

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA
PROGRAMAS MULTIDISCIPLINARIOS DE POSGRADO EN CIENCIAS
AMBIENTALES**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

**CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA POLILACTIDA EN EL DISEÑO DE
OBJETOS TEXTILES LÚDICOS.**

PRESENTA:

MARÍA GABRIELA PÉREZ CUERVO

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO

CO-DIRECTORA DE TESIS:

DRA. DIANA CAYUELA MARÍN

ASESORES:

DRA. GUADALUPE SÁNCHEZ LOREDO

DRA. LAURA YÁÑEZ ESPINOSA

ENERO 14, 2013

CRÉDITOS INSTITUCIONALES

PROYECTO DE COLABORACIÓN ENTRE:

Universidad Autónoma de San Luis Potosí y la Universidad Politécnica de Catalunya.

A TRAVÉS DEL:

Convenio de Intercambio entre el Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa (INTEXTER) de la Universidad Politécnica de Cataluña y la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, número: UASLP/DJ-134/11

AGRADEZCO A EL CONACyT EL OTORGAMIENTO DE LA BECA-NACIONAL No. 247939 Y LA BECA MIXTA otorgada en el marco de la Convocatoria de Becas Mixtas 2011 – 2012

LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES DE LOS PMPCA ES UN PROGRAMA RECONOCIDO COMO PROGRAMA CONSOLIDADO EN EL PADRÓN NACIONAL DE POSGRADOS DE CALIDAD DEL CONACYT (Registro MCA: 001927)

AGRADECIMIENTOS

A mi comité tutelar, en especial al Dr. Roberto Briones Gallardo y a la Dra. Diana Cayuela Marín, quienes aceptaron tomar este desafío conmigo, y sin los que no hubiera sido posible la culminación de este proyecto.

A todo el personal del INTEXTER, en donde se realizó la parte experimental de este proyecto, en particular a las Sras. Carmen Escamilla y Montserrat García, técnicas del Laboratorio de Polímeros Textiles, a la Ing. Remedios Prieto y la Sra. Paulina Ferrer, miembros del Laboratorio de Físico-Química de la Tintura, así como al Ing. Francesc Cano y la Sra. M^a Carmen Domenech, personal del Laboratorio de Sistemas y Procesos Textiles Mecánicos, y finalmente a su director, el Prof. Martí Crespi Rosell por las facilidades otorgadas para la realización de esta tesis.

A mis amigos, especialmente a Eduardo Hernández y Salvador Zapata, quienes colaboraron con la ilustración y fotografía de "Didak", y a Priscila Lara amiga y estudiante del PMPCA, con la que tuve la fortuna de compartir esta experiencia y convertirla en algo memorable.

Y finalmente, pero no menos importante a mi familia, en especial a mi Madre y Hermanos, quienes siempre me han acompañado en mis decisiones y proyectos.

ÍNDICE

ÍNDICE	I
ÍNDICE DE TABLAS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	V
RESUMEN	IX
1. INTRODUCCIÓN	1
2. DESCRIPCION DE LA PROBLEMÁTICA	2
2.2 Hipótesis	6
2.3 Justificación	
2.4 Objetivo General	9
2.4.1 <i>Objetivos Particulares</i>	9
3. MARCO TEÓRICO	10
3.2 Diseño y Sustentabilidad	10
3.3 Polilactida	14
3.3.1 <i>Definición</i>	15
3.3.2 <i>Obtención de la Polilactida</i>	16
3.3.3 <i>Transformación del Polímero en Fibra</i>	21
3.3.4 <i>Procesado</i>	32
3.3.5 <i>Tintura</i>	36
3.3.6 <i>Degradación de la Polilactida</i>	37
4. PROYECTO DE DISEÑO	46
4.1 Concepto de Diseño	46
5. METODOLOGÍA	51

6. MATERIALES Y MÉTODOS	54
6.1 Materiales	54
6.1.1 <i>Polilactida</i>	54
6.1.2 <i>Colorantes</i>	55
6.2 Métodos	56
6.2.1 <i>Caracterización</i>	56
6.2.2 <i>Desarrollo de Texturas</i>	70
6.2.3 <i>Tratamiento de Color</i>	84
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	89
7.1 Pruebas de Biodegradación en Sistemas de Compostaje	89
7.1.1 <i>Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)</i>	89
7.1.2 <i>Dinamometría (Curva carga/alargamiento)</i>	97
7.2 Desarrollo de Texturas	102
7.3 Tratamiento de Color	107
8. CONCLUSIONES	115
9. BIBLIOGRAFÍA	118
APÉNDICE A (Cromatogramas ensayo de GPC) – formato digital	
APÉNDICE B (Reportes ensayo de dinamometría) - formato digital	

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Comparativa del Proceso de Producción de Fibras de Polilactida y Poli(etilentereftalato)</i>	21
Tabla 2. <i>Tipos de Degradación de los Polímeros</i>	39
Tabla 3. <i>Características Típicas del Polímero de Polilactida</i>	54
Tabla 4. <i>Condiciones del Sustrato de PLA, Suministrado por ANTEX, S.L.</i>	55
Tabla 5. <i>Relación de Ensayos de Dinamometría de PLA</i>	67
Tabla 6. <i>Encogimientos totales de sustrato de PLA</i>	76
Tabla 7. <i>Encogimientos totales de sustrato de PLA fijado a 115°C</i>	78
Tabla 8. <i>Especificaciones de retorcido de hilados</i>	80
Tabla 9. <i>Combinaciones de Color</i>	87
Tabla 10. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 0 ml</i>	91
Tabla 11. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 100 ml</i>	91
Tabla 12. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 200 ml</i>	92
Tabla 13. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto a 0 ml</i>	92
Tabla 14. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto a 100 ml</i>	93
Tabla 15. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 200 ml</i>	93
Tabla 16. <i>Intervalos de biodegradación identificados en los sustratos A1 y D1 en diferentes condiciones de infiltración (0ml, 100ml y 200ml)</i>	94
Tabla 17. <i>Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto al proceso de fijado y de teñido</i>	96
Tabla 18. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 0 ml</i>	98
Tabla 19. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 100 ml</i>	98
Tabla 20. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 200 ml</i>	98

Tabla 21. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 0 ml</i>	99
Tabla 22. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 100 ml</i>	100
Tabla 23. <i>Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 200 ml</i>	100
Tabla 24. <i>Variación de la Resistencia a la Tracción de Sustrato D1 expuesto al proceso de fijado y de teñido</i>	101
Tabla 25. <i>Determinación de Color por Espectrofotometría</i>	108
Tabla 26. <i>Determinación de Color por Espectrofotometría</i>	111

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. <i>Tipos y Clasificación de Bioplásticos</i>	3
Figura 2. <i>Modelo de Ciclo de Vida</i>	5
Figura 3. <i>Diseño y Sustentabilidad</i>	8
Figura 4. <i>Comparativa Retrospectiva de Diseño</i>	11
Figura 5. <i>Asiento Pratone, Gruppo Sturm</i>	12
Figura 6. <i>Último Pico de Producción de Países Productores Petroleros</i>	14
Figura 7. <i>Unidad Estructural de la Polilactida</i>	14
Figura 8. <i>Ácido Láctico</i>	16
Figura 9. <i>Isómeros del Ácido Láctico</i>	17
Figura 10. <i>Síntesis del PLA a partir del Ácido L-láctico y del Ácido D-láctico</i>	19
Figura 11. <i>Modelo Estructural Trifásico</i>	23
Figura 12. <i>Modelo Supramolecular</i>	25
Figura 13. <i>Curva Carga/Alargamiento de la Polilactida y Otras Fibras Comunes</i>	30
Figura 14. <i>Calorimetría Diferencial de Barrido de PET y PLA</i>	32
Figura 15. <i>Silla Plia, Giancarlo Piretti</i>	47
Figura 16. <i>Silla Pony, Eero Aarnio</i>	47
Figura 17. <i>Ciclo de Vida del Objeto Textil</i>	49
Figura 18. <i>Dimensiones Generales del Objeto Textil</i>	50
Figura 19. <i>Estructura del Objeto Textil</i>	50
Figura 20. <i>Tiranosaurio Rex Textil Biodegradable</i>	53
Figura 21. <i>Esquema de distribución de probetas de PLA para ensayo de biodegradación en sistemas de compostaje</i>	59
Figura 22. <i>Distribución de pesos moleculares de un polímero</i>	61
Figura 23. <i>Fundamento de la cromatografía de exclusión por tamaños</i>	63
Figura 24. <i>Cromatógrafo para GPC</i>	63
Figura 25. <i>Cromatograma GPC de PLA</i>	65

