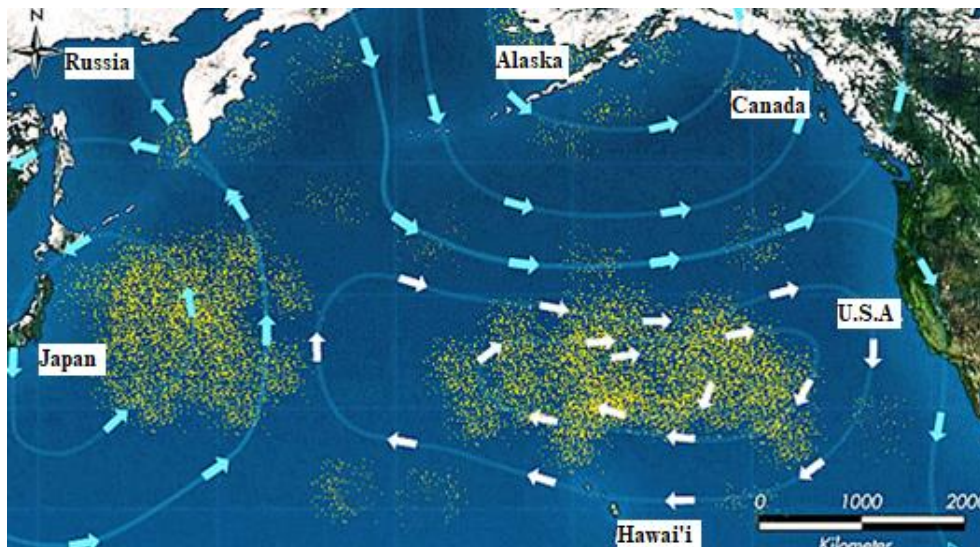











Figura 3. Mapa del océano Pacífico donde se muestran dos de las cinco islas de basura que existen en los océanos [11].

Los residuos plásticos generados tardan cientos de años en descomponerse, por lo que utilizar masivamente un material tan duradero para objetos desechables es un error con graves consecuencias [12]. A modo de ejemplo visual, se muestra en la **Tabla 1** el tiempo que tardan en descomponerse algunos de los materiales más usados diariamente, a la vez que se comparan con hechos históricos importantes. Además de esto, el plástico proviene del petróleo, que se trata de un recurso finito en la naturaleza. Se estima que, en un futuro no muy lejano, los recursos orgánicos (gas natural, petróleo y carbón) a nivel mundial, podrían producir un enorme impacto económico debido al agotamiento y la

sobreexplotación de los yacimientos. Por todo ello, existe una necesidad reinante de desarrollar materiales sostenibles y biodegradables que se descompongan de forma respetuosa con el medio ambiente en un tiempo relativamente corto.

Tabla 1. Tiempo de degradación de productos de origen plástico.

¿Cuánto tiempo tardan en descomponerse?			
Materiales		Tiempo (años)	El mismo tiempo que hace que...
Hilo de pesca		± 600	Colón llegó a América (1942)
Botellas		± 500	Nació Cervantes (1547)
Cubiertos		± 400	Galileo dijo que la Tierra era redonda (1630)
Mechero		100	Se hundió el Titanic (1912)
Vasos		65-75	Terminó la II Guerra Mundial (1945)
Bolsas		55	El hombre llega a la Luna (1969)
Suela de zapato		10-20	1er móvil con pantalla con color (2000)
Colillas		1-5	Accidente de Fukushima (2011)
Globos		0.5	Acuerdo del Clima de Paris (2015)

Una alternativa sostenible, que está siendo un gran foco de interés en campos como la agricultura, la medicina etc., es la utilización de biopolímeros, como la polilactida, el poli(3-hidroxibutirato) y la policaprolactona entre otros, obtenidos a partir de recursos renovables [16]. Los denominados bioplásticos son plásticos biobasados, que significa que tienen un origen natural, provienen de plantas, animales y microorganismos, que no provienen del petróleo. Además, el proceso de obtención de los bioplásticos también puede ser sostenible y, al finalizar su vida útil se pueden reciclar o compostar [17]. La mayoría de los bioplásticos son biodegradables, siendo capaces de descomponerse gracias a la acción de microorganismos que fraccionan en moléculas cada vez más pequeñas hasta convertirse en pequeñas moléculas asimilables por el entorno (agua, carbono, metano, etc.) [18].

Es, por tanto, de esencial necesidad considerar el estudio de la biodegradabilidad de los materiales plásticos en ambientes acuosos. Por un lado, el estudio y la evaluación de materiales biodegradables permitirían reducir la generación de residuos de gran tiempo de residencia en entornos marinos. Por otro lado, el estudio de estos materiales siguiendo metodologías adecuadas permitiría probar la biodegradabilidad de los mismos y predecir su comportamiento una vez vertido en el medio marino. De esta forma se podría hablar de una reducción de los impactos nocivos que se producen en los océanos.

1.2. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo de fin de grado es establecer una metodología que permita estudiar el proceso de degradación hidrolítica en condiciones marinas simuladas a escala de laboratorio a través del estudio del comportamiento en estas condiciones de distintos polímeros biodegradables ampliamente utilizados en la industria, como son la polilactida, la policaprolactona y el poli(3-hidroxiбутirato). Para ello, se consideraron los siguientes objetivos parciales:

1. Obtener films poliméricos de los materiales biodegradables seleccionados a partir de una metodología de termocompresión en una prensa de platos calientes.
2. Preparar y realizar la puesta a punto del entorno de simulación de las condiciones marinas.
3. Conocer los procesos de absorción de agua marina simulada para cada material en estas condiciones.
4. Evaluar los efectos de la absorción de agua y la degradación hidrolítica sobre cada uno de los materiales seleccionados mediante distintas técnicas de caracterización físico-química.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Biopoliésteres objeto de estudio

2.1.1. Poli(ácido láctico) o polilactida (PLA)

El poli(ácido láctico) o polilactida (PLA) es un biopolímero derivado del ácido láctico que se forma con la unión de macromoléculas lineales de ésteres de ácido láctico, como se muestra en la **Figura 5**. El ácido láctico se puede obtener a partir de azúcares naturales, que nacen de la fermentación de bases agrícolas como el maíz, el trigo y otros productos que contienen almidón [19], por lo que se trata de un recurso renovable. El PLA posee propiedades muy atractivas como la biocompatibilidad, alta resistencia y rigidez, termoplaticidad, resistencia a la humedad y a la grasa, estabilidad a la luz ultravioleta y una baja inflamabilidad. Es por ello que su aplicación se extiende a campos como la industria del envasado, industria textil o industria médica. En este estudio se ha considerado la utilización de PLA virgen, pero es interesante conocer que el PLA se puede copolimerizar con otros materiales para mejorar sus características más desventajosas como, por ejemplo, aumentar su temperatura de fusión, disminuir su fragilidad mecánica o mejorar su baja resistencia al calor.

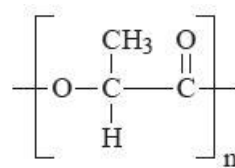


Figura 5. Unidad repetitiva del PLA.

Dependiendo de si se ha sintetizado mediante policondensación química del ácido láctico o por apertura de anillo de la lactida, se denomina, respectivamente, poli(ácido láctico) o polilactida, como se observa en la **Figura 6**. En el estudio realizado para este proyecto, se utiliza el PLA del tipo polilactida.

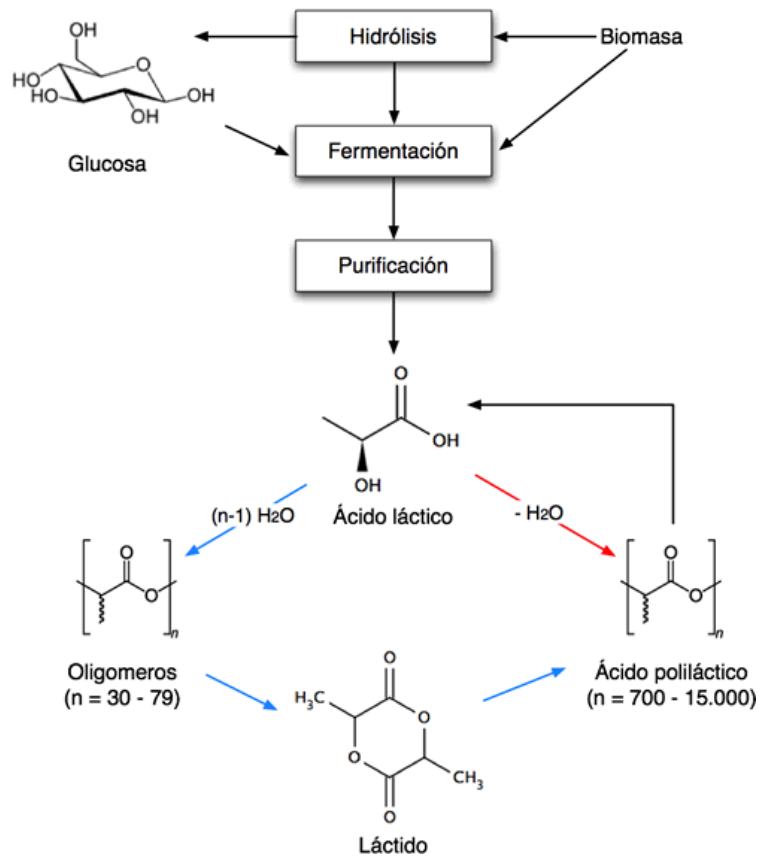


Figura 6. Ciclo de obtención de la lactida o lactido y la polilactida o ácido poliláctico [20].

En la **Tabla 2** se ofrece una comparación con uno de los materiales objeto de reemplazo del PLA, como es el polietilentereftalato (PET). En ella, se pueden observar las diferencias en términos de la producción y aplicación de las fibras de PLA y PET. Una de las principales diferencias gira en torno a la biodegradabilidad de cada tipo de fibra.

Tabla 2. Comparación del proceso de producción entre las fibras de PLA y las de PET.

Materia prima	Fibras de PLA	Fibras de PET
Tipo de recurso	Renovable	NO renovable
Producción de	Polímero	Temperatura de 200-220 °C
	Fibras	Hilatura por fusión a 220-230 °C con posterior estirado y tratamiento térmico.
	Productos textiles	Procesos usuales
Reciclado del polímero y de las fibras	Posibilidad de reciclar totalmente	Posibilidad de reciclar totalmente
Biodegradación del polímero y de las fibras	Total	NO se degrada

2.1.2. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

El poli(3-hidroxibutirato) (PHB), como se muestra en la **Figura 7**, se trata de un biopolímero perteneciente a la clase de los poliésteres y es producido por microorganismos, es decir, proviene de recursos renovables. A diferencia de la polimerización sintética del PHB, cuando se realiza un biopolímero por fermentación microbiana no se producen metabolitos tóxicos. Se muestra en la **Figura 7** el proceso de obtención del polímero PHB. Estos biopolímeros son potenciales en la realización de productos *ecofriendly*, como bolsas de plástico, películas, etc. dadas sus provechosas propiedades en cuanto a biodegradabilidad se refiere [21]. Sin embargo, debido a que el PHB es un polímero altamente cristalino (55-80%), presenta características excesivamente frágiles y esto se traduce en propiedades mecánicas inferiores [22], lo que los hace menos adecuados para aplicaciones en la que éstas características mecánicas son importantes. Éste problema se soluciona con una modificación del PHB mediante un proceso de copolimerización. A pesar de las deficiencias, el PHB y otros miembros de su familia, resultaron ser excelentes polímeros de matriz para aplicaciones como la liberación controlada de fármacos o alimentos.

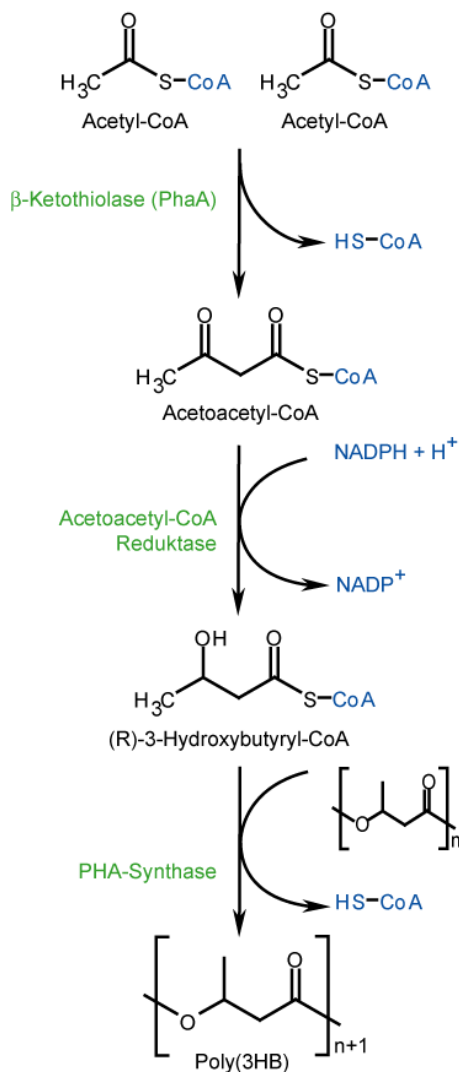


Figura 7. Obtención de PHB [23].

2.1.3. Policaprolactona (PCL)

La policaprolactona (PCL), perteneciente a la familia de los poliésteres alifáticos, es un plástico biodegradable que se obtiene mediante la polimerización por apertura de anillo de la caprolactona, tal y como se muestra en la **Figura 8**. Es un polímero semicristalino no tóxico que presenta una baja viscosidad y una fácil procesabilidad, es moldeable con las manos debido a su bajo punto de fusión, y además, al ser altamente miscible, se usa frecuentemente como aditivo de otros polímeros y en la liberación controlada de fármacos. Cabe decir que ha recibido una gran aceptación en el uso como biomaterial para implantes en el cuerpo humano [24]. Se trata de un material biocompatible con fácil degradación por hidrólisis de enlaces éster, cuya velocidad de degradación se puede controlar a través de la copolimerización de la policaprolactona con poli(ácido láctico) y poli(ácido glicólico) o la adición de ácido oleico o aminas terciarias que se encargan de la catálisis de la reacción de hidrólisis.

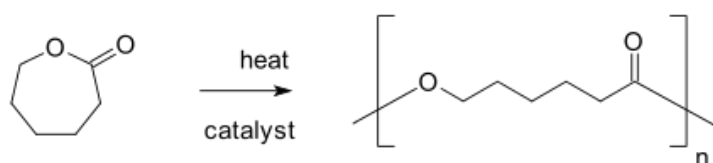


Figura 8. Polimerización de la policaprolactona a partir de la caprolactona [25].

2.2. Estudio del comportamiento de materiales poliméricos en condiciones marinas simuladas

Son habituales las aplicaciones en las que se utilizan materiales plásticos que se encuentran al aire libre y que están en zonas húmedas o en contacto directo con el agua, ya sea sumergidos completa o parcialmente, como pueden ser boyas, materiales que forman parte de barcos y buques de pesca, actividades recreativas, acuicultura e incluso plataformas establecidas en medio del océano.

En muchas ocasiones estos plásticos están diseñados para que floten en el agua, y por consiguiente cuando finaliza su vida útil, terminan siendo desechos flotantes que pasan a formar parte de los 52 MMt de plásticos que existen actualmente flotando a la deriva junto con 5250 millones de partículas [4]. Los efectos de los agentes atmosféricos sobre los materiales que flotan, como son la luz solar (UV), el oleaje y la temperatura contribuyen a la degradación de estos polímeros, además de las consecuencias derivadas de la absorción de agua, la extracción de estabilizadores, la corrosión por sales y el ataque por microorganismos que se produce en ambientes marinos. A nivel macroscópico, la degradación conlleva la decoloración de los plásticos, la erosión de su superficie y un aumento de su fragilidad.

De la cantidad total de materiales plásticos que se vierten en el océano anualmente, 29 MMt radican en el fondo marino, es decir, se hunden en las profundidades. La mayoría de estudios científicos y ecológicos se suelen centrar en la superficie de los océanos, más que en las profundidades, que son difíciles y más caras de estudiar. Un estudio reciente

publicado por Woodall indica que actualmente las profundidades oceánicas están funcionando como depósito de desechos plásticos, por lo que cada km^2 de sedimentos marinos contiene alrededor de 4.000 millones de plásticos microscópicos [26]. Es importante recalcar que, algunos polímeros de baja densidad, como el polietileno y el polipropileno, que en principio flotan, pueden perder flotabilidad en el transcurso del tiempo por la formación de agregados. Es necesario el estudio de la degradación de estos plásticos con más detalle ya que existen factores como la presión hidrostática o la salinidad que pueden afectar a su descomposición. Por otro lado, se sabe que a mayores profundidades, la cantidad de oxígeno, la temperatura y de radiación UV es menor, por lo que la degradación puede ser más lenta [4].

Existen una serie normas estandarizadas en las que se definen los procedimientos experimentales para simular las condiciones de la exposición de materiales plásticos en ambientes marinos. Entre las normas de aplicación más extendidas, se consideran aquellas que se recogen en la **Tabla 3**.