Figura 26. <i>Curva carga/alargamiento característica del PLA</i>	66
Figura 27. <i>Parámetros de la curva carga/alargamiento</i>	68
Figura 28. <i>Hilos Voluminosos (mezcla íntima)</i>	70
Figura 29. <i>Hilos Voluminosos (mezcla de cabos)</i>	71
Figura 30. <i>Efecto de Acolchado en Tejido de Calada</i>	72
Figura 31. <i>Esquema de Procesos de Generación de Texturas</i>	73
Figura 32. <i>Círculo Cromático</i>	85
Figura 33. <i>Color sólido L,a,b</i>	33
Figura 34. <i>Sección Transversal de una Fibra de PLA</i>	90
Figura 35. <i>Hilo Voluminoso, "α" 85</i>	82
Figura 36. <i>Hilo Voluminoso, "α" 100</i>	103
Figura 37. <i>Hilo Voluminoso, "α" 115</i>	103
Figura 38. <i>Tejidos con efecto acolchado</i>	104
Figura 39. <i>Tejidos con efecto rugoso, "α" 115, 100 y 85, respectivamente</i>	105
Figura 40. <i>Tejidos con efecto rugoso por hilo voluminoso, "α" 115, 100 y 85, respectivamente</i>	
Figura 41. <i>Tejidos con efecto liso, por tricotosa fina y gruesa</i>	106

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA POLILACTIDA EN EL DISEÑO DE OBJETOS TEXTILES LÚDICOS

LDI. María Gabriela Pérez Cuervo¹
gabyperezcuervo@gmail.com

Comité Tutelar:

Director:.....

Dr. Roberto Briones Gallardo²

Co-Directora:.....

Dra. Diana Cayuela Marín³

Asesora:.....

Dra. Guadalupe Sánchez Loredo²

Asesora:.....

Dra. Laura Yáñez Espinosa⁴



¹ Licenciada en Diseño Industrial, Estudiante del Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales (PMPCA), Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Ave. Manuel Nava 201, Zona Universitaria. San Luis Potosí, S.L.P., México.

² Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería-Instituto de Metalurgia, San Luis Potosí, S.L.P., México.

³ Universidad Politécnica de Cataluña, INTEXTER - Instituto de Investigación y Cooperación de Textil de Terrasa, Terrasa, España.

⁴ Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Investigación de Zonas Desérticas, San Luis Potosí, S.L.P., México.

RESUMEN

A partir de la revolución industrial, los sistemas de producción en masa, el auge de los materiales sintéticos y la dependencia energética de los combustibles fósiles, desencadenaron no sólo patrones de consumismo y hedonismo entre la “sociedad moderna”, sino un vertiginoso incremento de los efectos negativos sobre el medio ambiente. Sin embargo, esta es sólo la visión a gran escala, en esta tesis se estudió el problema a partir del análisis del ciclo de vida de la unidad mínima del proceso de producción, el producto u objeto.

En concreto se desarrolló un objeto textil sustentable basado en el concepto de ciclo de vida cerrado, en donde se ensayan cada una de las etapas del proceso de producción, desde la selección de la materia prima, en este caso la poliláctida, hasta su reincorporación al medio ambiente, específicamente a través de compostaje. Para dicho efecto se conceptualizó un juguete, que sintetiza y expone las características funcionales y estéticas del sustrato, conjugando el concepto de fosilización con la biodegradación por compostaje, que brindará a el usuario (infante) la oportunidad de aprender jugando y expone la cualidades ecológicas del material. De esta manera, se pretende incidir en los hábitos de consumo, estableciendo nuevos lineamientos de diseño, abarcando los ámbitos ambiental, social y económico propios del concepto de desarrollo sustentable, incorporando el factor estético – emocional de diseño industrial.

Se partió de la evaluación los factores que influyen en el proceso de biodegradación de la poliláctida en un sistema de compostaje contrastando un sustrato previamente intemperizado (A1) contra uno de reciente manufactura (D1) exponiéndolos a diferentes concentraciones de humedad (0ml, 100ml y 200ml). Así mismo, se estudiaron las características estéticas del material a través de un ensayo de generación de texturas y uno de tinción, lo que permitió concretar el concepto de diseño, convirtiéndolo en un objeto factible.

De esta manera, se estudió a través de un ensayo de cromatografía de permeación de gel (GPC) la variación del peso molecular medio de los sustratos estudiados, como resultado del proceso de biodegradación en un sistema de compostaje, resultando como condición ideal de irrigación para sustratos previamente intemperizados, la aplicación de 100 ml 3 veces por semana, mientras que para sustratos nuevos, la condición ideal es la irrigación de 200 ml 3 veces por semana, dichos resultados se ratificaron a través del ensayo de dinamometría. De igual forma, se evaluó por tanto por GPC como por dinamometría la incidencia del proceso de termofijado y tinción, con 3 pH distintos (pH 5 como ideal, pH 6 y pH 7 como escenarios de alcalinidad), sobre la biodegradabilidad y tenacidad mecánica del sustrato, resultando un aumento de la resistencia del tejido como consecuencia del proceso de fijado en el cual desencadenan procesos de orientación y cristalización, caso contrario al proceso de teñido en donde se observa un detrimento de resistencia y del peso molecular.

En cuanto a la experimentación estética del sustrato, se desarrollaron 9 variantes de tejidos texturizados, identificando 3 que se adaptan a las necesidades formales del objeto de diseño, todas ellas resultado del ensayo del proceso de generación de texturas sugerido por Gacén, 1991a. Mientras que en el apartado de teñido se desarrollaron 24 tonalidades, que debido a su intensidad brillo, son susceptibles de ser utilizados en un contexto lúdico, adecuado para el objeto diseñado.

Los resultados permitieron concluir que existe una relación directa entre la cantidad de agua aplicada, el tiempo de intemperización de la fibra textil y el aumento de la biodegradación del sustrato, reflejándose en una disminución del tiempo en días por gramo de fibra requeridos para la biodegradación. Se confirmaron ciclos de biodegradación entre 35 y 42 días en función de la instauración en agua del sustrato, con valores de hasta 63 días por gramo de fibra para fibras intemperizadas y fase de latencia mayor para sistemas saturados. Al comparar el tiempo de biodegradación (18.8 días/g de fibra) del sustrato no intemperizado expuesto a 200 ml de irrigación, contra su equivalente intemperizado que muestra 24.8 días/g de fibra, y en comparación de los

sustratos expuestos 0 ml y 100 ml se concluye que el tiempo de intemperización no muestran diferencias significativas en los tiempos finales de biodegradación estimados, siendo entonces el factor de mayor importancia la cantidad de agua administrada a los sustratos.

Finalmente, como resultado del desarrollo de este proyecto, se logró establecer un puente entre las esferas científica, tecnológica, e industrial a través de una nueva metodología de trabajo de enfoque sistémico, en donde cada una de las disciplinas involucradas, aportó conocimientos dentro de su área de especialidad, entretejiendo un producto final que cumple los objetivos planteados.

PALABRAS CLAVE

Sustentabilidad, Bioplásticos, Poliláctida, Textiles, Ciclo de Vida

1. INTRODUCCIÓN

A través de este proyecto de tesis se caracterizará y evaluará al polímero de polilactida como medio de difusión de conceptos de sustentabilidad, se pretende lograr este objetivo a través de la conceptualización y manufactura de un objeto textil lúdico.

Dicho objeto transmitirá el concepto de ciclo de vida cerrado, haciendo uso de una analogía que correlaciona el proceso de fosilización con las características de biodegradación del sustrato, debido a sus características estéticas y presencia dentro de la cultura popular, se eligió al Tiranosaurio Rex como puente para sintetizar estos conceptos.

Como primer objetivo de diseño se determinó manipular el tiempo de biodegradación del sustrato, para que sirva a través de un tiempo de vida preestablecido, las necesidades de uso del juguete, de este modo se estudiará la biodegradación del sustrato en un sistema de compostaje, evaluando la variación del peso molecular a través de un análisis de cromatografía de permeación en gel, y un estudio de dinamometría en donde se evaluará la pérdida de resistencia a la tracción a través del análisis de la curva/alargamiento del sustrato. Como objetivo secundario se estableció el desarrollo de tejidos texturizados por encogimiento diferencial, para tales efectos se caracterizará el encogimiento térmico residual en medio seco y húmedo, antes y después de un tratamiento de fijado térmico, una vez caracterizado el sustrato se realizarán diversos ensayos combinando fibras de bajo encogimiento con fibras de alto encogimiento, sometiéndolas a procesos de retorcido, fijado y tejido que según su orden y combinación, resultarán diversos efectos de textura, que serán utilizados para satisfacer tanto las necesidades estéticas como funcionales del objeto, finalmente para complementar el uso de texturas se desarrollará una gama de colores acorde al objeto y apropiadas para la edad del infante.