Además, existen algunos estudios en la bibliografía, como el realizado por *Tosin et al.* en el que se estudiaron diversos métodos de laboratorio para determinar la degradación de los plásticos en condiciones marinas [27]. Para ello, se trató de estudiar la degradación física y biológica de materiales conformados por polietileno de baja densidad (LPDE) en forma de bolsas de plástico de supermercado y, por otro lado, bolsas de transporte Mater-Bi®, constituido por un copoliéster parcialmente bio-basado y de almidón de maíz. Éste último se trata de un material biodegradable y desintegrable en condiciones de compostaje. Se consideraron tres entornos marinos concretos, especificados en la **Figura 9**, donde existe la posibilidad de que se depositen los plásticos cuando son vertidos al mar. De los métodos planteados en el artículo, cabe destacar aquellos que midieron la degradación física que sufrieron las distintas muestras, así como el estudio de la desintegración del material depositado en zona sublitoral, que sirvió como referencia para el presente trabajo.



Figura 9. Zonas donde los desechos plásticos se pueden depositar.

Tabla 3. Recopilación de normas internacionales relacionadas con la inmersión, la absorción y la degradación de plásticos en medio marino.

Código	Título	Descripción
ISO 15314: 2004	Métodos para la exposición marina [28].	Describe tres métodos para la inmersión de materiales plásticos en medio marino. El primer método abarca las exposiciones en las que las muestras flotan en la superficie. El segundo método, cubre las exposiciones en las que las muestras se sumergen parcialmente y por último, en el tercer método se encuentran las exposiciones donde están sumergidas completamente. Se enumera también las propiedades usadas a la hora de evaluar los cambios producidos en los plásticos impuestos a exposición marina.
ISO 62: 2008	Plásticos. Determinación de la absorción de agua [29].	Consiste en un procedimiento para determinar las propiedades de absorción de humedad en la dirección "a través del espesor" de plásticos sólidos cuando se sumergen en agua en unas condiciones controladas. Los resultados alcanzados con la aplicación de esta Norma Internacional son aplicables a la mayor parte de los plásticos, menos a aquellos que son granulados o polvos celulares, ya que pueden mostrar efectos adicionales de absorción y capilaridad.
ASTM D7473	Método de prueba estándar para la pérdida de peso de materiales plásticos en el entorno marino por sistema abierto [30].	Método que se utiliza para la determinación de la pérdida de masa en función del tiempo de materiales plásticos no flotantes bajo condiciones representativas de ambientes acuáticos costeros o bajo cuerpos de agua en ausencia de rayos UV. El objetivo es lograr datos que reproduzcan las condiciones reales en función de la tasa de biodegradación de los mismos materiales obtenidos en el laboratorio con el método de prueba D6691. Este método de prueba de incubación permite que los microorganismos indígenas presentes en el agua se encarguen de la biodegradación. El estudio se realiza en ambientes interiores, por lo que los efectos de la luz solar no se tienen en cuenta y además con agua marina natural.
ASTM D6691-09	Método de prueba estándar para determinar la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en el medio marino por un consorcio microbiano definido o por agua de mar natural inócula [31].	Este método se utiliza para la determinación de la tasa de biodegradación aeróbica de materiales plásticos expuestos a una población de microorganismos aeróbicos existentes en la misma agua de mar. Se trata de un método de prueba que se realiza bajo condiciones controladas y en el laboratorio y está diseñado para poder clasificar cuáles serán los materiales poliméricos biodegradables.
ASTM D7081-05	Especificación estándar para plásticos biodegradables no flotantes en el medio marino [32].	Norma que está designada a establecer condiciones para materiales biodegradables en aguas marinas aeróbicas o anaeróbicas y sedimentos. Se centra en establecer cuáles serán las propiedades para la determinación de si la biodegradación es eficaz. Esta especificación no describe los contenidos o su rendimiento con respecto a la biodegradabilidad.
ISO 18830:2016	Determinación de la biodegradación aeróbica de materiales plásticos no flotantes en una interfaz de agua de mar/sedimentos arenosos - Método mediante la medición de la demanda de oxígeno en el respirómetro cerrado [33].	Esta Norma ISO describe un método de determinación de la tasa de degradación aeróbica en materiales plásticos depositados en sedimentos arenosos marinos, entre el agua de mar y el suelo marino. La medición de la biodegradación aeróbica se da mediante un respirómetro. Este método reproduce, ex situ, hábitats de diferentes áreas de agua de mar.
ISO 19679:2016	Determinación de la biodegradación aeróbica de materiales plásticos no flotantes en una interfaz de agua de mar/sedimentos - Método mediante análisis de dióxido de carbono [34].	Método utilizado para la medición del grado de biodegradación aeróbica de plásticos depositados en medios arenosos o en fondo marino a partir de la medición del dióxido de carbono evolucionado. Se realiza una simulación de las condiciones del agua del mar, en el laboratorio.
ISO 16224: 2001	Orientación para la determinación de la biodegradabilidad en el medio marino [35].	Esta Norma especifica 5 métodos con los que se determinan la biodegradabilidad aeróbica de compuestos orgánicos en el medio marino a partir de microorganismos aeróbicos. Los métodos utilizados eran aplicados en agua dulce, por lo que se han adaptado a condiciones marinas. Los métodos se aplican a compuestos orgánicos solubles en agua según las condiciones de la prueba, a compuestos poco solubles, a volátiles siempre que se utilice una prueba apropiada y a compuestos que no sean inhibidores de los microorganismos de prueba a la concentración elegida.
ISO 14851: 2005	Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de los materiales plásticos en medio acuoso. Método según la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado [36].	Norma específica internacional con la que se determina la biodegradabilidad aeróbica de materiales plásticos incluyendo los que contienen aditivos. La determinación se realiza mediante la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado. El material objeto de estudio se introduce de un medio acuoso a uno inóculo de lodos activos. Se realiza una simulación de un medio acuoso natural. La norma se ha diseñado para determinar la biodegradabilidad de los materiales o para indicar la biodegradación en el medio natural.

En el presente trabajo se han considerado las condiciones del entorno de la industria salmonera de Chiloé (Chile) debido al contexto del presente trabajo de investigación, por lo que se han reproducido las propiedades de la acuicultura autóctona para estudiar en esas condiciones el comportamiento de los plásticos biodegradables seleccionados.

La historia de la cría de salmón en Chile se inició a mediados del siglo XX, pero no fue hasta los años 70 cuando este tipo de cultivo se consolidó. En los años 90 supuso un crecimiento en el país ya que el cultivo de salmón se masificó y se crearon miles de empleos. En los últimos años la industria salmonera se ha visto favorecida a causa de distintos factores como el conjunto de recursos naturales, la pureza del agua o las condiciones ecológicas de las que disponen. Además, la evolución que ha sufrido este sector está marcada por la intervención de fuerzas económicas, tecnológicas e institucionales [37].

De las distintas aplicaciones posibles en estas condiciones, se podría tener en cuenta la del encapsulamiento de alimentos o fármacos para los salmones, de modo que estudiando el tiempo de degradación de estos plásticos se podría saber el tiempo que están flotando en el agua, produciéndose así, un ahorro de miles de kilogramos al año de comida que acaba depositándose en el fondo del mar donde están situadas las jaulas flotantes de cría y engordamiento.

De la totalidad del alimento proporcionado a los salmones en cautiverio, gran parte se pierde, ya sea porque no se consume o porque no es asimilado. Es por esto que, todo este alimento, además de los productos fecales de los peces, se deposita en el fondo acuático. Estos contaminantes anóxicos y sulfurados provocan un deterioro de la flora y una pérdida de calidad en el agua. Además, se produce una aceleración en los procesos de eutrofización debido a la alta concentración de residuos orgánicos que provoca una superproliferación de algas. El medio intenta metabolizar tales cantidades de residuos orgánicos y se produce un agotamiento del oxígeno disuelto en el agua. En situaciones muy extremas el ecosistema se vuelve anaeróbico y solo podrán sobrevivir aquellas especies capaces de adaptarse a estas condiciones. Si además no existen corrientes acuáticas, el medio se transforma en una zona desfavorable para el desarrollo de la vida [38].

Cabe destacar, que existen diversas aplicaciones que utilizan polímeros biodegradables y, aunque sea un sector que está en plena investigación y desarrollo, cada día son más las empresas que se deciden por la implantación de este tipo de materiales en sus producciones con el objetivo de reducir los problemas derivados del desecho de los residuos plásticos convencionales [39].

Existe una gran cantidad de equipos de pesca perdidos o abandonados en el océano. De hecho, representan alrededor de un 10% del total de los residuos marinos. Estas grandes cantidades de residuos provocan una captura continuada de peces, tortugas, aves y mamíferos marinos, conocida como “pesca fantasma”, representada en la **Figura 10**. Además, entre los impactos que tiene la pérdida de equipos de pesca o acuicultura en el océano destacan la alteración del suelo marino y el riesgo para la navegación, dado que pueden causar accidentes en el mar si se enredan con la maquinaria de los navíos [40].



Figura 10. Repercusiones del material de pesca abandonado en los océanos [41].

Las medidas de mitigación para reducir las repercusiones de estos residuos consisten en el desarrollo de materiales biodegradables, como redes, boyas o mecanismos de escape, que tengan una vida útil limitada y que después de ésta se degraden en el mar en el caso de pérdida de equipo.

2.3. Absorción de agua en films poliméricos

El carácter hidrófilo que presenta un polímero se relaciona íntimamente con la cantidad de agua que éste es capaz de absorber. Cuando las moléculas de un líquido penetran a través de una membrana polimérica, el fluido se solubiliza con la cara del polímero con la que se encuentra en contacto y además, se da la difusión de las moléculas a lo largo de la superficie de toda la lámina o film. El término de permeabilidad nace de la unión de estos dos fenómenos, y se entiende como el tiempo que tarda en circular el fluido desde una cara del material hasta la otra a una presión determinada.

El modelo de "solución-difusión" se usa para determinar los parámetros de permeabilidad. Estos incluyen el coeficiente de solubilidad (S), una medida de la concentración de agua en equilibrio disponible para la hidrólisis y el coeficiente de difusión (D), que caracteriza la velocidad de difusión del vapor de agua en la película bajo condiciones específicas [42].

La solubilidad en los polímeros viene dada por un coeficiente de solubilidad S que mide la cantidad de disolución que ha quedado retenida por el material polimérico en condiciones de equilibrio. El coeficiente de S viene definido por la **Ecuación 2.1**,

$$S = \frac{C_w}{p} \quad \text{(Ecuación 2.1)}$$

donde p es la presión de vapor de agua en unidades de Pascal (Pa) que ejerce el líquido sobre el material estudiado y C_w la masa de líquido que ha conseguido absorber el polímero cuando se ha llegado al equilibrio.

La masa de agua en equilibrio (C_w) se mide directamente con el aumento de peso en la película después de la exposición en unas condiciones específicas. Esta masa se convirtió en milímetros cúbicos de agua en condiciones de temperatura y presión estándar (STP) absorbidos por volumen (cm^3) de polímero, como se muestra en la **Ecuación 2.2**.

$$C_w = \frac{m_s - m_0}{m_0} \cdot \frac{22.414 \rho}{18} \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

donde, m_s es la masa de la muestra en el equilibrio con el agua absorbida, m_0 la masa inicial del polímero seco, el segundo término se corresponde con el parámetro de corrección para condiciones estándar incluyendo ρ , que se trata de la densidad del polímero seco, 22.414 es número de cm^3 por mol de vapor de agua *STP* [43].

Si se sustituye la **Ecuación 2.2** en la **2.1** se obtiene la expresión del coeficiente de S como se muestra en la **Ecuación 2.3**,

$$S = \frac{m_s - m_0}{m_0} \cdot \frac{1}{p} \cdot \frac{22.414 \rho}{18} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

Por otro lado, a diferencia del concepto de solubilidad, ligado a la presión de equilibrio, aparece el concepto de la difusión, que se traduce como un concepto cinético que puede ser considerado como un transporte molecular que se da en consecuencia al movimiento azaroso que poseen las moléculas [44]–[46].

El estudio de la absorción de agua también puede realizarse a través del estudio de la difusión, de acuerdo a la conocida como primera ley de Fick (**Ecuación 2.4**),

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ecuación 2.4})$$

donde J es el flujo del penetrante por unidad de área, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración de penetración y x el espacio recorrido por el fluido penetrante.

Considerando un elemento de volumen en el balance de masa se llega a la **Ecuación 2.5**, mostrada a continuación,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2.5})$$

donde t corresponde al tiempo y x , y y z corresponde al espacio tridimensional por donde circula el fluido. En esta situación el coeficiente D es constante e independiente de la C del fluido penetrante, es homogéneo.

Cuando el medio es heterogéneo, la difusión sí que depende de la concentración de penetrante, por lo que D varía entre dos puntos y la **Ecuación 2.5** se transforma en la **Ecuación 2.6**.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (\text{Ecuación 2.6})$$

donde D se queda en función de las coordenadas y de la concentración.

Si la difusión ocurre en una única dirección, la **Ecuación 2.6** se transforma en la segunda ley de Fick, **Ecuación 2.7**.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{Ecuación 2.7})$$

que, a su vez, se puede convertir en la **Ecuación 2.8**,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (\text{Ecuación 2.8})$$

Dependiendo de las diferentes condiciones experimentales en las que se trabaje y de la forma geométrica del polímero estudiado, los cálculos de los coeficientes de difusión, darán diferentes soluciones para las leyes de Fick.

En este estudio se tiene una geometría plana, consiste en una lámina sumergida en la disolución penetrante, por lo que se produce un aumento de masa que se estudia gravimétricamente. Para ello, partiendo de la segunda ley de Fick, se puede aplicar un cálculo sencillo que dependiendo de en qué momento del experimento se calcule el coeficiente D , puede tomar dos formas. Si la medición se realiza en los tiempos iniciales, es decir, en el momento de la absorción, se utiliza la fórmula denominada para tiempos cortos, que viene dada por la **Ecuación 2.9**,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 8 \left(\frac{D_t}{L^2} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{n L}{4\sqrt{D t}} \right) \quad (\text{Ecuación 2.9})$$

donde M_t es la masa de penetrante admitida por el polímero durante un t determinado, M_∞ la masa del penetrante en equilibrio y L el espesor de la lámina. Si solo se considera el primer término del sumatorio, la **Ecuación 2.9** se simplifica en **Ecuación 2.10**,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 2.10})$$

Representando el cociente de las masas del primer miembro versus $t^{1/2}$, se obtiene el coeficiente de D a partir de la pendiente de la recta, siempre y cuando sea conocido el espesor de la muestra. Si se considera $\frac{M_t}{M_\infty} = 0.5$, el tiempo de semi-saturación ($t_{1/2}$) quedaría relacionado con D , según la **Ecuación 2.11**,

$$t_{1/2} \approx \frac{\pi}{256} \cdot \left(\frac{L^2}{D} \right) \quad (\text{Ecuación 2.11})$$

Esta ecuación resulta finalmente en la **Ecuación 2.12**,

$$t_{1/2} \approx 0.01224 \frac{L^2}{D} \quad (\text{Ecuación 2.12})$$

Por otro lado, si el cálculo de D se realiza cuando el experimento está avanzado el suficientemente tiempo como para que se haya absorbido gran parte del penetrante, se puede aplicar a **Ecuación 2.13**,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left(-\frac{4D(2n+1)^2 n^2 t}{L^2}\right)} \quad (\text{Ecuación 2.13})$$

Como anteriormente, si solo se tiene en cuenta el primer término del sumatorio y considerando $\frac{M_t}{M_\infty} = 0.5$, es decir, el tiempo medio de absorción $t_{1/2}$, se obtiene la **Ecuación 2.14**,

$$\frac{1}{2} \approx 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{\left(-\frac{4D\pi^2}{L^2} t_{1/2}\right)} \quad (\text{Ecuación 2.14})$$

o,

$$t_{1/2} = \left(\frac{L^2}{4\pi^2 D}\right) \ln\left(\frac{16}{\pi^2}\right) \quad (\text{Ecuación 2.15})$$

Obteniendo finalmente la **Ecuación 2.16** muy similar a la obtenida con la **Ecuación 2.12** para tiempos cortos,

$$t_{1/2} \approx 0.01227 \frac{L^2}{D} \quad (\text{Ecuación 2.16})$$

Finalmente, se introduce el término permeabilidad P , relacionado con la velocidad de transporte de un penetrante a través del espesor de un material en determinadas condiciones de humedad y temperatura. Es por ello que la permeabilidad no es una propiedad absoluta para cada polímero en concreto ya que puede variar en función de estas condiciones o de la morfología de la muestra [47], [48]. El coeficiente de permeabilidad permite predecir el contenido de agua de equilibrio disponible para la hidrólisis, dado que el agua es el reactivo esencial en este proceso y su concentración en el material influye directamente en la velocidad de degradación hidrolítica [42]. Este parámetro es función de los coeficientes de solubilidad y difusión, es decir, la permeabilidad depende de la afinidad de un polímero y el fluido penetrante y de la facilidad de éste para el desplazamiento a través de la muestra polimérica. La relación entre estos términos se expresa en la **Ecuación 2.17**,




$$P = D \cdot S \quad (\text{Ecuación 2.17})$$

3. MATERIALES Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Materiales objeto de estudio

Los materiales objeto de estudio para este trabajo son la polilactida (PLA), el poli (3-hidroxi-butarato) (PHB) y la policaprolactona (PCL). Sus denominaciones comerciales junto con algunas de sus características más representativas se muestran en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Características más inmediatas de los biopolímeros utilizados.

	PLA	PCL	PHB
Nombre comercial	Natureworks PLA 4043D	Capa 6400	P209 Biomer
Estado	Sólido	Sólido	Sólido
Apariencia	Transparente	Blanco	Amarillento
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.24	1.14	1.25
Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	55-65	-60	57
Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	145-180	58-60	180
Apariencia			

3.2. Obtención de film

Se llevó a cabo la elaboración de los films para cada tipo de biopolímero mediante un procedimiento establecido en el grupo de investigación optimizado con anterioridad, tal y como se explica a continuación [49], [50].

Todos los materiales se encontraban en forma de pellet en su estado inicial. Para la obtención de los films, se realizó un proceso de termocompresión mediante una prensa hidráulica de platos calientes que se muestra en la **Figura 11**. Previamente se elaboró un molde de teflón con un grosor y área determinados, y a partir del volumen y la densidad de los materiales, $1.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $1.25 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $1.14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ para PLA, PHB y PCL respectivamente, se determinó la masa necesaria para cada uno de los films. Se añadió una ligera cantidad de material en exceso para que el molde quedara siempre relleno.

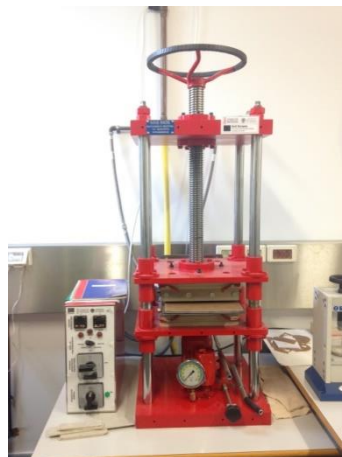


Figura 11. Prensa hidráulica de platos calientes.

Conocidas las cantidades necesarias de cada material y preparado el molde, se dispuso, entre dos placas de acero inoxidable, una lámina de teflón reforzada con fibra de vidrio, el molde de teflón y dentro de éste, la granza del material. En la **Figura 12** se pueden observar los materiales descritos.

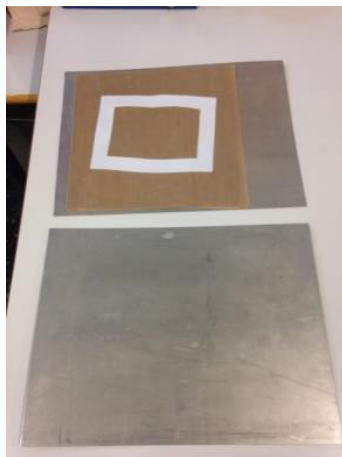


Figura 12. Placas de acero inoxidable, lámina de teflón reforzado con fibra de vidrio y molde de teflón.

En primer lugar, se programó la prensa hidráulica a la temperatura deseada, 170 °C, 190 °C y 120 °C para PLA, PHB y PCL respectivamente. Una vez alcanzadas estas temperaturas, se introdujeron las dos láminas de acero inoxidable con su contenido. Sin aplicar presión, se dejó precalentar el material durante 5 min, con lo que se procura conseguir un primer reblandecimiento. A continuación, se aplicaron 50 Kgf de presión durante 5 min para la obtención del film, y sin dejar enfriar, se hicieron pasar las láminas de acero por un recipiente con agua a temperatura ambiente, proceso que se conoce como *quenching*, con el que se pretende reducir la cristalinidad y aumentar la tenacidad del polímero.

A continuación, después de secar, se introdujeron los films en la estufa de vacío (Heraeus Vacutherm®) que se aprecia en la **Figura 13**, durante 48 h a 30 °C para eliminar la humedad remanente, y se guardaron en un desecador para los posteriores análisis.



Figura 13. Estufa de vacío Heraeus Vacutherm®.

3.3. Simulación de condiciones marinas

Se realizó el estudio de la degradación hidrolítica en función del tiempo en condiciones marinas simuladas. Para ello, se tomó como referencia los datos registrados en términos de cantidad de oxígeno disuelto, salinidad y temperatura en el Centro de Cultivo de Salmón en Chiloé (Chile). Concretamente, se consideraron los valores promedios de los registros realizados en el periodo del 17 de agosto al 17 de septiembre de 2017. Se resumen estas condiciones en la **Tabla 5**

Tabla 5. Valores utilizados en la simulación de las condiciones marinas.

Parámetro	Unidades	Valor
Temperatura	(°C)	10 ± 2
Salinidad	(mg·L ⁻¹)	15 ± 2
Oxígeno disuelto	(mg·L ⁻¹)	10 ± 2

Para la simulación de la salinidad, se utilizó sal proveniente del Mar Rojo (*Red Sea Salt*®). Se trata de una sal que está diseñada para reproducir las condiciones del agua con una alcalinidad elevada [51]. Contiene niveles biológicamente equilibrados de elementos base o fundamentales, y elevada concentración de elementos como calcio, magnesio y carbonatos, necesarios para un crecimiento sostenible de la vida acuática marina. En la **Figura 14** se muestra una comparación de los componentes de la sal del agua del Mar Rojo y de la sal utilizada en el experimento, *Red Sea Salt*®.

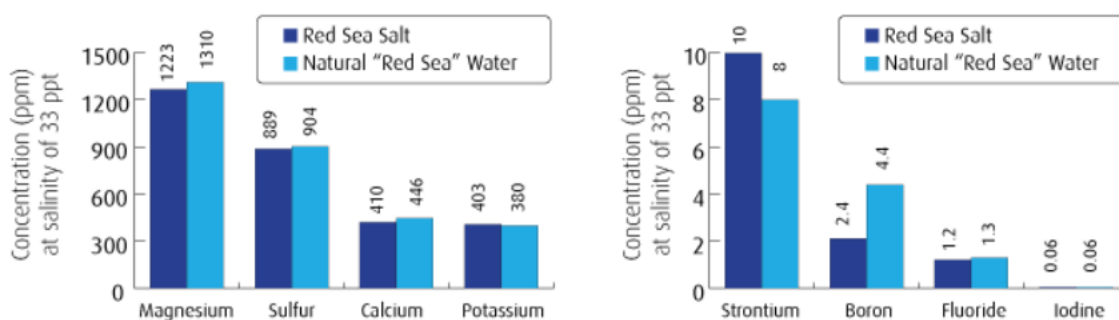


Figura 14. Comparación de los componentes de la sal del Mar Rojo con los que contiene la sal utilizada [51].

Además, se preparó un sistema de refrigeración en el que se introdujo una serie de recipientes herméticamente sellados, como se muestra en la **Figura 15a**, incorporando una malla de acero inoxidable en la base de éstos para que las muestras estuvieran en total contacto con la disolución. El montaje cuenta con una entrada de aire bombeado para mantener la cantidad de oxígeno disuelto a saturación mediante un compresor de aire (*aquarium MGZ-548*), que se muestra en la **Figura 15b**. En el interior de los recipientes se colocaron las muestras de polímeros sumergidas en una disolución acuosa a la temperatura, salinidad y concentración de oxígeno disuelto descrito anteriormente.



Figura 15. (a) Recipientes de vidrio con malla de acero inoxidable en la base y sobre ella las muestras y (b) Compresor de aire aquarium MGZ-548®.

3.4. Estudio de la absorción de agua

En el presente trabajo se realizó una adaptación de la norma española UNE-EN ISO 62: 2008 [29], que se aplica a muestras sumergidas en agua destilada a temperatura ambiente (23 °C) o en ebullición y expuestas al 50% de humedad relativa durante periodos de tiempo especificados. En esta norma, el estudio de la cantidad de agua absorbida se evalúa a partir de una diferencia de pesada, por la diferencia entre la masa inicial de la muestra y la masa final después de la extracción del agua.

En concreto, se realizó un seguimiento de la absorción de agua marina simulada en función del tiempo. Para ello, se prepararon muestras por triplicado de cada uno de los tres materiales. Estas muestras se colocaron en una estufa de vacío durante las 48 h previas al inicio del ensayo, para asegurar la eliminación de la humedad remanente. A continuación, se pesaron una vez extraídas de la estufa y se procedió a su inmersión en la disolución salina en el recipiente hermético refrigerado.

Una vez inmersas, se cronometraron tiempos de 10 min durante 30 min, posteriormente los intervalos de tiempo se ampliaron a 15 min durante 30 min más y luego a 2, 4, 6, 12 y 24 h para poder observar una evolución a largo plazo. Cada extracción supuso el secado de las muestras con un paño seco y su posterior pesada. Consecutivamente se devolvieron las muestras al envase refrigerado hasta la siguiente extracción. Se calculó la absorción mediante una diferencia de pesada a partir de la **Ecuación 3.1**:

$$M (\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

donde, M_0 es la masa inicial de la muestra, antes de sufrir la inmersión en agua y M_t es la masa de la muestra tras la inmersión. Por último, se realizó un promedio de las muestras estudiadas y se representó la evolución de la absorción de agua en función del tiempo.

3.5. Monitorización de la degradación hidrolítica

Se prepararon muestras por triplicado en fragmentos de, aproximadamente 20 cm², para cada uno de los materiales y se estudió la degradación producida en función del tiempo. Para ello, se sumergieron las muestras en los distintos recipientes refrigerados (cada tipo de material en un recipiente distinto) y se realizó una extracción cada siete días durante el primer mes y cada 15 días durante el segundo mes. Se realizaron las distintas extracciones de las muestras de los recipientes refrigerados y se eliminó el agua con un paño seco. Seguidamente, se

colocaron en la estufa de vacío a 30 °C durante 48 h para eliminar la humedad remanente. Una vez realizado este procedimiento, se aplicaron las diversas técnicas de caracterización que se explican a continuación.

3.5.1. Método gravimétrico

El estudio de la degradación de los materiales se monitorizó, en primer lugar, a través de un seguimiento de la variación de la masa. Para ello, se realizaron extracciones de cada material una vez a la semana durante dos meses. El procedimiento consistió en extraer la muestra, secarla con un paño seco, pesarla en la balanza de precisión (Mettler Toledo XS105®) y comprobar la pérdida de masa con la **Ecuación 3.1**. A continuación, se devolvió la muestra de nuevo al medio de inmersión hasta la próxima extracción.

3.5.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica en la que se mide la masa de una sustancia mientras dicha sustancia es sometida a un programa controlado de temperatura. Se determina la pérdida de masa en función de la temperatura, que se relaciona directamente con la eliminación de volátiles o con un proceso químico. El resultado del análisis se presenta mediante una curva termogravimétrica, curva sigmoideal con uno o varios tramos, que depende de la naturaleza química de los componentes y de la composición [52]. Este ensayo puede representarse también como una curva diferencial DTG resultado de la primera derivación de la curva termogravimétrica. Con estas curvas se puede realizar una caracterización exhaustiva de la descomposición termo-oxidativa en función de la temperatura.

Para este proceso se utilizó un analizador Mettler Toledo TGA/STDA 851 como el que se observa en la **Figura 16**. El estudio consistió en un proceso de calentamiento desde 25 °C a 600 °C en una atmosfera oxidante de oxígeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min⁻¹ con un flujo de gas O₂ de 50 ml·min⁻¹. La evolución de la degradación térmica depende del tipo de atmósfera utilizada. en este caso, al realizarse en presencia de oxígeno, recibe el nombre de degradación termo-oxidativa.

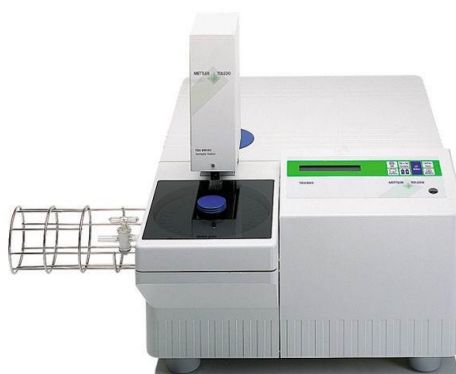


Figura 16. Equipo Analizador Termogravimétrico Mettler Toledo TGA/STDA 851®.

Para llevarlo a cabo, se tomaron pequeñas porciones de la muestra de entre 4 y 6 mg y se depositaron en crisoles de alúmina, como los mostrados en la **Figura 17**, que contienen en su tapa un pequeño agujero para facilitar la salida de los gases.



Figura 17. Crisoles y tapas de alúmina de 70 μ l para ensayos TGA.

A continuación, a modo de ejemplo, se muestra en la **Figura 18** una curva termogravimétrica (TG) estándar junto con la derivada de primer orden de esta curva (DTG) y los parámetros característicos de este tipo de análisis. Además, la principal etapa de descomposición se puede caracterizar en términos de la temperatura de degradación o temperatura de pico (T_p), que se obtiene del pico de las curvas derivadas DTG para cada material.

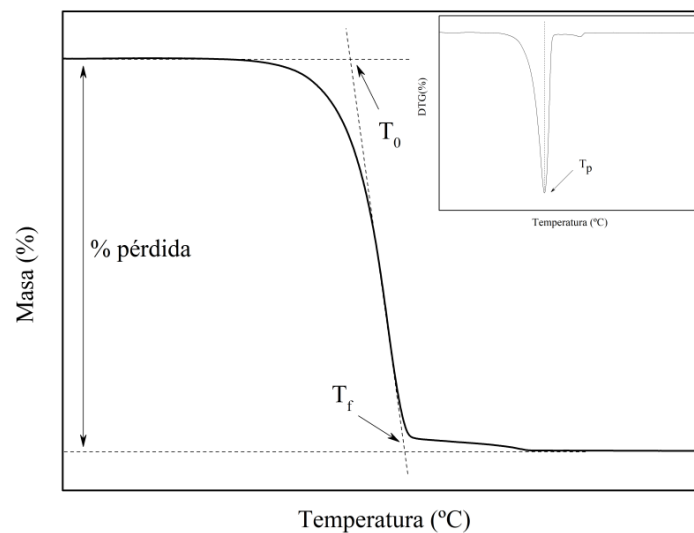


Figura 18. Ejemplo de análisis de una curva termogravimétrica (TG) y su derivada (DTG)

3.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permite cuantificar la cantidad de energía en forma de calor que una sustancia absorbe o libera al medio respecto a una muestra de referencia, cuando se aplica un programa controlado de temperatura [52]. Se trata de una buena herramienta en el campo de la caracterización de las propiedades físicas de los polímeros, ya que permite estudiar fenómenos como la transición vítrea, fusión y cristalización, entre otros. Se muestra en la **Figura 19** una curva a modo de ejemplo de termograma calorimétrico de un material semicristalino, incluyendo los parámetros característicos. En la etapa de calentamiento se estudia la temperatura y entalpía de relajación estructural (T_{rs} , Δh_{rs}), la temperatura y entalpía de fusión (T_f , Δh_{rs}) y en el caso de la PLA la temperatura y entalpía de cristalización fría (T_{cc} , Δh_{cc}). En la curva de enfriamiento

se estudia la temperatura de transición vítrea (T_g) y la entalpía y temperatura de cristalización (T_c , Δh_c), en el caso de que exista.

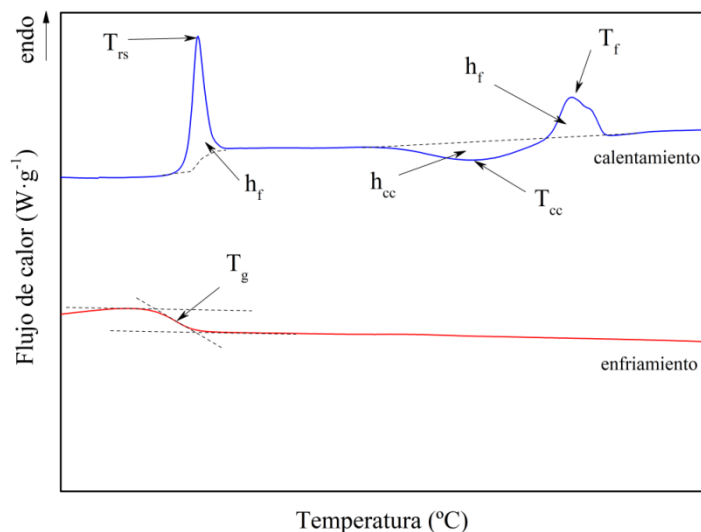


Figura 19. Ejemplo de análisis de una curva calorimétrica: primer segmento de calentamiento y segmento de enfriamiento.

Por transición vítrea se entiende el salto que se produce en la línea base del termograma calorimétrico, causado por cambios en la capacidad calorífica del material analizado. Este fenómeno endotérmico es característico de la fracción amorfa en un polímero amorfo o semicristalino. Cuando se supera el rango de temperaturas asociado a la transición vítrea, las cadenas poliméricas adquieren un aspecto gomoso y, por tanto, mayor movilidad y menor resistencia.

La fusión hace referencia a la transición que se observa en polímeros semicristalinos cuando las cadenas poliméricas pasan de conformar estructuras cristalinas a formar un líquido desordenado. Cuando se produce una fusión en los cristales poliméricos, se produce una absorción de calor, es decir, un proceso endotérmico, que queda reflejado en el termograma calorimétrico.