2. DESCRIPCIÓN DE LA PROBLEMÁTICA

Hoy en día, un gran porcentaje de los productos a los que se tiene acceso y en los cuales se basa el estilo de vida de la sociedad, contiene materiales provenientes del aprovechamiento de combustibles fósiles, los cuales debido a su lenta tasa de regeneración son considerados recursos no renovables. Además, los plásticos utilizados en la actualidad no sólo promueven la filosofía del consumismo y lo desechable, sino que son perjudiciales para el medio ambiente debido a su pausada descomposición. De esta manera, productos de uso común y de desecho periódico como los envases de refresco (PET⁵), las bolsas de los supermercados (LDPE⁶) y los productos de “unicel” (EPS⁷) por mencionar algunos, se encargan de inundar los rellenos sanitarios alrededor el mundo (Brower y col., 2011).

Es aquí en donde los biopolímeros (BPL) se enfilan como posibles contendientes para posicionarse entre los materiales que se pueden adaptar a las nuevas necesidades de un mundo en crisis. Pero ¿Qué son los biopolímeros? Se denominan “bioplásticos” (BPL) aquellos materiales plásticos certificados por la norma europea UNE-EN 13432:2001, biodegradables, que tienen su origen en materias orgánicas obtenidas de recursos agrícolas, forestales y animales, en principio renovables. Los BPL constituyen un subgrupo dentro de los “plásticos biodegradables” (EDP) que, al igual que los BPL se degradan por la acción de los microorganismos, pero pueden tener su origen en fuentes no renovables (recursos fósiles). El siguiente esquema (Figura 1) muestra los diferentes tipos de BPL existentes, clasificados en función de su origen (Cátedra ECOEMBES de Medio Ambiente, 2009).

⁵ Polietilentereftalato (por sus siglas en inglés *polyethylene terephthalate*)

⁶ Polietileno de baja densidad (por sus siglas en inglés, *low density polyethylene*)

⁷ Poliestireno expandido

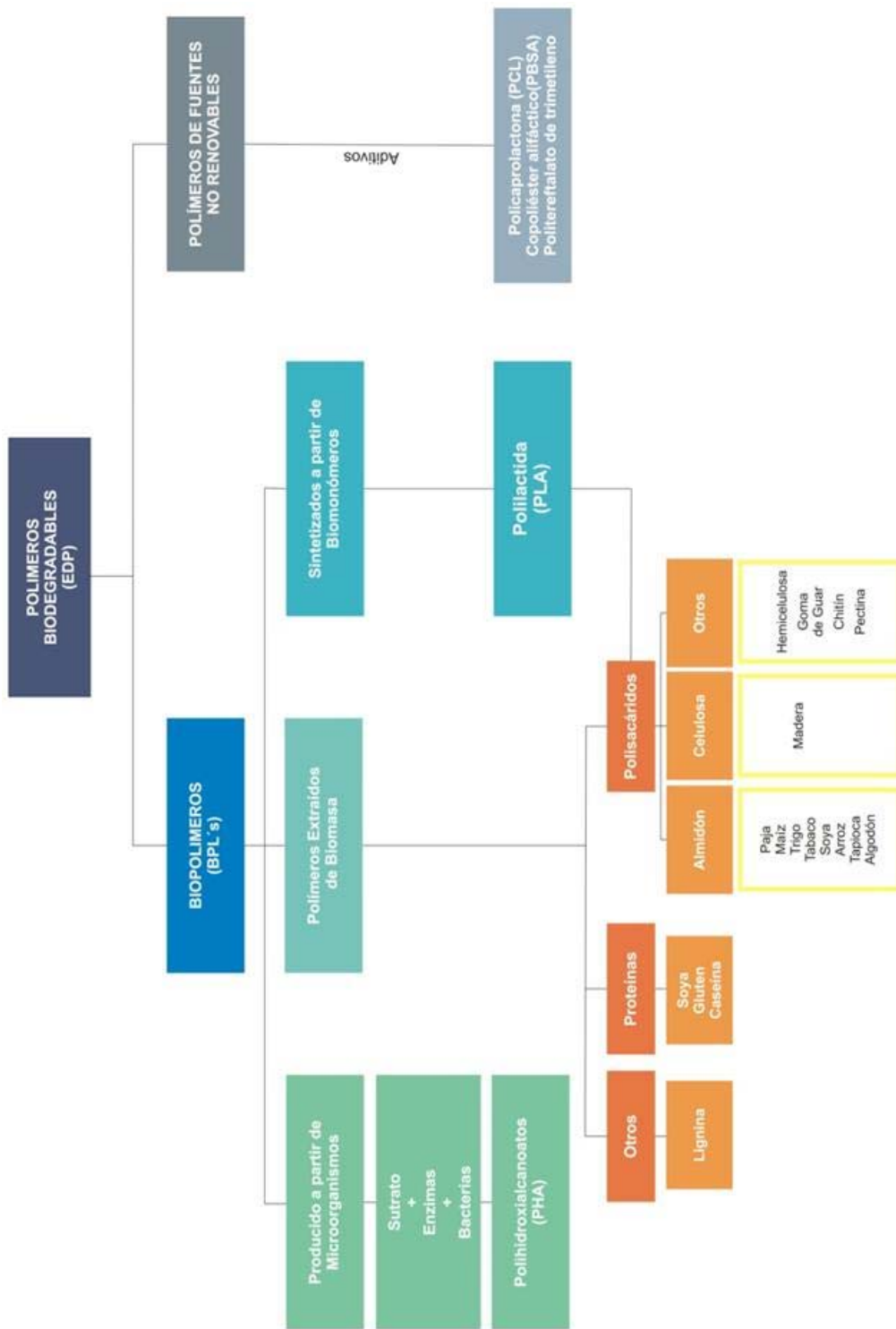


Figura 1. Tipos y Clasificación de Bioplásticos (Modificado de Cátedra ECOEMBES de Medio Ambiente, 2009)

Los BPL pueden provenir del polímero de ácido poliláctico (PLA), producido a partir de una síntesis química; de los polihidroxialcanoatos (PHA), producidos por microorganismos; y por último de polímeros extraídos directamente de la biomasa; todos ellos han cobrado una gran importancia durante los últimos años en la industria debido a sus propiedades termoplásticas. Por este motivo, han sido considerados posibles sustitutos de los plásticos derivados del petróleo.

Además de sus propiedades termoplásticas, los BPL poseen otras características interesantes: su biodegradabilidad y el hecho de que pueden ser producidos a partir de recursos renovables, como la soya, papa, maíz, caña de azúcar, algodón, tabaco, etc., siendo la materia prima más utilizada el almidón (Cátedra ECOEMBES de Medio Ambiente, 2009). De esta manera, mientras que los plásticos derivados de hidrocarburos utilizan las escasas reservas petroquímicas del planeta, la producción de BPL se basa en la utilización de recursos renovables (De Almeida y col., 2004).

El biopolímero de interés para esta tesis será la polilactida. En sí mismo el PLA, ofrece un amplio panorama de posibilidades de aprovechamiento de los cultivos mencionados anteriormente, y aunque la generación de inconvenientes, como sobreexplotación del suelo, deforestación, y la competencia con la industria alimentaria, son una posibilidad, estos efectos pueden ser atenuados a través de la implementación de planes de manejo en los que la participación social, la diversificación y rotación de cultivos, así como la expansión del mercado, promuevan el fortalecimiento del campo y la industria agrícola.

En lo que respecta a su ciclo de vida, si se pretende utilizarlo bajo el principio de desarrollo sustentable, la nueva generación de productos tendrá que ser producida y utilizada pensando no sólo en el adecuado aprovechamiento de los recursos naturales sino también en su desempeño después de su vida útil, por lo tanto, el proceso de eliminación, recuperación e integración al medio biótico se deberá incluir en el del ciclo del producto. A esto se le denominará “Ciclo de Vida Cerrado del Producto” (Figura 2 Fuad-Luke, 2002; Brower y col., 2007).