Se realizó el análisis en un dispositivo Mettler-Toledo DSC 822[®] como el que se aprecia en la **Figura 20**. El método aplicado consistió en medidas desde $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y con atmósfera de inerte de nitrógeno. Los ensayos constaron en un primer calentamiento, un enfriamiento y un posterior calentamiento. Con el primer calentamiento, se pretende eliminar el historial térmico de la muestra y con subsiguiente enfriamiento, se procura la generación de una historia térmica igual para cada una de las muestras. Por último, el calentamiento final, desvela las características particulares de cada espécimen.



Figura 20. Equipo Analizador Calorimétrico Mettler Toledo DSC 822®.

Se tomaron pequeñas porciones de espécimen de entre 3 y 5 mg con una balanza de precisión (Mettler Toledo XS105®) y se depositaron en crisoles de aluminio que previamente habían sido perforados para facilitar la salida de los gases, posteriormente se sellaron herméticamente gracias a una selladora a presión (Mettler Toledo®) y se procedió al análisis calorimétrico. Todo el material utilizado para este análisis se muestra en la **Figura 21**. El ensayo se llevó a cabo por triplicado y se consideró el promedio de los resultados para cada muestra como representativo.

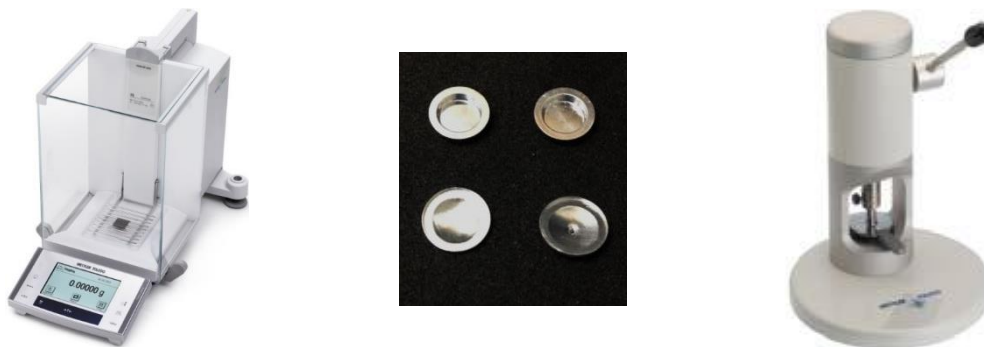


Figura 21. Balanza Mettler Toledo XS 105® (izq.). Crisoles de aluminio de 40 µl para ensayos calorimétricos (cent.). Selladora a presión Mettler Toledo® (der.).

El grado de cristalinidad de un polímero es un parámetro que tiene gran influencia en el comportamiento en servicio de los materiales poliméricos semicristalinos. En general, el cálculo del grado de cristalinidad (X_c) se realiza a través de la **Ecuación 3.2**, cociente entre las entalpías de fusión (Δh_f) y las entalpías de fusión específicas del material 100% cristalino (Δh_f^0), siendo de $148 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ para la PCL y de $146 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ para el PHB [53], [54].

$$X_c(\%) = \frac{\Delta h_f}{\Delta h_f^0} \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 3.3)}$$

En particular, para el caso del PLA es necesario tener en cuenta el proceso de cristalización fría típico de este material (Δh_{cc}). De este modo, X_c se calcula según la **Ecuación 3.4**, en la que Δh_f^0 toma el valor de $93 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ para el PLA [55].

$$X_c(\%) = \frac{\Delta h_f - \Delta h_{cc}}{\Delta h_f^0} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3.4})$$

3.5.4. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) se trata de una técnica que separa macromoléculas en función de su tamaño para poder estudiar la distribución de la masa molar de los polímeros, y se realiza en base a la elución de las moléculas en el interior de columnas rellenas de un gel poroso [56], como se observa en la **Figura 22**. Se trata de una técnica cromatográfica que cuenta con una fase estacionaria inerte, dado que la muestra no interfiere químicamente con ella. Los solutos son generalmente, sustancias con pesos moleculares elevados, por lo que dependiendo de la medida y de la estructura, éstos quedan retenidos o se eluyen a través de la columna [57]. El alcance del análisis de datos depende del tipo y la cantidad de detectores utilizados en el experimento. Dependiendo de la elección de los detectores, se emplean diversos tipos de calibraciones y métodos para calcular parámetros tales como la masa molar promedio en peso o número (M_w , M_n), distribución de masa molar (MWD), viscosidad intrínseca (IV), radio hidrodinámico (Rh) y radio de giro (Rg) [58].

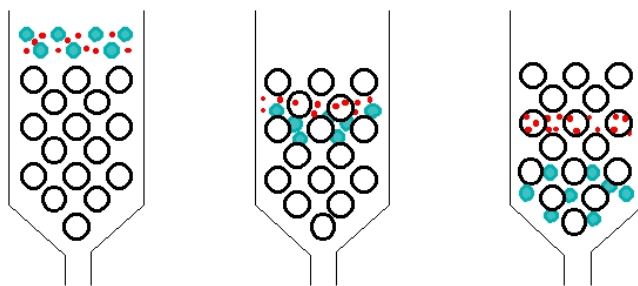


Figura 22. Diagrama que muestra el fundamento de la técnica de cromatografía por exclusión de tamaños.

Para la realización de este análisis se utilizó un equipo OMNISEC Resolve de Malvern Instruments® que combina una bomba integrada, un degasificador, un automuestreador y un horno termostatzado para alojar las columnas. Este equipo estaba acoplado a un equipo multidetector OMNISEC Reveal de Malvern Instruments® que consta de detector ultravioleta (UV), índice de refracción (RI), difracción de luz (LS) y viscosidad (Visc). Este conjunto se muestra en la **Figura 23**. Se utilizó tetrahidrofurano (THF) como fase móvil para el análisis con un caudal de alimentación de $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a una temperatura de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ y se consideró la utilización de dos columnas colocadas en serie T2000 y T3000 de Malvern Instruments® ($300 \times 8 \text{ mm}$).



Figura 23. Sistema multidetector GPC OMNISEC de Malvern®.

Para llevar a cabo el análisis se prepararon muestras de 6 mg de cada uno de los biopolímeros, tanto de las muestras iniciales como de cada una de las extracciones realizadas y se depositaron en viales de 5 ml provistos de tapa, mediante los elementos mostrados en la **Figura 24**. A continuación, se introdujo 3 ml de tetrahidrofurano (THF) para conseguir una concentración de alrededor de $2 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ y se dejaron durante la noche para conseguir disolución completa. Una vez diluidos los materiales, se filtraron las disoluciones a través de filtros de PTFE con un tamaño de poro de $0.45 \mu\text{m}$ y se depositó en un vial de 1.5 ml. Finalmente, este vial se selló con una crimpadora y quedó listo para la realización del ensayo cromatográfico.

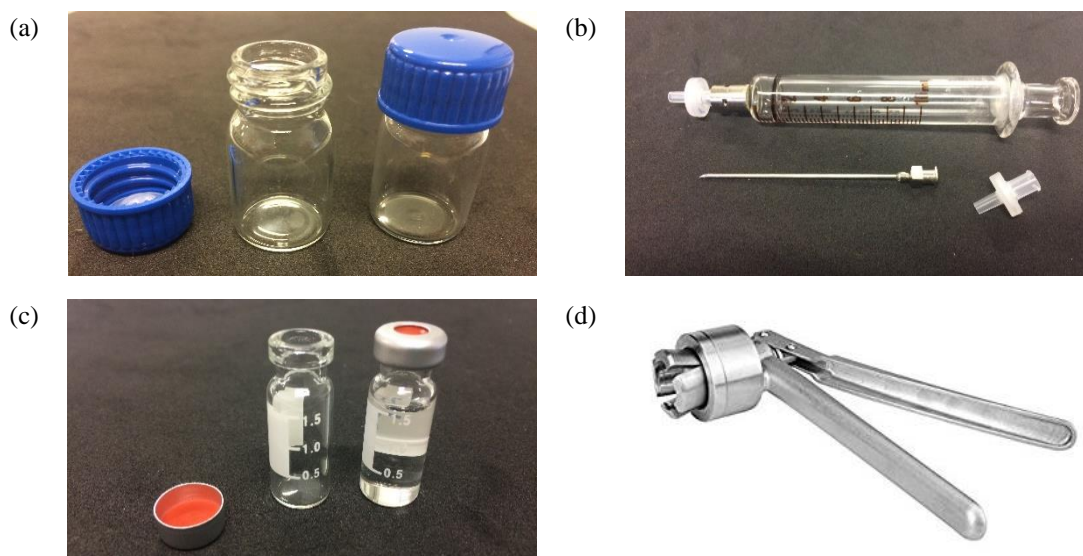


Figura 24. (a) Viales de 5 ml con tapa de rosca; (b) Jeringa con acople para filtro y filtro; (c) Viales de 1.5 ml con tapa para crimpar; y (d) Crimpadora.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se consideró el estudio y caracterización físico-química de los materiales de partida. A continuación, se evaluó el comportamiento con respecto a la absorción de agua marina simulada en las primeras etapas tras la inmersión. Por último, se validó la metodología propuesta a través de la monitorización de la degradación de los distintos materiales poliméricos sometidos a condiciones de degradación hidrolítica en un entorno marino simulado en términos de variación de su apariencia, masa, estabilidad termo-oxidativa, propiedades térmicas y masa molar.

4.1. Caracterización físico-química de los materiales de partida

Con respecto a la caracterización físico-química de los materiales de partida, se consideró en primer lugar la evaluación macroscópica de los mismos, tras el proceso de termocompresión, con el objetivo de mostrar y comparar su apariencia.

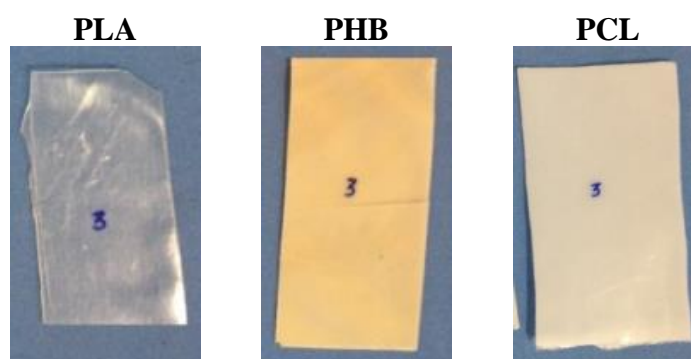


Figura 25. Apariencia macroscópica de los films de PLA, PHB y PCL, respectivamente.

Como se observa en la **Figura 25**, en todos los casos se consiguió una morfología plana, con un espesor de 1 mm, tal y como se esperaba. En cuanto a la apariencia particular de los distintos materiales, el PLA mostró una apariencia prácticamente transparente, el PHB mostró una apariencia opaca y de un color amarillento y la PCL presentó una apariencia también opaca de color blanquecino. Por lo que respecta a su comportamiento durante la manipulación, el PHB y la PLA parecen rígidos y quebradizos, a diferencia de la PCL, que tiene una apariencia ciertamente flexible.

Además, se realizó, el estudio de las propiedades físico-químicas de los materiales de partida, en términos de su resistencia termo-oxidativa, propiedades térmicas y masa molar. Para ello, se estudiaron las muestras a través del análisis termogravimétrico (TGA), de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de cromatografía de permeación de gel (GPC).

En la **Figura 26** se muestran las curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para los distintos materiales estudiados. En ellas, se observa el distinto comportamiento frente a la descomposición termo-oxidativa. Además, en la **Tabla 6**, se recogen algunos valores característicos de estas curvas en términos de temperatura de *onset* (T_0), temperatura del pico (T_p) y temperatura de *endset* de la degradación (T_f).

En general, cualquier pérdida de masa a una temperatura inferior a 150 °C es debida a la pérdida de gases y sustancias volátiles como humedad remanente, disolventes orgánicos o gases absorbidos por las muestras. Una vez superadas estas temperaturas, se da la pérdida de componentes poliméricos de bajo peso molecular y de productos de descomposición de baja temperatura entre un rango de 150 a 250 °C. A partir de esta temperatura se inicia la descomposición térmica de la cadena principal y, finalmente, a 500 °C se da la carbonización de compuestos hidrocarburoados que quedan como residuos junto a los compuestos inorgánicos no degradados [48].

El PLA mostró un comportamiento de descomposición principal en una única etapa que tuvo lugar entre 300 y 350 °C. A continuación, se observó un proceso de descomposición de las cenizas generadas previamente entre las temperaturas de 350 y 475 °C. Según la DTG para este material, se considera la temperatura de degradación alrededor de 352 °C.

El PHB también mostró un comportamiento asociado a la descomposición en una etapa, en este caso entre 250 y 300 °C. Al igual que se observó para la PLA, se tiene la descomposición de las cenizas generadas en la descomposición principal entre 300 y 450 °C. En este caso, se considera la temperatura de degradación alrededor de 280 °C.

La descomposición termo-oxidativa de la PCL mostró un comportamiento aparente en múltiples etapas entre las temperaturas de 300 y 425 °C. Este comportamiento puede estar asociado a la descomposición de una población de cadenas poliméricas de este material con una menor masa molar. Estas cadenas más cortas sufrirían el proceso de termo-descomposición a temperaturas inferiores que aquellas de mayor masa molar. Al igual que con los materiales comentados anteriormente, se observó también una pérdida de masa al final del ensayo, entre 425 y 525 °C asociada a la descomposición de las cenizas generadas anteriormente. Según la DTG, la temperatura asociada a la descomposición principal en este material fue de 400 °C aproximadamente.

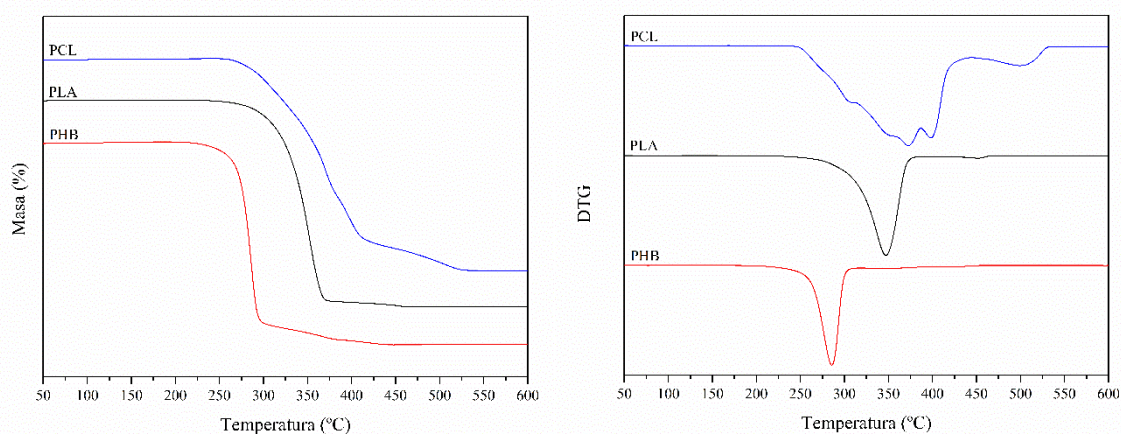


Figura 26. Curvas termogravimétricas (TG) y sus derivadas (DTG) para la PCL, la PLA y el PHB.

Los termogramas calorimétricos se muestran en las **Figuras 27, 28 y 29** para los segmentos de primer calentamiento, enfriamiento y segundo calentamiento, respectivamente. En el primer calentamiento queda reflejado el efecto de las condiciones de procesado, así como la posible historia térmica del material mientras que, en el segundo calentamiento, se pueden estudiar las propiedades térmicas del mismo tras un proceso controlado de enfriamiento en

el interior del equipo de calorimetría. En este caso, dado que se pretende realizar una caracterización de los materiales en el punto inicial, justo antes de la inmersión, se estudió con mayor profundidad el primer segmento de calentamiento y el subsiguiente enfriamiento. De este modo, en la **Tabla 6** se recogen los resultados para el primer calentamiento en términos de temperatura y entalpía de relajación estructural (T_{rs} , Δh_{rs}), temperatura y entalpía de fusión (T_f , Δh_{rs}) y grado de cristalinidad (X_c). Se estudió también la temperatura de transición vítrea (T_g) obtenida en el segmento de enfriamiento.

Para el caso de la PLA, el termograma calorimétrico mostró un proceso de relajación estructural asociado a la transición vítrea, con un pico situado alrededor de 60 °C, seguido de un proceso de cristalización fría del polímero sobre 125 °C y finalizó con el proceso de fusión, cuyo pico se situó alrededor de 150 °C. Estos procesos térmicos son típicos de la PLA semicristalina [59].

El PHB mostró un comportamiento similar, aunque sin la presencia del proceso de cristalización fría. Se encontró la relajación estructural del material alrededor de 55 °C y se observó un proceso de fusión, en este caso bimodal, con dos picos bien diferenciados, sugiriendo la fusión de dos poblaciones cristalinas distintas a las temperaturas de 150 y 170 °C, aproximadamente.

La PCL mostró un pico endotérmico agudo alrededor de 60 °C, asociado a la fusión de los cristales de la misma. Al igual que se observó para el PHB, se tiene un pico bimodal, posiblemente asociado a la fusión de dos poblaciones cristalinas diferenciadas. En este caso, no se pudo estudiar la transición vítrea, dado que ésta se encuentra a temperaturas relativamente bajas. Según la bibliografía, la temperatura de transición vítrea de la PCL se sitúa en torno a -60 °C.