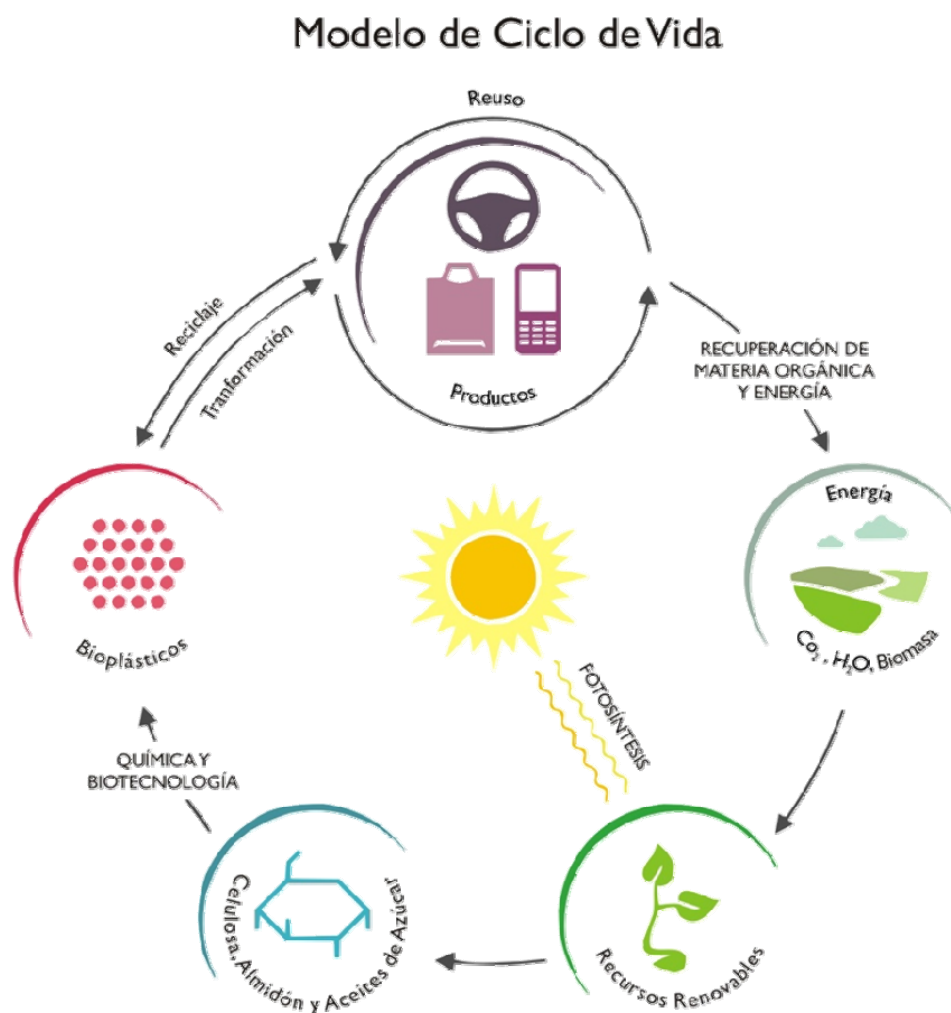


Figura 2. Modelo de Ciclo de Vida
(Modificado de Web 1)

A diferencia de los polímeros derivados de combustibles fósiles, que comúnmente finalizan su ciclo de vida acumulados en rellenos sanitarios, incinerados o en el mejor de los casos reciclados, el PLA se ha desarrollado de acuerdo con directrices de sustentabilidad, de manera tal, que cuenta con diferentes rutas para el manejo de sus residuos: compostaje, reciclado químico y digestión anaeróbica (Vink y col., 2004).

Debido a que el PLA exhibe la mayoría de las propiedades de muchos de los plásticos derivados del petróleo de manera equivalente o incluso superior, se ha posicionado como un excelente material de sustitución, sobresaliendo en la industria textil debido a sus características de estabilidad ante exposición a rayos UV, encogimiento controlable, hipoalergenicidad, baja inflamabilidad y generación de humo, disipación de humedad, excelente sensación al tacto, entre otras (Lunt y Shafer, 2011).

2.1 HIPÓTESIS

En este proyecto se caracterizará y evaluará de las características y cualidades del PLA en su variedad textil, así como su potencial para generar un concepto de diseño de un objeto lúdico textil, que permita comunicar lineamientos de sustentabilidad y ciclo de vida a temprana edad, en beneficio del medio ambiente y los consumidores.

2.2 JUSTIFICACIÓN

La importancia del desarrollo de este proyecto recae primordialmente en la propuesta de incidir en los hábitos de consumo, estableciendo nuevos lineamientos para determinar qué objetos son más deseables en relación a las necesidades no sólo del hombre, sino también del medio ambiente, es por ello que estos lineamientos deberán estar basados los preceptos del concepto de sustentabilidad. De tal manera que, se han identificado cuatro áreas de acción (Figura 3):

a) *Carácter Ambiental.*

Definido por la necesidad de preservar el medio ambiente, a través de la inclusión de materiales de origen orgánico a nuevos objetos permitiendo acortar el tiempo de degradación de los productos a partir de su disposición final, y por ende reducir el impacto ambiental. Así mismo, se debe incorporar un plan de manejo sustentable de los recursos naturales que se utilizarán como materia prima, evitando crear competencia con el mercado alimentario.

b) *Carácter Social*

La fabricación y uso de productos sostenibles debe establecer directrices que conlleven a la modificación de hábitos de consumo perniciosos y a la reestructuración de valores como la participación social y la empatía por el medio ambiente.

c) *Carácter Tecnológico*

Desarrollo e introducción de nuevos objetos con base en materiales bioplásticos (BPL) al mercado.

d) *Carácter Estético (Diseño)*

Partiendo del hecho de que el producto final se incorporará al mercado de una sociedad globalizada, este deberá equilibrar a través de su configuración formal las necesidades regionales, como usos y costumbres, importantes para la definición de la identidad, y las necesidades de un sistema económico global, donde la producción en serie empuja hacia productos menos diferenciados.

Y tendrá como principal objetivo satisfacer los deseos del usuario, comprendiendo las mega-tendencias de la sociedad actual, como la necesidad de anclaje, la reconfiguración del ciclo de vida humano, y la búsqueda del bienestar.



Figura 3. Diseño y Sustentabilidad

De esta manera se pretende establecer un puente entre las esferas científica, tecnológica, e industrial a través de una nueva metodología de trabajo de enfoque sistémico en el que interactúen las diferentes disciplinas y deriven en un producto que provea al usuario acceso a un estándar de vida que satisfaga sus deseos y necesidades, sin comprometer el bienestar del medio ambiente.

2.3 OBJETIVO GENERAL

Difundir a través de un objeto textil, las características funcionales (resistencia y biodegradación) y formales (textura y teñido) de la polilactida (PLA) que la enfilan como un biopolímero amigable con el medio ambiente, capaz de competir con los derivados del petróleo (PET), en relación costo/rendimiento.

2.3.1 Objetivos Particulares

1. Conceptualizar un objeto que refleje las características y propiedades de PLA.
2. Estudiar las propiedades del PLA como fibra textil.
3. Potenciar las cualidades del PLA en el objeto de diseño.
4. Valorar la factibilidad del concepto de diseño.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 DISEÑO Y SUSTENTABILIDAD

A medida que la segunda revolución industrial se consolidó, el capitalismo, los sistemas de producción y consumo basados en el taylorismo – fordismo y el uso del petróleo y la electricidad como fuentes de energía, generaron un cambio radical en el uso de los recursos y en el estilo de vida de la sociedad, trayendo todo tipo consecuencias, tanto positivas como negativas. A partir de estos eventos se empezaron a percibir algunos de los efectos negativos del progreso, sin embargo, no fue hasta 1972, en Estocolmo, Suecia, donde en el marco de la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Humano, el concepto de desarrollo sustentable formó parte de los temas prioritarios en las mesas de trabajo, generándose un cambio importante en cuanto a la idea de sustentabilidad, y a los factores económico y social del desarrollo (Pierri, 2005).

A partir de estos acontecimientos se ha logrado cierto progreso, construyendo un marco teórico sólido comenzando por el reconocimiento del problema en la década de los setenta, sin embargo, al momento de tomar acciones para tratar de revertir y prevenir los efectos negativos de la industrialización y de la producción imprudente, los resultados hablan por sí mismos, no ha sido posible cumplir las metas establecidas, y es que a pesar de la existencia de un sin número de enfoques y doctrinas abocadas a dar respuestas a estos problemas, pareciera que ninguno se ajusta a las necesidades de la sociedad (Hopwood y col., 2005).

En lo que respecta a la disciplina de diseño industrial, el concepto de “diseño verde” ronda en las mentes de los diseñadores desde hace poco más de medio siglo, resultando de una década de austeridad en Europa, después de la Segunda Guerra Mundial. Un ejemplo claro de esta nueva forma de concebir las cosas es el axioma “menos es más” del diseñador industrial alemán Dieter Rams, quien a través de sus piezas logró una estética

de geometrías limpias, altamente funcional y honesta con el usuario, que causó tal impacto que aún hoy diseñadores contemporáneos, como Jonathan Ive de Apple, la usan como inspiración (Fuad-Luke, 2002) (Figura 4).



Figura 4. Comparativa Retrospectiva de Diseño

(Web 2)

Radio de Bolsillo T3
Dieter Rams - Braun
1958

Ipod Classic
Jonathan Ive - Apple
2001

Una vez entrados los años sesenta el movimiento hippie en Estados Unidos, cuestionaba los patrones de consumismo y la homogeneidad de la sociedad, así mismo algunos colectivos de diseño, como Gruppo Sturm, apoyaban esta crítica ridiculizando sus objetos utilizando intencionalmente materiales plásticos y sobredimensionándoles (Fuad-Luke, 2002) (Figura 5).



Figura 5. Asiento Pratone, Gruppo Sturm

(Web 3)

En la década subsecuente Víctor Papanek a través de su libro *“Design for the Real World”*, hacía un llamado hacia el diseño socialmente responsable, el cual implica cuidar no sólo la estética final del objeto, sino también los sistemas de producción, la mano de obra, los materiales, los canales de distribución, y sobre todo el mensaje que el objeto hace llegar al consumidor, de esta manera Papanek denominaba “fealdad oculta”, a aquellos actos de explotación o deshonestidad que no se reflejan en el objeto final (Fuad-Luke, 2002). Algunos ejemplos de esto son la explotación infantil en maquiladoras asiáticas y el modelo de belleza de Barbie de Mattel Inc., o la deslocalización de plantas de producción con el único objetivo de disminuir costos a través del aprovechamiento de las condiciones laborales de países de tercer mundo, siendo un ejemplo claro de esto, los productos de la empresa Nike Inc. (Klein, 2007).

Sin embargo todos estos fueron esfuerzos inconexos, en consecuencia, el proceso de concientización ha sido lento, pues el auge de los materiales sintéticos y la revolución electrónica han marcado tendencias, en donde el consumismo y el hedonismo se han vuelto parte intrínseca de la “sociedad moderna”. Es así que la implementación del concepto de Diseño Sostenible, ha cobrado fuerza a través de los años a partir del activismo de los “consumidores verdes”, quienes han ido aumentando en número y se

respaldan en la información referente al impacto negativo de los productos sobre el medio ambiente, obligando a las casas de diseño a adoptar estos nuevos conceptos en sus lineamientos de trabajo (Fuad-Luke, 2002).

Adicionalmente, factores como la globalización, la transculturación, la interdependencia de los mercados financieros, entre otros, obligan a afrontar cualquier proyecto de manera multidisciplinaria, de manera que en el sector de diseño de producto se ha hecho un esfuerzo por reestructurar metodologías, implementar planes de desarrollo integrales, y sobre todo crear una visión de “Ciclo Cerrado”, en donde el círculo comienza con la selección de materiales provenientes de sitios con un plan de manejo sustentable, pasando por estrategias comerciales dirigidas a las nuevas preocupaciones de la sociedad actual, como la salud, el bienestar social y el cuidado del medio ambiente, finalizando con métodos de recuperación de materiales de desecho y reincorporación de los mismos al medio biótico (Brower y col., 2007).

Sin embargo, la selección de materiales no siempre es una decisión fácil, durante el Siglo XIX era común depender de una amplia gama de materiales de origen natural, como madera, lana y almidones, para abastecer la vida de aquel entonces. Sin embargo, una vez entrado el Siglo XX, y en específico a partir de la Segunda Revolución Industrial, la población global se volvió indiscutiblemente dependiente de los materiales fósiles, para obtener combustibles, polímeros y químicos, para respaldar los nuevos estilos de vida (Vink y col., 2004).

El panorama para el Siglo XXI es muy diferente, ante la creciente posibilidad de una crisis energética, en donde la mayoría de los países han alcanzado su punto máximo de producción de petróleo, y a pesar de que algunos países aun tienen la capacidad de ampliar su producción en los próximos años, la producción de petróleo ha disminuido alrededor de un 3% por año, a partir del 2008 (Figura 6), de manera tal que hoy por hoy un gran número de investigadores se preguntan cuál será la siguiente generación de materiales que darán abasto a la sociedad (Schindler y col., 2001).

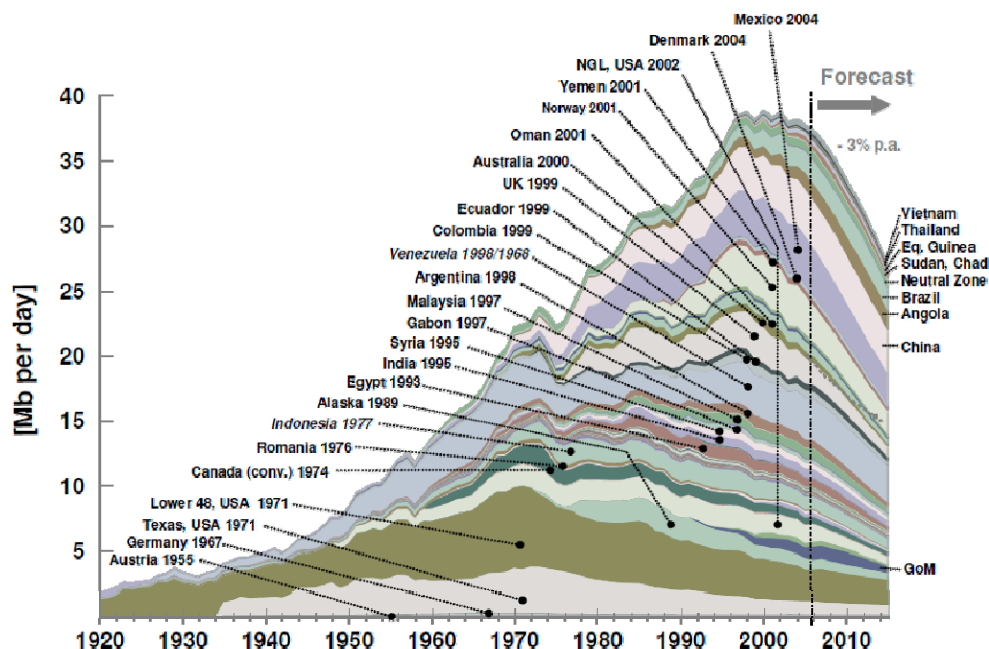


Figura 6. Último Pico de Producción de Países Productores Petroleros
(Schindler y col., 2001)

3.2 POLILACTIDA

La polilactida (PLA) es un poliéster alifático semicristalino sintetizado a partir del monómero de ácido láctico (Figura 7), es un termoplástico biodegradable y compostable, derivado de recursos naturales 100% renovables, como el maíz o la caña de azúcar (Drumright y col., 2000; Auras y col., 2004; Farrington y col., 2005).

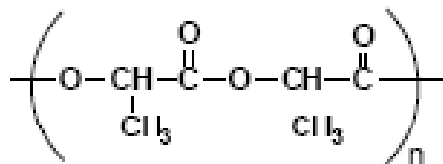


Figura 7. Unidad Estructural de la Polilactida
(Vidal Rubio, 2010)

Debido a su combinación de propiedades, el PLA posee una amplia gama de posibles aplicaciones en productos básicos, sin embargo la viabilidad comercial ha sido históricamente restringida por altos costos de producción (más de 2 USD/Lb) (Drumright y col., 2000). Es por ello, que en sus orígenes se limitó a aplicaciones médicas gracias a sus propiedades de bioabsorción y biocompatibilidad en el cuerpo humano (Auras y col., 2004).