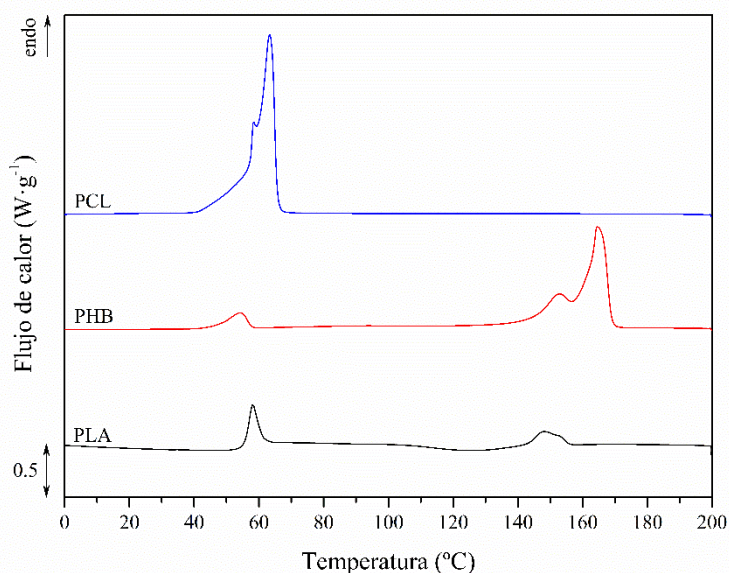


Figura 27. Curvas calorimétricas del primer segmento de calentamiento para la PLA, el PHB y la PCL.

El termograma calorimétrico del segmento de enfriamiento se muestra en la **Figura 28**. Para la PLA se mostró un proceso de transición vítrea en el rango de temperaturas entre 50 y 60 °C donde este polímero pasa de un estado gomoso a un estado vítreo. En este caso, no presentó cristalización durante el proceso de enfriamiento, por lo que a temperaturas inferiores a los 50 °C se obtuvo un polímero estructuralmente amorfo. En el PHB se observó un pico exotérmico a una temperatura de 110 °C aproximadamente, que queda asociado a un proceso de cristalización. El comportamiento de la PCL es similar al del PHB, mostrando su pico máximo de formación de cristales a una temperatura de 25 °C. En ambos polímeros se parte de un material fundido en el que llegado a una temperatura concreta para cada uno, empiezan a formarse cristales hasta resultar en polímeros con una morfología semicristalina.

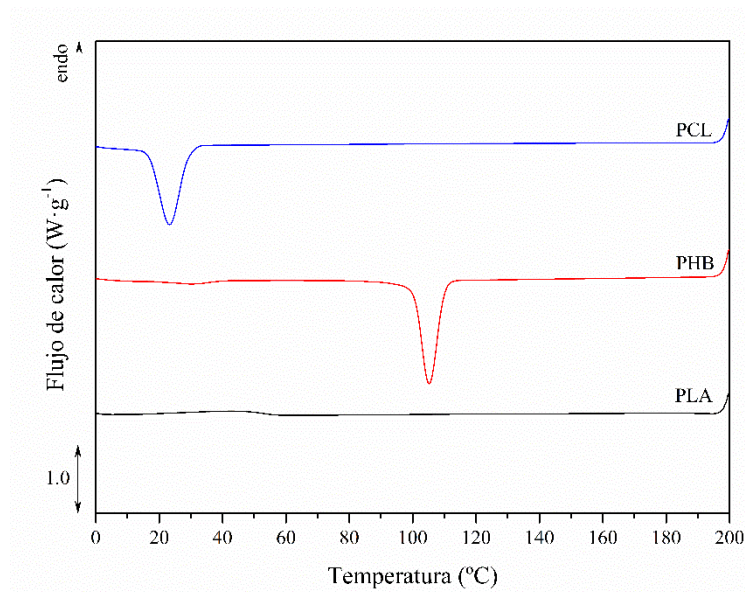


Figura 28. Curvas calorimétricas del segmento de enfriamiento para la PLA, el PHB y la PCL.

En la curva termogravimétrica mostrada en la **Figura 29**, se muestra el segundo segmento de calentamiento, con la que se pueden estudiar las propiedades térmicas de los materiales de forma intrínseca.

Para la PLA se produjo una transición vítrea de la fracción amorfa alrededor de 60 °C, seguido de un proceso de cristalización fría a 130 °C característico de este material y, por último, un proceso de fusión a 150 °C de la fracción cristalina.

Para el PHB se observó un comportamiento similar al del primer calentamiento, obteniendo una temperatura de transición vítrea de 55 °C seguida de un proceso de fusión bimodal, con la fusión de dos poblaciones cristalinas de distinto tamaño a temperaturas de 160 y 165 °C.

La PCL presentó, a una temperatura de 60 °C, un pico endotérmico característico de los procesos de fusión de la estructura cristalina de este material. En este caso no se observó la transición vítrea, ya que ésta se encuentra alrededor de -60 °C, temperatura que quedó fuera de los límites del ensayo calorimétrico.

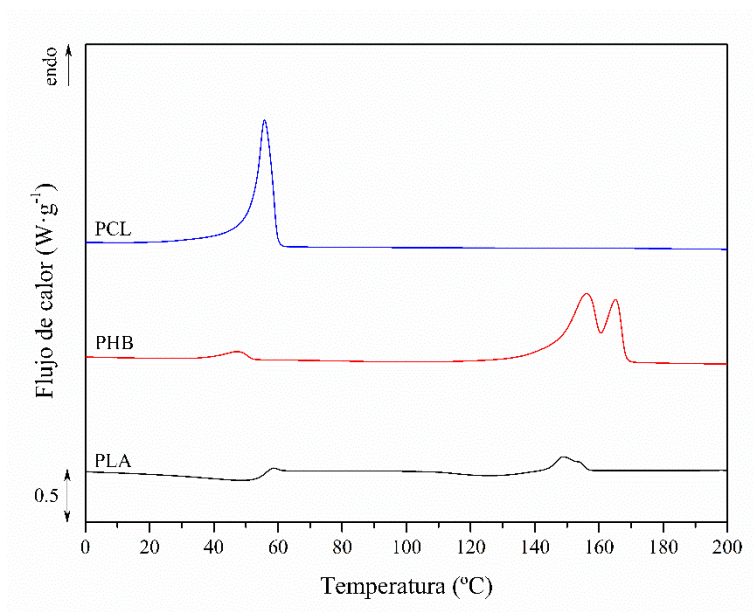


Figura 29. Curvas calorimétricas del segundo segmento de calentamiento para la PLA, el PHB y la PCL.

En la **Figura 30** se representan las distribuciones de masa molar obtenidas para la PLA y la PCL. Asimismo, en la **Tabla 6**, se recogen los valores de masa molar promedio en número (M_n) y en masa (M_w) para los materiales estudiados. Dada la imposibilidad de estudiar la masa molar del PHB en el equipo disponible en el laboratorio debido a que éste es insoluble en tetrahidrofurano, se muestra para este material los datos proporcionados por el fabricante. Como se puede observar, se tiene tres materiales con importantes diferencias en la masa molar, pudiendo ordenarse de mayor a menor masa molar según la secuencia PLA < PCL < PHB.

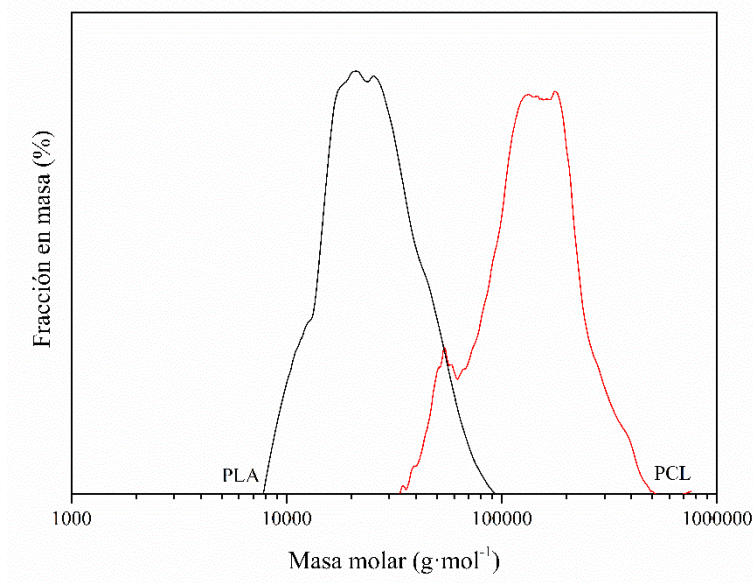


Figura 30. Distribución de masa molar obtenida para la PLA y la PCL.

Tabla 6. Resumen de las propiedades físico-químicas de partida para la PLA, el PHB y la PCL. (*Valor obtenido en la bibliografía [60], **Valor según el fabricante).

		PLA	PHB	PCL
T_o	(°C)	325.15	273.61	311.21
T_p	(°C)	355.05	289.74	401.64
T_e	(°C)	365.81	298.26	425.44
T_{sr}	(°C)	58.11	54.07	-
Δh_{sr}	(J·g ⁻¹)	8.71	4.91	-
T_{cc}	(°C)	124.00	-	-
Δh_{cc}	(J·g ⁻¹)	-4.92	-	-
T_f	(°C)	365.81	298.26	425.44
Δh_f	(J·g ⁻¹)	7.36	48.07	71.79
X_c	(%)	1.94	32.92	48.50
T_g	(°C)	56.91	105.62	-60*
M_n	(g·mol ⁻¹)	21500	199000**	111200
M_w	(g·mol ⁻¹)	33300	230000**	151300

4.2. Absorción de agua marina simulada

Las curvas resultantes de la monitorización de la absorción de agua marina simulada en función del tiempo a la temperatura de 10 ± 2 °C, se representan en la **Figura 31** para los distintos materiales estudiados. Se observó un distinto comportamiento de absorción de agua, alcanzando diferentes valores de absorción en saturación. De este modo, la PLA mostró una absorción cercana al 0.45%, mientras que para PCL y PHB la absorción en saturación fue de alrededor del 0.20%. Estos bajos porcentajes de absorción de agua en saturación se deben principalmente a la baja temperatura del ensayo, ya que se ha reportado mayor capacidad de absorción a mayores temperaturas [42], [61]. Al mismo tiempo, factores como la elevada cristalinidad de las muestras del PHB y de la PCL, pueden haber influido en el proceso de absorción de agua. Es conocido que la fracción cristalina y la fracción amorfa de un mismo polímero pueden comportarse de modo distinto con respecto a la absorción de agua, siendo más hidrofóbicas las primeras y más hidrofílicas las segundas, además del efecto obstaculizador de los dominios cristalinos para el avance del penetrante [62], [63].

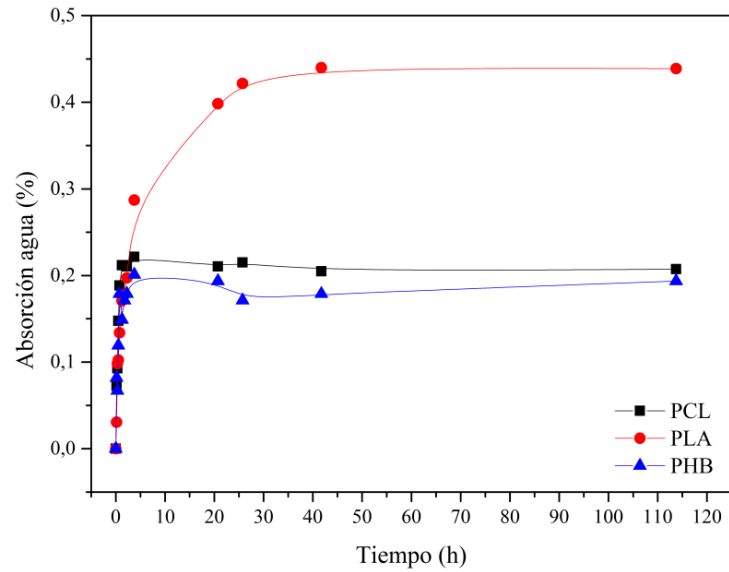


Figura 31. Curvas que muestran la evolución del porcentaje de aumento de masa de agua frente al tiempo para la PCL, la PLA y el PHB.

A continuación, se realizó un proceso de normalización para la absorción de agua entre 0 y 1 para una mejor comparación de las velocidades de absorción y tiempo de saturación entre los materiales. Los resultados de esta normalización se muestran en la **Figura 32**. Como se aprecia, tanto la PCL como el PHB tuvieron un proceso de absorción de agua similar, en términos de velocidad de saturación. La curva normalizada para el PLA mostró un comportamiento de absorción en dos etapas principales, con un tiempo de saturación considerablemente mayor que para los otros materiales estudiados.

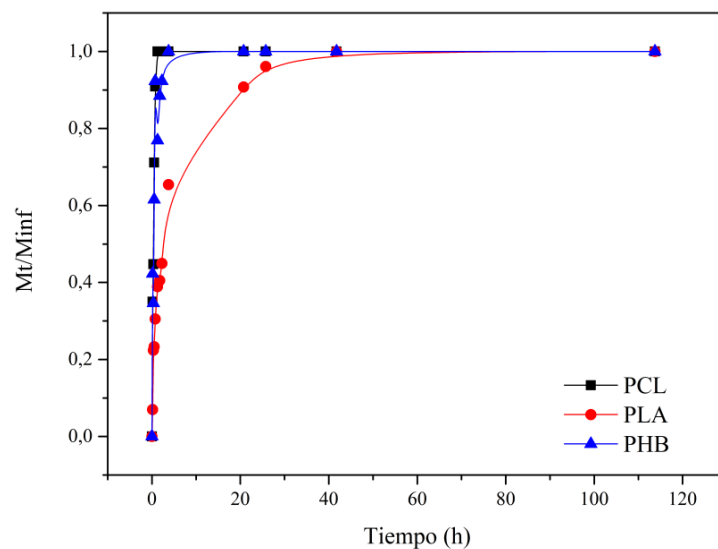


Figura 32. Evolución de la absorción de agua normalizada frente al tiempo para la PCL, la PLA y el PHB.

Con el objetivo de profundizar en el estudio de la absorción de agua en las condiciones del ensayo, se estudiaron los parámetros de solubilidad (S), difusión (D) y permeación (P). Estos

parámetros son muy sensibles a la naturaleza y las condiciones del medio en el que se encuentran las moléculas del penetrante, además, está íntimamente ligado al tamaño molecular del mismo. Cualquier alteración del estado en el que se estudia, puede producir cambios bruscos en los valores de dicho coeficiente. Así, la difusión depende de factores como la temperatura ambiental, la relación de tamaños espaciales intermoleculares entre polímeros y sustancia y la presión entre el medio externo e interno al material [62].

Se calculó el coeficiente de difusión (D) para cada una de las muestras estudiadas con la ayuda de las **Ecuaciones 2.10** o **2.14** mostradas en la sección experimental, relacionadas con el tiempo de semi-saturación ($t_{1/2}$), es decir, para $\frac{M_t}{M_\infty} = 0.5$. Conociendo el espesor de nuestra muestra ($L = 1 \cdot 10^{-3}$ m) y con la ayuda del gráfico de la **Figura 32** del que se puede obtener $t_{1/2}$, se calculó D , cuyos valores se recogen en la **Tabla 7** para cada uno de los materiales.

Además, se calculó el coeficiente de solubilidad (S) y de permeación (P) mediante las **Ecuaciones 2.3** y **2.18**, respectivamente, para cada uno de los materiales estudiados. Para este cálculo, la presión de vapor del agua (p) en las condiciones del ensayo tomó el valor de 1228.1 Pa. Se muestran los resultados en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Tiempos de semi-saturación ($t_{1/2}$), parámetro de difusión (D), solubilidad (S) y permeación (P) para la PCL, la PLA y el PHB.

Material	$t_{1/2}$	$D \cdot 10^6$	$S \cdot 10^6$	$P \cdot 10^{13}$
	(s)	($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	(cm^3 (STP) \cdot (cm^3 Pa) $^{-1}$)	(cm^3 (STP)cm) \cdot ($\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
PLA	9000	0.14	4045.98	0.55
PHB	1523	0.80	2735.74	2.20
PCL	1285	0.95	5139.82	4.90

Los resultados del cálculo de D muestran que, para la temperatura del estudio (10 ± 2 °C), la difusión se da más rápidamente en la PCL, seguido del PHB y la PLA, siendo este último el material con el parámetro D más bajo. Esto significa que, en las condiciones de estudio seleccionadas, la PCL se saturará antes que el PHB y la PLA, respectivamente, observación que puede apreciarse gráficamente en la **Figura 32**. En general, se encontró un parámetro D más bajo que los reflejados en la bibliografía, debido a la baja temperatura a la que se llevó a cabo el estudio [42], [61].

El coeficiente de solubilidad (S) es un factor termodinámico relacionado con las interacciones específicas entre las moléculas de penetrante y polímero. Cuanto más fuertes son las interacciones entre el medio y los grupos funcionales del polímero, mayor parámetro S se obtiene. Se encontraron valores de solubilidad similares para la PLA y la PCL, siendo ligeramente menor el valor obtenido para el PHB.