En la actualidad, la polilactida se emplea ampliamente en la industria textil por diversas razones, en sí mismo, es un polímero que en muchos aspectos se comporta como el PET o el polipropileno (PP), por lo que puede ser procesado en la mayoría de equipos de manufactura de estos polímeros, y debido a sus propiedades mecánicas y térmicas, ofrece una amplia gama de aplicaciones en términos técnicos y estéticos. Finalmente debido a que el PLA es compostable y proviene de fuentes renovables, ha sido considerado como una posible solución para reducir los problemas de recogida selectiva de residuos sólidos y la disminución del uso de plásticos derivados del petróleo (Henton, 2000).

A partir del descubrimiento de nuevos métodos de polimerización, el proceso de producción del PLA se ha economizado, y en sumatoria con la creciente concientización por el respeto al medio ambiente, la polilactida se encamina como un posible competidor de los poliésteres que actualmente se utilizan en la industria textil, principalmente el PET, que representan más de un 40% del consumo mundial, sólo superados por el algodón (Farrington y col., 2005).

3.2.1 Definición

En Estados Unidos, la *Federal Trade Commission* (FTC) aprobó el nombre de *polylactide* (PLA) el 1 de febrero de 2002, definiéndola como una fibra manufacturada cuya sustancia formadora está compuesta, al menos, por un 85% en peso por unidades de ésteres de ácido láctico procedentes de azúcares naturales (FTC, 2002).

Mientras que en España, el Boletín Oficial del Estado (BOE) del 29 diciembre de 2004 define la polilactida como la fibra formada por macromoléculas lineales que presentan en su cadena al menos un 85% (en masa) de ésteres de ácido láctico derivados de azúcares naturales, con una temperatura de fusión de un mínimo de 135°C (Real decreto 2322/2004-21769, 2004).

3.2.2 Obtención de la Polilactida

3.2.2.1 Síntesis del ácido láctico

El punto de partida para la obtención del PLA es el ácido láctico (Figura 8). Aislado por primera vez en 1780 (Garlotta, 2001) por el químico sueco Carl Wilhelm Scheele cuando intentaba aislarlo de la leche agria, empezó a comercializarse hasta 1881, cuando se utilizaba en la industria alimentaria, farmacéutica y cosmética (Hartmann, 1998).

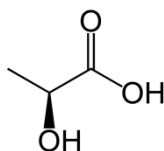
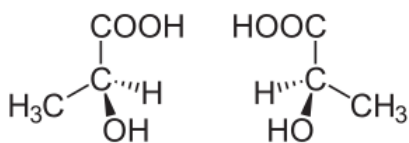


Figura 8. Ácido Láctico

(Vidal Rubio, 2010)

El ácido láctico es el hidroxilácido más simple que contiene un átomo de carbono asimétrico y existe en dos configuraciones ópticamente activas. Los seres humanos y otros mamíferos producen el L (+)-enantiómero, mientras que ambos enantiómeros, el D (-)- y el L (+)-enantiómero (Figura 9) sólo se producen en sistemas bacterianos. Actualmente el 95 % de los productores mundiales producen el ácido láctico por fermentación bacteriana de carbohidratos (sustratos), usando varias familias optimizadas

o modificadas del género *Lactobacilli*, que únicamente forman ácido láctico en formas enantioméricas (Hartmann, 1998). Estas bacterias se clasifican como homofermentativas, produciendo ácido láctico a través de una fermentación rápida, que permite el uso de sustratos baratos con la mínima adición de nutrientes y, con una relación de 1.8 moles de ácido láctico por mol de hexosa (más del 90% del ácido láctico se produce a partir de la glucosa). Estas familias conducen a grados de conversión altos a partir de alimentos almacenados en unas condiciones de fermentación estándar, es decir, a pH bajo o neutro, temperatura alrededor de 40°C y baja concentración de oxígeno (Kharas y col., 1994; Garlotta, 2001).



D (-) ácido láctico / L (+) ácido láctico

Figura 9. Isómeros del Ácido Láctico

(Vidal Rubio, 2010)

Los diferentes tipos de carbohidratos que se pueden utilizar en la fermentación dependen de la familia de *Lactobacillus*. Normalmente, la mayoría de estos azúcares simples se obtienen de subproductos agrícolas. Azúcares como la glucosa, la maltosa y la dextrosa se pueden obtener del almidón del maíz y la papa (Hartmann, 1998), la sacarosa de la caña de azúcar y la remolacha (Conn y col., 1995) y la lactosa del suero del queso (Jamshidi y col., 1988). Junto con los carbohidratos, los organismos requieren proteínas y otros complejos nutrientes como, por ejemplo, vitamina B, aminoácidos y nucleótidos, que pueden obtenerse del licor extraído del maíz, de la flor del algodón o de la flor de soya (Benniga, 1990; Kharas y col., 1994; Datta y col., 1995; Garlotta, 2001).

La fermentación comercial normalmente se realiza en un proceso discontinuo y dura de tres a seis días. Se utilizan concentraciones de azúcar del 5-10% y el rendimiento de la producción es de 2 g de ácido por litro de caldo de cultivo/hora. Es deseable obtener una alta concentración de ácido láctico en la mezcla final ya que da una gran eficiencia, pero una excesiva concentración da lugar a que el ácido láctico obtenido sea tóxico e inhiba el crecimiento. Para obtener altas eficiencias y mantener el crecimiento de las células y la producción, se han desarrollado varios métodos de neutralización o extracción del ácido producido. El principal método de separación consiste en la adición de hidróxido cálcico o carbonato cálcico para neutralizar el ácido de la fermentación y obtener disoluciones de lactato cálcico soluble. Esta mezcla de lactato cálcico se filtra para separar las células biomásicas y otros insolubles, después se evapora, se recristaliza y se acidifica con ácido sulfúrico para obtener el ácido láctico. El sulfato cálcico insoluble se filtra y se desecha, obteniéndose una tonelada de yeso por tonelada de ácido láctico producido. El ácido destinado a la producción de polímeros, fármacos o derivados alimenticios requiere un proceso de purificación para eliminar las proteínas y los carbohidratos. Mediante destilación del ácido en forma de metil o etil éster, seguido de una hidrólisis hacia el ácido láctico, se obtiene una alta pureza (Van Ness, 1981; Benniga, 1990; Kharas y col., 1994; Datta y col., 1995; Garlotta, 2001).

3.2.2.2 **Polimerización**

Se pueden utilizar diferentes procesos para obtener PLA por polimerización del ácido láctico (Garlotta, 2001): a) por policondensación, b) por condensación azeotrópica y c) por apertura de anillo (Drumright y col., 2000) (Figura 10).

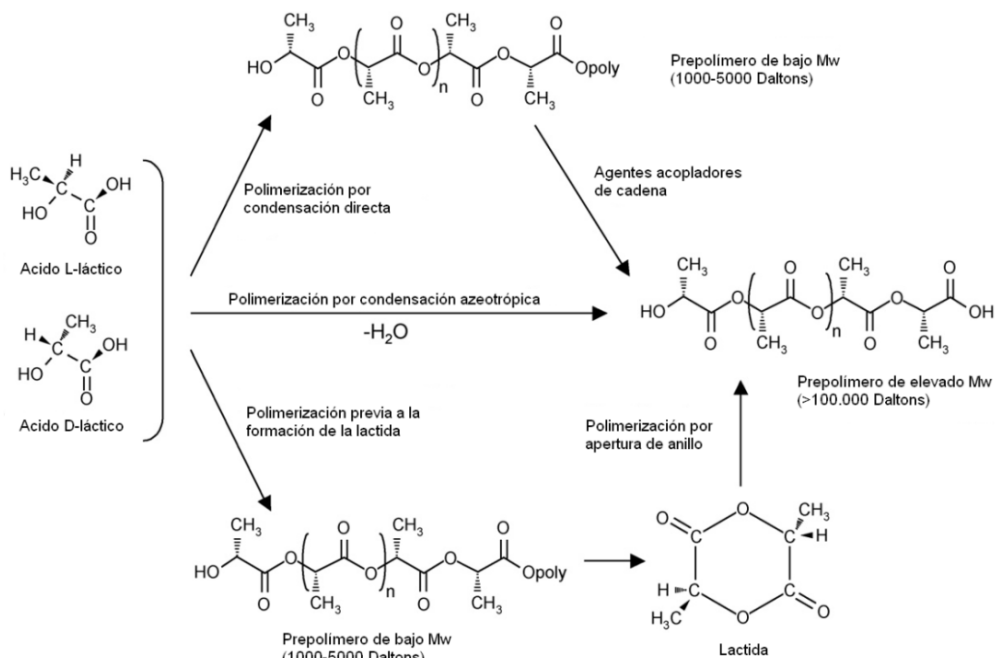


Figura 10. Síntesis del PLA a partir del Ácido L-láctico y del Ácido D-láctico
(Garlotta, 2001)

La polimerización por **condensación directa** (policondensación) del ácido láctico es una reacción de equilibrio que sólo permite obtener polímeros de bajo peso molecular (entre 1000 y 5000 Daltons) (Auras y col., 2004) como consecuencia de las dificultades en la eliminación del agua, las impurezas (Farrington y col., 2005), la viscosidad del polímero fundido, la baja concentración de grupos terminales reactivos y la reacción de equilibrio con retro-enlace que forma el anillo de lactida de seis átomos (Garlotta, 2001). Este polímero resultante puede usarse directamente o puede unirse con otros grupos funcionales para aumentar el rango de pesos moleculares (Lunt, 1998; Gupta y col., 2007; Lunt y Shafer, 2011).