El coeficiente de permeabilidad (P) queda determinado por los parámetros de difusión (D) y de solubilidad (S). Es por ello que, como se ha comentado anteriormente, la considerable diferencia en el coeficiente D influyó en gran medida en el resultado obtenido para el coeficiente P . En los resultados obtenidos se observa cómo el valor de permeabilidad para la PCL es superior a la del PHB y la PLA.

Factores como la densidad del material polimérico, así como su cristalinidad pueden determinar en gran medida los resultados obtenidos. Una menor densidad se relaciona con un mayor volumen libre en los materiales poliméricos, mientras que un aumento en la cristalinidad disminuye la permeabilidad, dada la tortuosidad que confieren los dominios cristalinos en el material [62], [63]. De este modo, la baja densidad de la PCL en comparación con el PHB y el PLA puede ser una causa de las diferencias observadas. El efecto de la cristalinidad en este caso no queda relacionado con los resultados obtenidos. La diferente naturaleza de los materiales estudiados parece tener más importancia que el grado de cristalinidad observado en cada uno de ellos.

4.3. Estabilidad hidrolítica en condiciones de agua marina simulada

En esta sección, se consideró la monitorización de las propiedades físico-químicas estudiadas en anteriores secciones en función del tiempo de inmersión. Para ello, se estudió la variación de la apariencia macroscópica, la estabilidad termo-oxidativa, las propiedades térmicas y la masa molar de los distintos materiales durante la inmersión. El periodo de monitorización de estas propiedades fue de aproximadamente 2 meses en periodos semanales y quincenales.

4.3.1. Apariencia macroscópica

Se estudió la apariencia macroscópica a partir de la realización de fotografías de las muestras tras cada extracción, como se observa en la **Figura 33**.

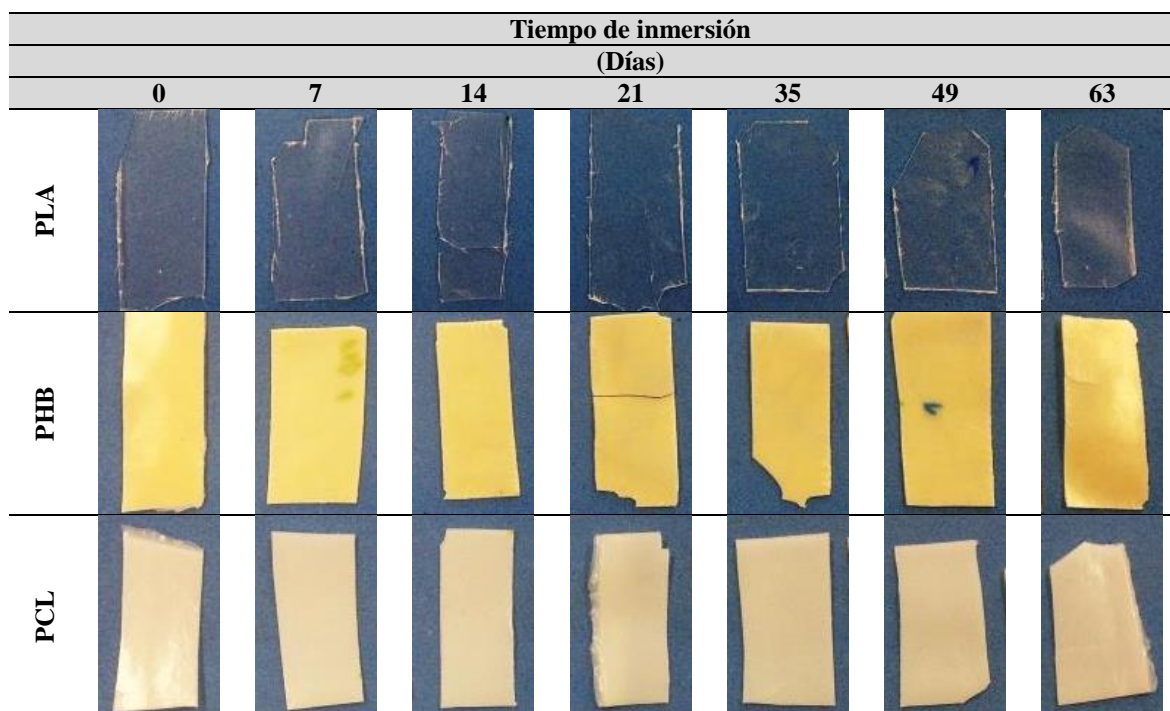


Figura 33. Apariencia macroscópica de la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

4.3.2. Estabilidad termo-oxidativa

A través del estudio de la termogravimetría se estudió la variación en la estabilidad termo-oxidativa de los distintos materiales a lo largo de la inmersión. Así, se midió la masa de una sustancia mientras ésta estuvo sometida a un programa controlado de temperatura en una atmósfera oxidante. En este caso, se realizó el estudio a través de un programa de calentamiento dinámico desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C·min⁻¹.

A continuación, se muestran en la **Figura 34** los termogramas y sus curvas derivadas (DTG) obtenidas para la PLA, el PHB y la PCL, respectivamente, en función del tiempo de inmersión. Se caracterizaron estas curvas por medio de distintos parámetros como la temperatura de *onset* (T_0) pico (T_p) y *endset* (T_f) de la descomposición, cuyos valores se representan en la **Tabla 8**. Cabe resaltar que no se dispone de los resultados para las muestras tras 49 y 63 días de inmersión debido a una avería sufrida por el equipo de termogravimetría.

Tabla 8. Evolución de los parámetros estudiados (T_0 , T_p y T_f) en referencia a la estabilidad termo-oxidativa para la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Material	Inmersión (Días)	T_0	T_p			T_f
		(°C)	(°C)			(°C)
PLA	0	325.15	355.05			365.81
	7	326.49	356.35			368.09
	14	319.14	354.15			365.97
	21	320.58	355.05			366.37
	35	319.65	352.51			365.42
PHB	0	273.61	289.74			298.26
	7	258.50	274.51			284.10
	14	256.05	272.72			283.87
	21	259.29	275.56			287.51
	35	255.18	271.10			281.05
PCL			T_{p1}	T_{p2}	T_{p3}	
			(°C)			
	0	311.21	315.48	401.64	504.12	425.44
	7	337.83	305.14	392.47	480.40	420.39
	14	334.15	304.24	385.87	491.74	418.92
	21	296.15	303.24	375.61	497.58	416.61
35	322.15	302.90	380.31	468.70	420.78	

En las curvas de la PLA, PHB y PCL no se observó una pérdida de masa en el rango de temperaturas entre 50 y 250 °C, lo que significó que la pérdida de elementos volátiles y/o de componentes de bajo peso molecular no fue reseñable en ninguno de los tres casos. Esto sugiere que el proceso de secado de las muestras en condiciones de vacío tras cada extracción fue efectivo, eliminando la totalidad del agua absorbida durante la inmersión.

En todos los casos se percibió una ligera disminución de las temperaturas de *onset* (T_0), pico (T_p) y de *endset* (T_f) de la descomposición termo-oxidativa de los materiales. Esto puede sugerir el posible efecto de la inmersión en términos de degradación hidrolítica en las condiciones del ensayo. Una disminución de estas temperaturas, significa un desplazamiento

de la descomposición termo-oxidativa en general a más bajas temperaturas, lo que se puede traducir en un debilitamiento de estos materiales por el efecto de la inmersión en condiciones marinas simuladas. Se espera que este comportamiento se acentúe en el análisis de las muestras a mayores tiempos de inmersión.

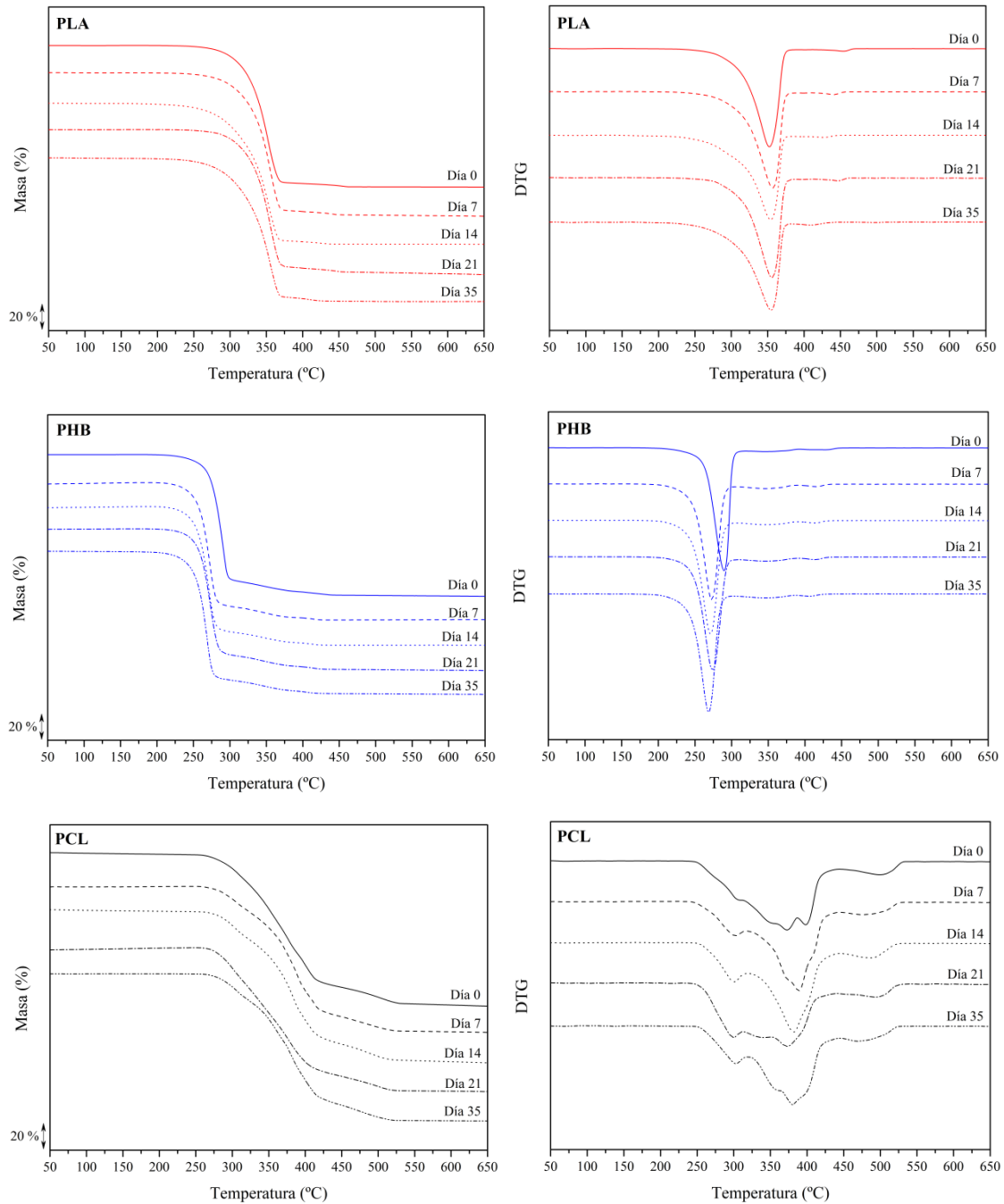


Figura 34. Curvas termogravimétricas y sus derivadas para la PLA, el PHB y la PCL respectivamente, en función del tiempo de inmersión.

4.3.3. Propiedades térmicas

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se estudió el efecto de la degradación hidrolítica a lo largo de la inmersión sobre las propiedades térmicas de los distintos materiales. Esta técnica es un método eficaz para controlar los cambios morfológicos y las propiedades térmicas de las muestras de polímeros sometidas a diferentes ambientes degradantes [64]–[66]. Mediante los termogramas calorimétricos, como los mostrados a continuación, es posible obtener una gran cantidad de información acerca de la morfología del material estudiado.

Con el objetivo de estudiar la estabilidad hidrolítica tras la inmersión en agua marina simulada, se representó el primer barrido de calentamiento y enfriamiento para los distintos materiales, en las **Figuras 35** y **36**, respectivamente. Asimismo, se muestran en la **Tabla 9** los resultados más representativos de este análisis en términos de temperatura y entalpía de relajación estructural (T_{sr} , Δh_{sr}), cristalización fría (T_{cc} , Δh_{cc}) y fusión (T_f , Δh_f) para el primer segmento calentamiento y cristalización (T_c , Δh_c) y temperatura de transición vítrea (T_g) para el segmento de enfriamiento. Como se puede comprobar, tanto los termogramas como los parámetros obtenidos a partir de los mismos, se percibió una apariencia y valores muy similares, respectivamente.

El agua se considera un agente de reblandecimiento o agente plastificante que funciona como espaciador entre las cadenas poliméricas y que, no sólo puede afectar a la estabilidad dimensional, sino también a las propiedades térmicas de los polímeros [48]. Sin embargo, no se percibió el efecto del agua en la relajación estructural, debido a la baja cantidad de agua absorbida a saturación en las condiciones de inmersión y a la subsiguiente etapa de secado en condiciones de vacío.

La degradación hidrolítica en este tipo de materiales poliméricos, se podría apreciar a través de una variación de parámetros como las temperaturas y entalpías de la relajación estructural o de fusión durante el calentamiento, así como la temperatura de cristalización durante el segmento de enfriamiento, parámetros que no sufrieron una variación significativa con el tiempo de inmersión para los materiales estudiados. No obstante, cabe resaltar las siguientes observaciones

En la muestra de PLA tras 63 días de inmersión, se observó un aumento de la entalpía de cristalización fría y la subsiguiente entalpía de fusión, así como el desplazamiento de estos fenómenos hacia temperaturas más bajas. Esta observación podría sugerir el inicio de la degradación hidrolítica de las cadenas de PLA que, a través de la escisión del enlace éster, obtienen mayor movilidad y capacidad de cristalizar durante el segmento de calentamiento en la conocida como cristalización fría. Además, se observó un comportamiento de fusión bimodal, correspondientes a dos poblaciones cristalinas distintas. Por un lado, se tendría una población correspondiente a los cristales intrínsecos de la muestra de PLA y, por otro lado, los cristales formados durante el ensayo de calorimetría.

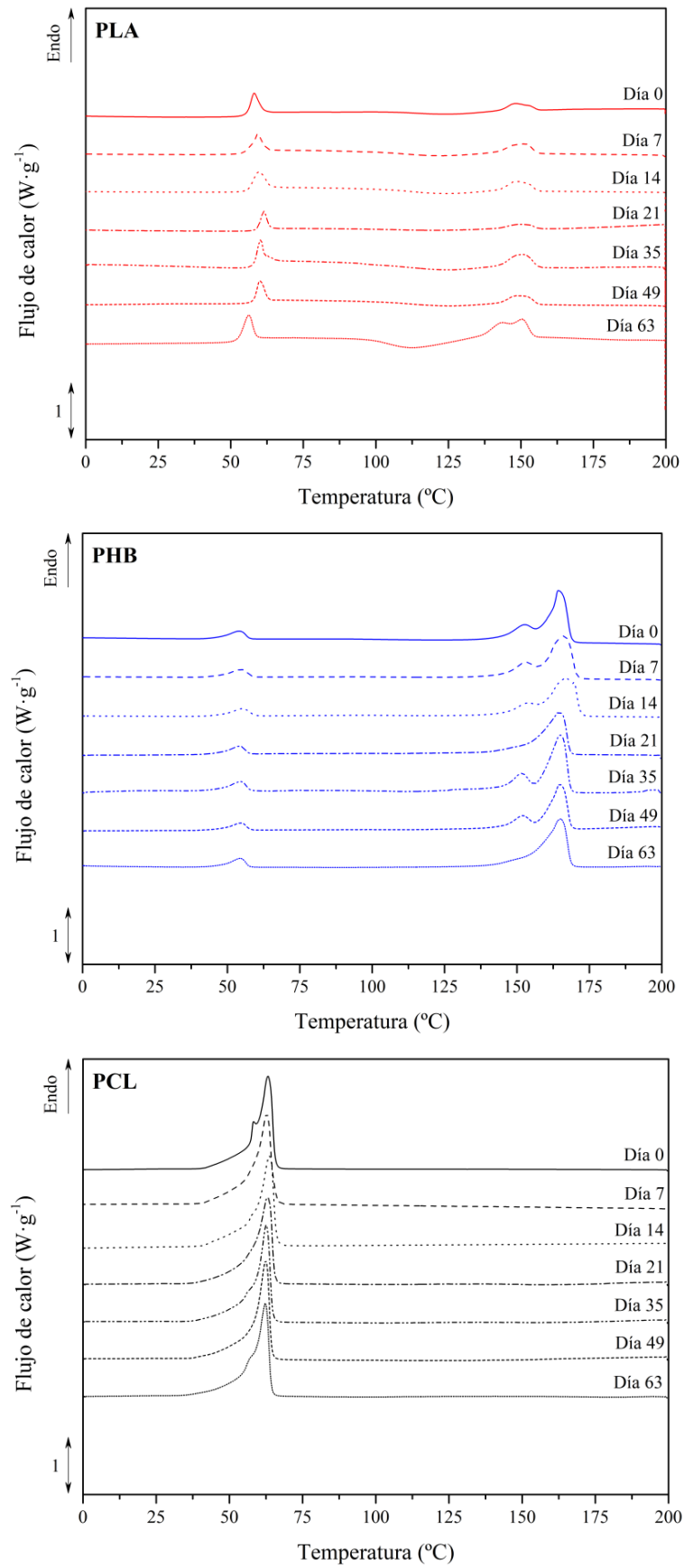


Figura 35. Termogramas calorimétricos del primer calentamiento para la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

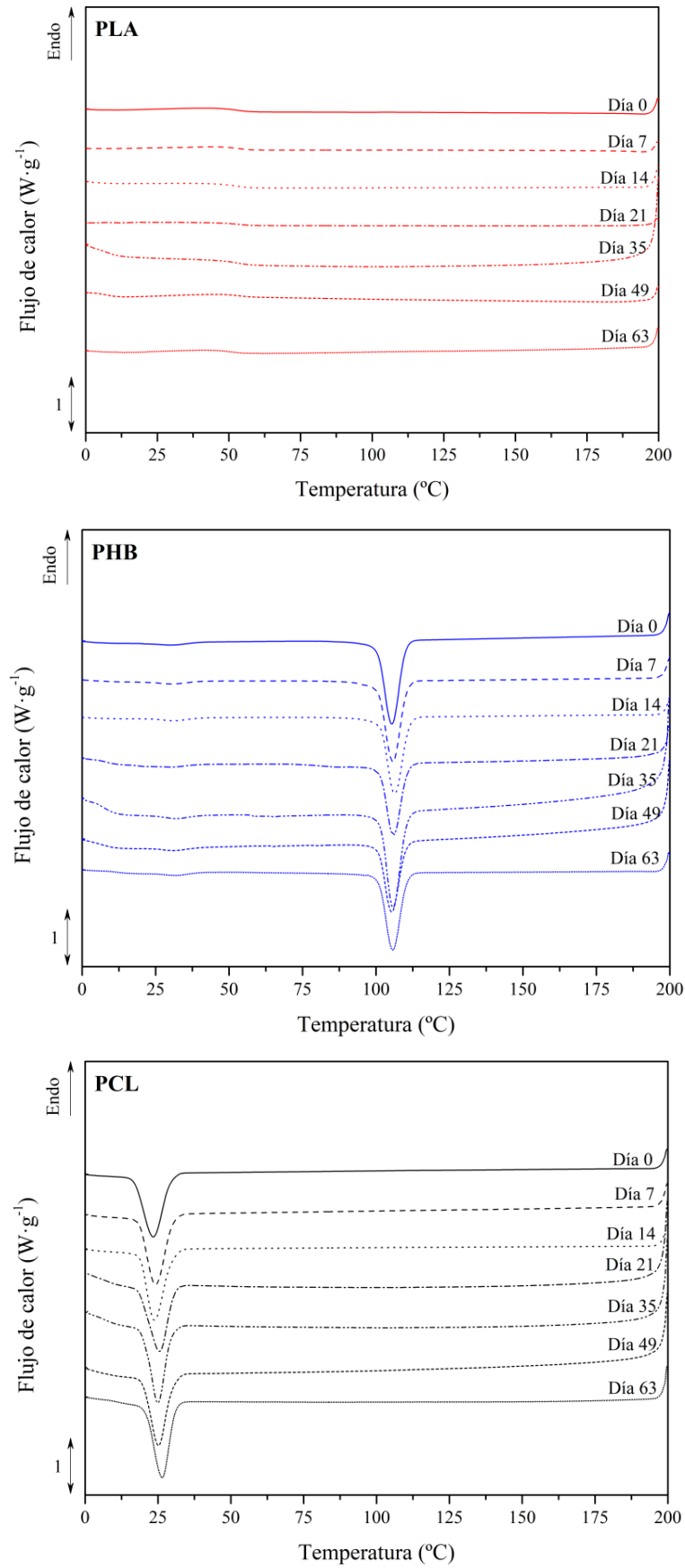


Figura 36. Termogramas calorimétricos del enfriamiento para la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Tabla 9. Evolución de los distintos parámetros estudiados en el primer calentamiento y enfriamiento durante DSC para la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Material	Inmersión (Días)	Primer calentamiento						Enfriamiento		
		Relajación estructural		Cristalización fría		Fusión		Cristalización		T. vítrea
		Δh_{rs} (J·g ⁻¹)	T_{sr} (°C)	Δh_{cc} (J·g ⁻¹)	T_{cc} (°C)	Δh_f (J·g ⁻¹)	T_f (°C)	Δh_c (J·g ⁻¹)	T_c (°C)	T_g (°C)
PLA	0	8.71	58.11	-4.92	124.00	7.36	148.13	-	-	56.91
	7	7.99	59.28	-9.64	120.16	10.21	151.29	-	-	57.59
	14	8.71	59.16	-8.13	122.09	9.94	148.37	-	-	57.10
	21	5.55	61.46	-4.72	119.02	4.91	150.49	-	-	57.46
	35	9.11	60.36	-9.02	122.49	13.19	150.76	-	-	57.86
	49	7.28	59.93	-6.37	122.63	9.38	148.60	-	-	57.61
	63	10.20	56.06	-21.09	112.79	24.20	143.52	-	-	55.08
	PHB	0	4.91	54.07	-	-	48.07	164.25	-56.50	105.62
7		4.84	54.58	-	-	46.68	166.17	-56.51	105.91	39.68
14		5.00	55.26	-	-	47.71	166.86	-52.20	106.62	39.82
21		4.84	54.28	-	-	47.08	164.66	-46.05	105.82	38.92
35		5.80	54.43	-	-	51.02	165.13	-59.75	105.80	39.04
49		4.47	54.56	-	-	39.89	164.07	-44.07	105.22	39.06
63		6.23	54.64	-	-	53.46	165.20	-50.31	105.69	39.89
PCL		0	-	-	-	-	73.31	63.20	-53.94	23.51
	7	-	-	-	-	76.49	62.64	-56.68	24.23	-
	14	-	-	-	-	74.44	63.44	-54.45	23.92	-
	21	-	-	-	-	75.47	63.12	-55.50	25.47	-
	35	-	-	-	-	71.68	62.43	-55.33	24.98	-
	49	-	-	-	-	73.31	62.62	-50.88	25.14	-
	63	-	-	-	-	73.19	62.35	-53.51	26.26	-

Además, tanto para el PHB, como para la PCL, se observó a lo largo de la inmersión como el comportamiento de fusión bimodal, característico de dos poblaciones cristalinas diferenciadas en tamaño, se fue transformando paulatinamente en un único pico de fusión. Se observó que esta transición ocurrió en un mayor rango de temperaturas y con mayor entalpía. Este fenómeno está relacionado con el crecimiento de los cristales existentes en el material a lo largo de la inmersión, para dar lugar a una población cristalina con una distribución de espesor lamelar progresiva. La pequeña cantidad de agua absorbida pudo actuar como un agente para la mejora de la movilidad de las cadenas poliméricas, permitiendo el incremento de espesor lamelar de la población cristalina de menor tamaño.

Con el objetivo de profundizar en el estado y la morfología de los materiales estudiados, se calculó el grado de cristalinidad (X_c), que es uno de los parámetros más representativos para determinar el efecto de los procedimientos de degradación. Este parámetro se calculó a partir del primer barrido de calentamiento mediante la **Ecuación 4.2**. Se muestra en la **Tabla 10** cómo el grado de cristalinidad se mantiene constante para todos los materiales a lo largo de la inmersión, sugiriendo cierta estabilidad de los materiales estudiados sometidos a las condiciones del ensayo.

Tabla 10. Grado de cristalinidad (X_c) calculado a partir de la fusión en el primer segmento de calentamiento para la PLA, el PHB y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Material	Inmersión	X_c
	(Días)	(%)
PLA	0	2.62
	7	1.62
	14	1.94
	21	1.20
	35	1.25
	49	3.23
	63	3.34
PHB	0	32.93
	7	31.97
	14	32.67
	21	32.25
	35	34.94
	49	37.32
	63	36.61
PCL	0	49.53
	7	51.68
	14	50.29
	21	50.99
	35	48.43
	49	49.53
	63	49.45

4.3.4. Masa molar

Con el objetivo de estudiar las consecuencias de la exposición a las condiciones marinas simuladas sobre el tamaño de las cadenas poliméricas de los materiales expuestos, se evaluó la masa molar de la PLA y la PCL en función del tiempo de inmersión en términos de masa molar promedio en número (M_n), masa molar promedio en peso (M_w), índice de polidispersidad (PDI), viscosidad intrínseca (IV) y radio hidrodinámico (Rh), cuyos resultados se recogen en la **Tabla 11**. Asimismo, se muestran en la **Figura 37** las distribuciones de masa molar para la PLA y la PCL en función del tiempo de inmersión.

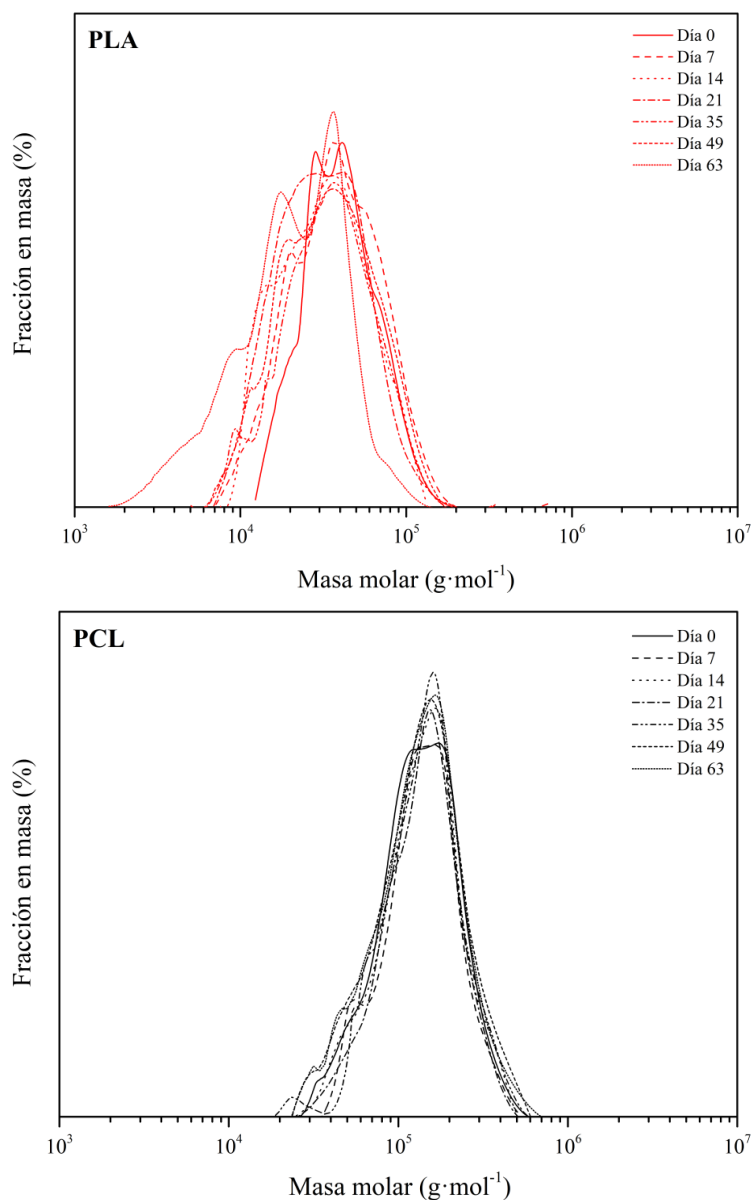


Figura 37. Distribución de masa molar para la PLA y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Los materiales polímeros no tienen un único peso molecular, sino que poseen una distribución de masa molar, que representa la longitud y cantidad de las distintas cadenas. El concepto de polidispersidad queda íntimamente ligado a la amplitud de la distribución de masa molar de un polímero. De este modo, el índice de polidispersidad (PDI) representa el

grado de variación de los tamaños de las distintas cadenas, siendo mayor cuanto más diversidad existe entre el tamaño de las cadenas poliméricas de un material.

Tabla 11. Evolución de los parámetros masa molar promedio en número (M_n), promedio en peso (M_w), viscosidad intrínseca (IV) y radio hidrodinámico (Rh) para la PLA y la PCL en función del tiempo de inmersión.

Material	Inmersión (Días)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI	$IV\cdot 10^2$ ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rh (nm)
PLA	0	21590	38300	1.54	40.10	7.69
	7	24540	40820	1.66	45.30	6.36
	14	26790	38480	1.43	44.50	6.25
	21	29110	49060	1.68	52.79	6.39
	35	24970	38930	1.55	44.88	6.25
	49	28010	43850	1.56	48.41	6.22
	63	15340	26480	1.72	35.35	5.06
PCL	0	111200	151300	1.36	117.40	15.76
	7	105100	151100	1.43	116.60	13.69
	14	99790	146900	1.47	115.70	13.60
	21	100200	150600	1.50	116.10	13.72
	35	102500	150400	1.46	115.70	13.78
	49	100900	150700	1.49	115.20	13.62
	63	106900	152800	1.42	119.20	13.84

En general, los resultados de la masa molar mostraron valores constantes de todos los parámetros considerados para las muestras estudiadas.

Por un lado, la PLA no sufrió variaciones significativas desde el inicio del experimento hasta el día 63, muestra en la que se observó una disminución de los valores de masa molar promedio en número (M_n), masa molar promedio en peso (M_w), viscosidad intrínseca (IV) y radio hidrodinámico (Rh) además de un aumento del índice de polidispersidad (PDI), lo que es indicativo del inicio de la degradación hidrolítica. Esta degradación ocurrió a través de la escisión de las cadenas poliméricas por la ruptura del enlace éster de la PLA. Esta observación se puede relacionar con el aumento de la cola de la distribución de masa molar correspondiente a segmentos poliméricos de baja masa molar.

Por otro lado, la PCL no sufrió variaciones significativas durante los 63 días de inmersión, por lo que se puede considerar que en este material no ha tenido lugar degradación hidrolítica. De hecho, todas las distribuciones de masa molar tienen la misma morfología, lo que se traduce en un mantenimiento del tamaño de las cadenas poliméricas en la duración del ensayo de inmersión en condiciones marinas simuladas.

5. CONCLUSIONES

Partiendo de los objetivos establecidos al principio de este estudio se ha llegado a las siguientes conclusiones.

La metodología propuesta para el estudio de la estabilidad hidrolítica en condiciones marinas simuladas permitió imitar el entorno establecido en cultivos de salmicultura. Los biopolíesteres modelo seleccionados, la polilactida (PLA), el poli(3-hidroxi-butarato) (PHB) y la policaprolactona (PCL), procesados por termocompresión, permitieron obtener muestras homogéneas, con dimensiones y morfología controladas, aptas para la validación de la metodología propuesta.

El estudio de absorción de agua, de la variación de la masa, de la apariencia macroscópica, la estabilidad termo-oxidativa, las propiedades térmicas y la masa molar permitió evaluar el comportamiento de los biopolíesteres seleccionados en las condiciones definidas.

La evaluación del comportamiento de absorción de agua en las primeras etapas de inmersión, reflejó la importancia de la baja temperatura del ensayo, lo que se tradujo en valores bajos de agua absorbida en comparación con otros estudios de la bibliografía realizados a mayores temperaturas. No obstante, este estudio permitió encontrar diferencias a través de los parámetros de difusión, solubilidad y permeación en el comportamiento de los distintos materiales estudiados, debido a factores como la densidad y/o la cristalinidad de los mismos.

La propiedad más sensible a la inmersión fue la estabilidad termo-oxidativa. Se percibió una ligera disminución de las temperaturas de descomposición, lo que sugirió el inicio de un proceso de degradación hidrolítica en las condiciones establecidas. En cambio, las propiedades térmicas y de masa molar, no mostraron signos evidentes de degradación a lo largo del tiempo, con excepción de la PLA tras 63 días de inmersión.

En términos generales, se puede concluir que, en las condiciones específicas de salmicultura, los biopolíesteres elegidos como modelo se mostraron ciertamente estables en el tiempo de inmersión del presente estudio. No obstante, si se consideran estos materiales como residuos depositados en el medio marino, se requeriría de un mayor tiempo de inmersión para conseguir una degradación similar a la que se obtendría en otras condiciones como el compostaje o la degradación en suelo.

6. PRESUPUESTO PARCIAL

El presupuesto mostrado a continuación se ha dividido en cuatro partes. En él se muestran los costes producidos en la realización del presente Trabajo de Final de Grado referidos a la mano de obra, los costes de equipos, herramientas, el material fungible y los gastos adicionales. Cabe decir que los precios se corresponden con tarifas que están vigentes legalmente y aparecen sin el Impuesto sobre el Valor Añadido (IVA) que se aplica en el presupuesto total. Además, la moneda empleada es el euro (€).

6.1. Mano de obra

En este apartado se incluyen los gastos asociados al personal que se ha dedicado a la realización del trabajo, como son: la licenciada en química con título de doctora que se encarga de la dirección del proyecto, el ingeniero técnico industrial especializado en química que participa en el desarrollo del mismo y la ingeniera química, tal y como refleja la **Tabla 12**.

Tabla 12. Presupuesto referido a la mano de obra.