Esta vía es la más económica, pero la dificultad de obtener la polilactida de alto peso molecular, encarece el proceso y aumenta su complejidad (Härkönen y col., 1995).

El método de **condensación por deshidratación azeotrópica** consiste en la destilación a presión reducida del ácido láctico. Si bien, esta técnica permite obtener polímeros de alto peso molecular, alrededor de 300 000 Daltons, es considerable la cantidad de impurezas (catalizador residual) resultantes que pueden causar problemas (reacciones de degradación o hidrólisis incontrolada) durante el procesado posterior. Sin embargo, el polímero resultante es más resistente al calor y a la intemperie y permanece estable durante el almacenaje (Enomoto y col., 1994-05-10; Kashima y col., 1995-06-10; Suizu y col., 1996-03-05; Hartmann, 1998; Garlotta, 2001).

Del mismo modo, mediante **polimerización por apertura de anillo** se puede obtener polilactida de alto peso molecular ($\bar{M}_w > 100\ 000$). Sin embargo, es necesario partir de la obtención de una lactida con alto grado de pureza, la cual que se polimeriza posteriormente por ROP (*Ring-Open Polymerize*) (Garlotta, 2001).

Este método fue descubierto en 1932' (Carothers y col., 1932), pero no se obtuvieron polímeros de alto peso molecular hasta que Dupont en 1954 (Lowe, 1954-02), desarrolló las técnicas de purificación de la lactida (Garlotta, 2001).

La lactida se obtiene por despolimerización de la polilactida de bajo peso molecular a presión reducida, obteniéndose una mezcla de L-lactida, D-lactida y *meso*-lactida. Los enantiómeros L- y D- pueden formar un estéreo-complejo racémico de mayor cristalinidad, con un punto de fusión de 126 a 127°C (Hartmann, 1998; Lunt, 1998). El grado de cristalinidad y otras características importantes del polímero final, dependerán de los diferentes porcentajes de los isómeros de lactida formados, que a su vez obedecen a la pureza del isómero de lactida del que se parte, de la temperatura y del catalizador (Hartmann, 1998).

A continuación, se polimeriza la lactida por apertura de anillo que se puede realizar siguiendo un mecanismo de polimerización aniónica o catiónica, en un medio disolvente y,

debido a su alta reactividad, es susceptible de racemización, transesterificación y a la presencia de impurezas. En la práctica es preferible realizar polimerizaciones de fusión en masa en las que se utilizan niveles bajos de catalizadores no tóxicos (Garlotta, 2001).

3.2.3 Transformación del Polímero en Fibra

El proceso de fabricación y los equipos utilizados para la fabricación de fibras y filamentos de PLA son similares a los utilizados para el PET. El proceso de producción habitual incluye hilatura, estirado, tratamientos térmicos (relajación térmica), y las operaciones finales textiles (ennoblecimiento) que van en función de las demandas comerciales. Este es un proceso casi sin residuos, ya que todos los residuos formados pueden ser reciclados y reintroducidos en forma de granza (Perepelkin, 2002). En la Tabla 1 se comparan ambos procesos, desde la materia prima hasta su degradación.

Tabla 1. Comparativa del Proceso de Producción de Fibras de Polilactida y Poli(etilentereftalato) (Modificado de Perepelkin, 2002)

		Fibras de Polilactida	Fibras de Poliéster
Materia Prima (Granza)		Recurso renovable	Recurso NO renovable derivado del petróleo
Producción	Polímero	Temperatura de 200-220°C	Temperatura de 280-300°C
	Fibras	Hilatura por fusión a 220-230°C con posterior estirado y tratamiento térmico	Hilatura por fusión a 280-290°C con posterior estirado y tratamiento térmico
	Textil	Procesos usuales	Procesos usuales
Reciclado del Polímero y Residuos de Fibra		Posibilidad de reciclar totalmente	Posibilidad de reciclar totalmente
Biodegradación del Polímero y Fibra		Total	No se degrada

En la hilatura por fusión (Gacén, 1991a) la polilactida en forma de granza se alimenta a la extrusora mediante un tornillo transportador y funde al entrar en contacto con la parrilla de fusión, pasando a un depósito situado debajo de ella. Para reducir al mínimo la reticulación⁸ en la parrilla y el tiempo de residencia del fundido, se hace uso de un dispositivo que controla su nivel manteniéndolo por debajo de la rejilla, con lo que se evita la formación de costras en el polímero. Para evitar que el polímero se degrade, se mantiene en una atmósfera inerte a presión superior a la atmosférica facilitando que el fundido llegue a las bombas de medida. Dependiendo de la viscosidad, se alimenta ayudado por una bomba o un tornillo sin fin. A continuación, el fundido pasa a las bombas de engranaje dosificadoras y a un equipo de filtración formado por una serie de tamices metálicos finos, o de capas de arena u otros materiales refractarios, de finura creciente. Finalmente el polímero pasa a través de la hilera después de atravesar un sistema de distribución diseñado de manera que permita obtener un mezclado máximo y una estanqueidad mínima. El tamaño y distribución de los agujeros de las hileras deben garantizar la regularidad del flujo y el enfriamiento uniforme de los filamentos. El chorro de polímero solidifica rápidamente en contacto con la atmosfera, y los filamentos convergen mediante una guía hacia la zona de acabado de hilatura, donde son enrollados.

Dependiendo de la velocidad del proceso de hilatura se obtienen hilos con diferentes grados de orientación, a mayor velocidad, mayor orientación. Dando lugar a diferentes tipos de hilados:

- LOY (*Low Oriented Yarn*), poco orientados, necesitan procesos de estirado post-hilatura.
- MOY (*Medium Oriented Yarn*), medianamente orientados.
- POY (*Partially Oriented Yarn*), parcialmente orientados.
- HOY (*Highly Oriented Yarn*), altamente orientados.
- FOY (*Fully Oriented Yarn*), totalmente orientados.

⁸ La reticulación es una reacción química que implica la formación de una red tridimensional formada por la unión de las diferentes cadenas poliméricas, en consecuencia, las moléculas adquieren mayor rigidez, ya que los movimientos de relajación se encuentran impedidos.

3.2.3.1 Estructura global de la fibra. Modelo trifásico

La mayor parte de los autores concuerdan actualmente en que las fibras hiladas por fusión y después estiradas están conformadas por al menos tres espacios diferentes: las regiones amorfas y cristalinas de la microfibrilla y la materia interfibrilar (Figura 11).

Las microfibrillas se presentan como entidades o elementos estructurales bien definidos cuya anchura se suele situar entre 60 y 200 Å, estas consisten en una secuencia de regiones amorfas (cadena extendida) y cristalinas (cadenas plegadas), cuyas dimensiones a lo largo del eje de la fibra son lo suficientemente regulares como para poderlas considerar como una microred, con características que pueden ser estudiadas por difusión de rayos X de ángulo pequeño.