Mano de obra					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
O1	h	Ingeniera Química	23,00	300	6900,00
O2	h	M. Sc. en Polímeros y Biopolímeros	50,00	100	5000,00
O3	h	Doctorada en Ciencias Químicas	100,00	25	2500,00
TOTAL					14.400,00

6.2. Equipos y herramientas

A continuación, se especifican el coste de la amortización de los equipos y las herramientas utilizadas no adquiridas expresamente para la realización del presente estudio, sino que han sido aportados por el Grupo de Investigación en Degradación y Reciclaje del Instituto Tecnológico de Materiales de la UPV. Se considera una amortización de 10 años para los equipos expuestos en la **Tabla 13**. El precio se detalla para 3 meses, que ha sido la duración del proyecto.

Tabla 13. Presupuesto referido a la amortización de los equipos y herramientas.

Equipos y herramientas						
Ref	Ud	Descripción	Precio adquisición	Precio amortización (€·año⁻¹)	Cantidad	Importe
E1	año	Balanza de precisión. Mettler Toledo AB 135-S	800,00	80,00	0,25	20,00
E2		Selladora a presión. Mettler Toledo	350,00	35,00	0,25	8,75
E3	año	Balanza electrónica. Mettler Toledo XS105 Dualrange	3500,00	350,00	0,25	87,50
E4	año	Estufa de vacío. HeraeusVacutherm	4200,00	420,00	0,25	105,00
E5	año	Bomba de vacío	350,00	35,00	0,25	8,75
E6	año	Equipo de análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Mettler Toledo DSC 822	65000,00	6500,00	0,25	1625,00
E7	año	Equipo de análisis de termogravimetría (TGA). Mettler Toledo TGA/STDA 851	25000,00	2500,00	0,25	625,00
E8		Sistema Multidetector (GPC) OMNISEC Malvern	60000,00	6.000,00	0,25	1500,00
E9	año	Ordenador personal	990,00	99,00	0,25	24,75
E10	año	Compresor de aire aquarium MGZ-548	100,00	10	0,25	2,50
E11	año	Prensa hidráulica de platos calientes	10000,00	1000,00	0,25	250,00
E12	año	Sistema de refrigeración Aspes.	950,00	95,00	0,25	23,75
TOTAL						4281,00

6.3. Material fungible

Grupo referido al material no amortizable, es decir, las materias primas, los reactivos y el material de laboratorio que se empleó íntegramente en la realización del trabajo, por lo que el precio dado es el del valor de adquisición. Se recogen los distintos ítems en las **Tablas 14** y **15**.

Tabla 14. Presupuesto referido a los reactivos y las materias primas.

Reactivos y material primas					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
R1	kg	PLA Nature Works 4043D	1,60	0,010	0,016
R2		Procesado PLA	450,00	1	450,00
R3	kg	PCL Capa 6400	1,60	0,010	0,016
R4		Procesado PCL	450,00	1	450,00
R5	kg	PHB P209 Biomer	1,60	0,010	0,016
R6		Procesado PHB	450,00	1	450,00
R7	l	Agua destilada	0,20	10	2,00
R8	kg	Sal. Red Sea Salt	4,00	0,001	0,004
R9	Bala	Oxígeno	75,00	0,25	18,75
R10	l	Nitrógeno líquido	4,00	3	12,00
R11	l	Tetrahidrofurano, anhydrous, inhibitor-free, >=99,9%,Sigma-Aldrich	98,00	0,25	24,50
TOTAL					1407,30

Tabla 15. Presupuesto referido al material de laboratorio.

Material de laboratorio					
Ref	Ud	Descripción	Precio	Cantidad	Importe
R1	Ud	Cápsulas DSC. Mettler Toledo Al-Crucibles 40 µl	1,80	18	32,24
R2	Ud	Cápsulas TGA. Mettler Toledo AluminaCrucibles 70 µl	3,00	18	54,00
R3	Ud	Vasos de precipitado 50 ml	10,00	3	30,00
R4	Ud	Tijeras	2,00	1	2,00
R5	Ud	Pipeta 10 ml	16,50	1	16,50
R6	Ud	Pipeta 5 ml	16,00	1	16,00
R7	Ud	Vial 1.5ml	0,74	20	14,80
R8	Ud	Vial 5ml	0,75	20	15,00
R9	Ud	Pinzas	7,00	1	7,00
R10	Ud	Jeringa	6,00	1	6,00
R11	Ud	Crimpador	120,00	1	120,00
R12	Ud	Descrimpador	120,00	1	120,00
R13	m ²	Malla acero inoxidable	40,00	0,25	10,00
R14	Ud	Recipientes de vidrio herméticos	8,00	3	24,00
R15	Ud	Densímetro	15,00	1	15,00
TOTAL					482,60

6.4. Gastos adicionales

Se incluye en este apartado los gastos referidos al material de oficina utilizado, así como las licencias, software y el consumo de electricidad y agua, tal y como se muestran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Presupuesto referido a la mano de obra.

Concepto	Importe
Material de oficina y laboratorio	200,00
Licencia Origin	1000,00
Licencia STARMettler Toledo	1500,00
Consumo de electricidad y agua	150,00
TOTAL	2850,00

7. PRESUPUESTO TOTAL

El presupuesto total es la suma de los parciales como se observa en la **Tabla 17**.

Tabla 17. Presupuesto total.

Concepto	Importe
Mano de obra	14400,00
Equipos y herramientas	4281,00
Reactivos y materias primas	1407,30
Material de laboratorio	482,60
Gastos adicionales	2850,00
TOTAL SIN IVA	23420,90
IVA 21%	4918,40
TOTAL CON IVA	28339,30

El presupuesto total para la realización del presente experimento es de **28339,30 €**.

REFERENCIAS

- [1] Departamento de Asuntos Económicos y Sociales. División de Población (Naciones Unidas), “La situación demográfica en el mundo,” New York, 2014.
- [2] “What Is Marine Litter?” [Online]. Available: <https://www.marinelittersolutions.com/about-marine-litter/what-is-marine-litter/>. [Accessed: 01-Nov-2017].
- [3] Fondo de Población de las Naciones Unidas, “Dividendo demográfico.” [Online]. Available: <http://www.unfpa.org/es/dividendo-demografico>. [Accessed: 03-Nov-2017].
- [4] E. Rojo Nieto and T. Montoto, *Basuras marinas, plásticos y microplásticos: orígenes, impactos y consecuencias de una amenaza global*. 2017.
- [5] “The pollution of the marine environment by plastic debris: a review,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 44, no. 9, pp. 842–852, Sep. 2002.
- [6] P. Talò, “El peligro de los plásticos en el Medio Ambiente marino se agrava,” *Periódico El Sol*, 2017.
- [7] R. Escribano Guillamón, A. Guirao Piñera, and C. Lobo, “Islas de plástico,” *Ciencia & Media*, Universidad de Murcia., 2014.
- [8] SINC, “El 99% de las aves marinas habrá ingerido plástico en 2050.,” *La ciencia es noticia.*, 2015.
- [9] Venezuela Verde, “Los 20 plásticos peligrosos que están matando animales marinos,” 2016. [Online]. Available: <http://venezuelaverde.com/20-plasticos-peligrosos-que-estan-matando-animales-marinos/>. [Accessed: 20-Oct-2017].
- [10] Greenpeace España, “Plásticos en los océanos.,” *Oceanic Imagery Publications*, Madrid.
- [11] A. Henning, “Millions Of Tons Of Garbage Are Swirling In The Pacific Ocean ‘Trash Vortex,’” *True Activist*, 2016.
- [12] R. Estévez, “La contaminación del plástico.,” *ECO inteligencia*, 2013. [Online]. Available: <https://www.ecointeligencia.com/2013/09/contaminacion-plastico-fronteras/>. [Accessed: 25-Oct-2017].
- [13] “What are Microplastics?” [Online]. Available: <https://www.marinelittersolutions.com/about-marine-litter/what-are-microplastics/>. [Accessed: 01-Nov-2017].
- [14] M. Á. Ruiz, “La basura marina llega a la mesas.,” *Los pies en la Tierra*, 2016.
- [15] “Microplastics in the marine environment,” *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 62, no. 8, pp. 1596–1605, 2011.
- [16] Ò. Gil Castell, A. Ribes Greus, and J. D. Badia, “Long-term properties and end-of-life of polymers from renewable resources,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 137, pp. 35–57, Mar. 2017.

- [17] J. P. Greene, *Sustainable Plastics: Environmental Assessments of Biobased, Biodegradable, and Recycled Plastics*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2014.
- [18] M. P. Arrieta, “Films de PLA y PLA-PHB plastificados para su aplicación en envases de alimentos. Caracterización y análisis de los procesos de degradación,” Universitat Politècnica de València, Valencia (Spain), 2014.
- [19] D. Montero Palacios, Lucila Araceli; Cayuela Marín, “Métodos Físico-Químicos de caracterización de las fibras de polilactida,” UPC, 2012.
- [20] “Ácido poliláctico (PLA),” *Textos Científicos.*, 2009. [Online]. Available: <https://www.textoscientificos.com/polimeros/acido-polilactico>. [Accessed: 29-Oct-2017].
- [21] P. Polyák, D. Szemerszki, G. Vörös, and B. Pukánszky, “Mechanism and kinetics of the hydrolytic degradation of amorphous poly(3-hydroxybutyrate),” vol. 140, pp. 1–8, 2017.
- [22] M. Barbosa, A. Espinosa Hernández, D. Malagón Romero, and N. Moreno Sarmiento, “Producción De Poli- β -Hidrobutilato (PHB) Por *Ralstonia eutropha* ATCC 17697,” *Univ. Sci. Rev. la Fac. Ciencias. Pontif. Univ. Javeriana.*, vol. 10, no. 1, pp. 45–54, 2005.
- [23] F. Reinecke, “PHB Biosynthese,” 2005. [Online]. Available: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PHB-Biosynthese.png>. [Accessed: 22-Oct-2017].
- [24] Mariano, “Tecnología de los plásticos,” 2012. [Online]. Available: <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com.es/2012/11/policaprolactona-pcl.html>. [Accessed: 22-Oct-2017].
- [25] “Polimerización en cadena,” *Wikiwand*. [Online]. Available: http://www.wikiwand.com/es/Polimerización_en_cadena. [Accessed: 02-Nov-2017].
- [26] L. C. Woodall, A. Sanchez-Vidal, M. Canals, G. L. Paterson, R. Coppock, V. Sleight, A. Calafat, A. D. Rogers, B. E. Narayanaswamy, and R. C. Thompson, “The deep sea is a major sink for microplastic debris,” *R. Soc. Open Sci.*, 2014.
- [27] M. Tosin, M. Weber, M. Siotto, C. Lott, and F. Degli Innocenti, “Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions,” 2012.
- [28] “ISO 15314:2004. Plastics. Methods for marine exposure.” 2004.
- [29] “ISO 62:2008. Plásticos. Determinación de la absorción de agua.” 2008.
- [30] “ASTM D7473 - 12. Standard Test Method for Weight Attrition of Plastic Materials in the Marine Environment by Open System Aquarium Incubations.” .
- [31] “ASTM D6691 - 09. Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum.” .

- [32] “ASTM D7081-05. Standard Specification for Non-Floating Biodegradable Plastics in the Marine Environment.” .
- [33] “ISO 18830:2016. Plastics - Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sandy sediment interface. Method by measuring the oxygen demand in closed respirometer.” 2016.
- [34] “ISO 19679:2016. Plastics - Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sediment interface. Method by analysis of evolved carbon dioxide.” 2016.
- [35] “ISO/TR 16224:2012. Technical aspects of nut design.” 2012.
- [36] “UNE-EN ISO 14851:2005. Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de los materiales plásticos en medio acuoso. Método según la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado.” 2005.
- [37] M. J. Abud Sittler, M. J. Bofill García, and F. Stefani fernández, “La industria del salmón y el recurso natural agua,” *Univ. Chile*, 2009.
- [38] R. Salgado Reyes, “Análisis del desarrollo de la salmonicultura chilena.,” Pontificia Universidad Católica de Chile, 2005.
- [39] D. Aradilla Zapata, R. Oliver Pujol, and F. Estrany Coda, “Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente.,” *Técnica Ind.*, 2012.
- [40] “Redes fantasma dañan ambiente marino,” *Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura.*, 2009. [Online]. Available: <http://www.fao.org/news/story/es/item/19416/icode/>. [Accessed: 25-Nov-2017].
- [41] M. Mech, “Un gran porcentaje de los animales marinos que se enredan son incapaces de escapar y no sobreviven,” *Nereida Educación Marina*, 2016. [Online]. Available: <https://es.nereida.org/2016/09/13/hasta-el-80-de-los-animales-marinos-que-se-enredan-son-incapaces-de-escapar-y-no-sobreviven-up-to-80-of-marine-animals-that-are-entangled-find-it-impossible-to-escape-and-do-not-survive/>. [Accessed: 25-Nov-2017].
- [42] G. L. Siparsky, K. J. Voorhees, J. R. Dorgan, and K. Schilling, “Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 5, no. 3, pp. 125–136, 1997.
- [43] D. W. Van Krevelen, *Properties of polymers*. Elsevier Sciences Publishers, 1990.
- [44] Y. Yampolskii, *Polymeric Gas Separation Membranes*. American Chemical Society, 2012.
- [45] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 1st ed. Springer Netherlands, 1991.
- [46] J. Comyn, *Polymer permeability. Elsevier Applied Science*. Elsevier Applied Science, 1986.
- [47] A. Ribes Greus, J. D. Badía Valiente, and Ò. Gil Badia, “Contribution to the study of PLA/sisal biocomposites behaviour under hydrothermal degrading conditions.,”

2013.

- [48] A. Ribes Greus, J. D. Badía Valiente, and Ò. Gil Castell, “Influencia del reciclado sobre el comportamiento de la polilactida en condiciones de envejecimiento higrotérmico.,” p. 149, 2011.
- [49] A. Salvador Andreu, A. Ribes Greus, and J. D. Badia Valiente, “Desarrollo y caracterización térmica de blendas poliméricas de base renovable con incorporación de fracciones recicladas para el sector del envasado.,” UPV.
- [50] O. Gil-Castell, J. D. Badia, and A. Ribes-Greus, “Suitability of blends from virgin and reprocessed polylactide: performance and energy valorisation kinetics,” *Accept. Publ. J. Renew. Mater.*, 2017.
- [51] QUATRO, “The living reef in every harvested grain.,” 2017. [Online]. Available: <https://www.redseafish.com/red-sea-salts/red-sea-salt/>. [Accessed: 27-Oct-2017].
- [52] A. Ribes Greus, F. Vilaplana Domingo, and L. Contat Rodrigo, *Introducción a los procesos de degradación. Caracterización mediante Análisis Térmico*, Editorial. 2008.
- [53] P. J. Barham, A. Keller, E. L. Otun, and P. A. Holmes, “Crystallization and morphology of a bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate,” *J. Mater. Sci.*, vol. 19, no. 9, pp. 2781–2794, 1984.
- [54] Y. Suzuki, H. Duran, W. Akram, M. Steinhart, G. Floudas, and H.-J. Butt, “Multiple nucleation events and local dynamics of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) confined to nanoporous alumina,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 38, p. 9189, 2013.
- [55] G. Wegner, E. W. Fischer, and H. J. Sterzel, “Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions,” p. 900, 1973.
- [56] M. . Gutiérrez-Bouzan, A. Burdó, and J. Cegarra, “Cromatografía de exclusión: Análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC.,” 2009.
- [57] Malvern, “Cromatografía por permeación de gel (GPC),” *Tecnología*. [Online]. Available: <https://www.malvern.com/es/products/technology/gel-permeation-chromatography>. [Accessed: 27-Nov-2017].
- [58] S. Inglés Mascarós, “Performance of self- reinforced composites based on polylactide subjected to biodegradation according to ISO20200: Individual and combined influence of temperature, water and compost,” UPV, 2017.
- [59] C. Fairbridge, R. A. Ross, and S. P. Sood, “A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxidizing atmospheres.,” 1978.
- [60] J. E. Mark, *Properties of Polymers Handbook*. Springer, 2007.
- [61] J. D. Badia, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, and A. Ribes-Greus, “Hygrothermal ageing of reprocessed polylactide,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 97, no. 10, pp. 1881–1890, Oct. 2012.
- [62] C. M. Laot, “Gas transport properties in polycarbonate. Influence of the cooling rate, physical aging and orientation,” 2001.

- [63] B. García Guadarrama, “Determinación de los coeficientes de solubilidad, difusión y permeabilidad de gases en polímeros mediante la técnica de decaimiento de la presión,” Universidad Iberoamericana, 2007.
- [64] O. Gil-Castell, J. D. D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, “Effect of the dissolution time into an acid hydrolytic solvent to tailor electrospun nanofibrous polycaprolactone scaffolds,” *Eur. Polym. J.*, vol. 87, pp. 174–187, 2017.
- [65] O. Gil-Castell, J. D. Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, A. Martínez-Felipe, M. Ek, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, “Hydrothermal ageing of polylactide/sisal biocomposites. Studies of water absorption behaviour and Physico-Chemical performance,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 212–222, Oct. 2014.
- [66] O. Gil-Castell, J. D. Badia, R. Teruel-Juanes, I. Rodriguez, F. Meseguer, and A. Ribes-Greus, “Novel silicon microparticles to improve sunlight stability of raw polypropylene,” *Eur. Polym. J.*, vol. 70, pp. 247–261, 2015.