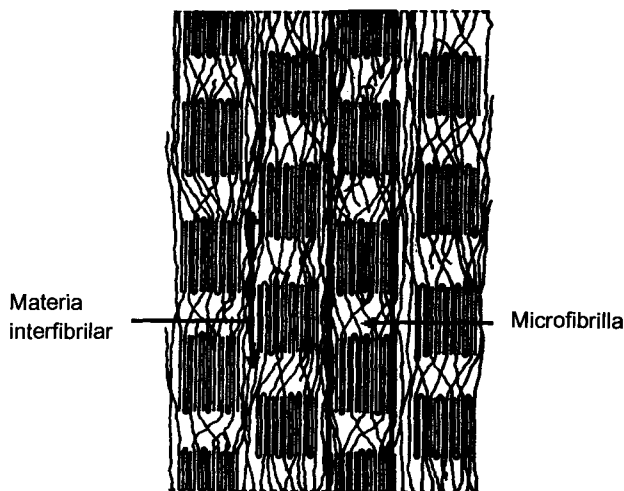


Figura 11. Modelo Estructural Trifásico

(Vidal Rubio, 2010)

Peterlin fue el primero en estudiar la materia interfibrilar, opinando que al menos una parte del espacio interfibrilar está ocupado por moléculas o segmentos moleculares

altamente extendidos. A los cuales se les atribuyó el fenómeno encogimiento de las fibras resultante de calentarlas a temperaturas inferiores a la de fusión (Glenz y Peterlin, 1970).

A juicio de Prevorsek, otro aspecto importante es la proporción entre las 2 regiones de las microfibrillas, siendo de tal importancia que, en las fibras de poliéster y poliamida que las dimensiones de los cristalitas desempeñan un papel importante en el módulo de la fibra. Prevorsek también señaló que las regiones interfibrilares de cadena extendida son los elementos más resistentes de la estructura de las fibras y que, lógicamente, influyen mucho en su resistencia. En su opinión, el aumento de resistencia que se produce en el estirado post-hilatura puede ser atribuido a un aumento en la fracción de volumen de las moléculas de cadena extendida, como resultado del desplazamiento relativo de las microfibrillas. En el estirado post-hilatura, las moléculas de la superficie de las microfibrillas son separadas por cizallamiento y estiradas, pasando a aumentar el contenido de materia intermicrofibrilar (Prevorsek y col., 1973; Prevorsek y col., 1974).

Según este modelo, la principal misión de la microfibrilla sería la de aportar estabilidad dimensional a altas temperaturas, más que a contribuir significativamente a la resistencia de la fibra. Debe tenerse en cuenta que la temperatura de fusión de las microfibrillas es muy superior a la de reblandecimiento de las regiones interfibrilares de cadenas extendidas, cuya densidad se sitúa entre la de las regiones cristalinas y de las amorfas de las microfibrillas (Prevorsek y col., 1973; Prevorsek y col., 1974).

Cícero y col. (2002), han estudiado las fibras de polilactida producidas mediante hilatura por fusión y estirado post-hilatura, y han propuesto un modelo supramolecular para la morfología de las fibras de polilactida que supone una piel altamente orientada con un núcleo compuesto por microfibrillas (Figura 12).

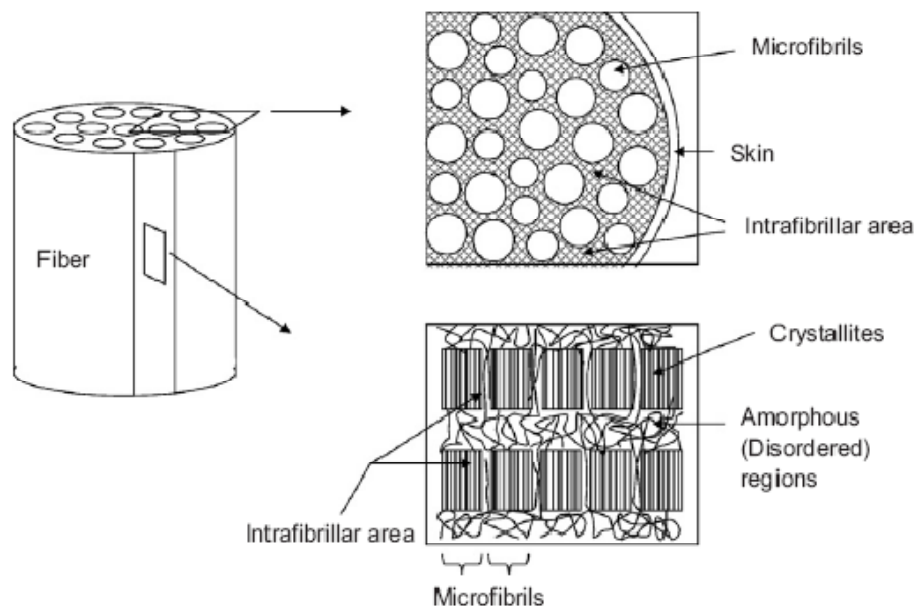


Figura 12. Modelo Supramolecular

(Cícero, 2002)

3.2.3.2 **Cristalinidad y Orientación**

La mayor parte de los compuestos químicos de bajo peso molecular pueden prepararse en un estado de orden tridimensional prácticamente perfecto. Sin embargo, cuando los polímeros cristalizan, el producto final consiste generalmente en regiones de alto orden (cristalitos), regiones de bajo orden (regiones amorfas) y regiones de orden intermedio (Denton y Daniels, 2002). Desde que se conoce que los polímeros contienen zonas cristalinas y zonas amorfas no cristalinas, se hace referencia a ellos como polímeros semicristalinos (Gacén, 2004).

Se entiende por **cristalinidad** a la fracción de material cristalino de un polímero. En las regiones cristalinas los átomos se disponen de forma repetida y regular en tres dimensiones. La cristalinidad ejerce una gran influencia en las propiedades mecánicas de los materiales, ya que los cristales son más rígidos, que las zonas amorfas. Éstos pueden

tener diferentes modos de crecimiento, dando lugar a diferentes formas que al agruparse entre ellas forman estructuras de diferentes características (Gacén, 2004).

La **orientación** es, al igual que la cristalinidad, un parámetro muy importante de la estructura global de la fibra. Los polímeros semicristalinos pueden estar orientados, lo cual significa que sus cadenas tienden a disponerse según una dirección preferente. Las fibras sintéticas que carecen de orientación molecular poseen muy poca resistencia a la deformación de modo que permite estirarlas hasta varias veces su longitud original. De tal manera que, las fibras no orientadas no son adecuadas para la gran mayoría de sus aplicaciones técnicas ni textiles (Gacén, 2004).

En las fibras químicas la orientación suele ser paralela al eje de la fibra como consecuencia de la extrusión y un estirado posterior, mientras que en las fibras naturales la dirección predominante viene determinada por su crecimiento. El hecho de que un polímero esté orientado o no, depende en gran medida del tipo de enlaces presentes en la estructura. Los enlaces que articulan los átomos de la cadena del polímero son covalentes y por tanto fuertes, mientras que los enlaces intercatenares son secundarios. Por ello, la orientación, al igual que la cristalinidad, tiene una gran influencia en las propiedades mecánicas de los polímeros (Gacén, 2004).

3.2.3.3 *Propiedades de la fibra de polilactida*

La fibra de PLA tiene características similares a las de otras fibras termoplásticas, sus propiedades mecánicas son similares a las del PET y debido a su baja temperatura de transición vítrea y de fusión, es posible compararlo con el PP, sin embargo, es la única fibra hilada por fusión que proviene de recursos naturales renovables (Farrington y col., 2005).

La combinación de propiedades del PLA brinda la oportunidad de crear una gama de tejidos con atractivo estético, colocándolo como un polímero con gran potencial

comercial. A continuación, se enumeran las características de la polilactida que son significativas para su posicionamiento y progreso en el sector textil (Farrington y col., 2005).

3.2.3.4 *Propiedades Geométricas*

Longitud

Las fibras se presentan en el mercado en forma de filamento, de fibra discontinua, o de cable de filamentos continuos. Los filamentos son fibras continuas y largas, de longitud indefinida, puede tratarse de monofilamentos o de multifilamentos, estos corresponden a una agrupación de filamentos que forman un hilo. Los filamentos pueden presentarse, dentro de un multifilamento, paralelos o texturados (Gacén, 1991b).

Una de las características de la polilactida es que puede producirse como multifilamento y como fibra discontinua. Ésta última confiere a los tejidos un tacto “natural” dando una comodidad similar a la del algodón, mientras que el multifilamento confiere un tacto fresco y suave con gran caída y elasticidad (Farrington y col., 2005).

Finura

La finura de las fibras químicas se expresa en función de su masa lineal, que se conoce como título, el cual se expresa universalmente en tex (peso en gramos de 1000 m de hilo), este depende no sólo del grosor de la fibra sino de su densidad, la cual obedece a la estructura química y al agrupamiento más o menos apretado de las cadenas moleculares (Gacén, 1991b).

Estos parámetros influyen notablemente en la estética de un artículo a través de diferentes comportamientos y sensación al tacto. Las fibras gruesas son rígidas, ásperas dan cuerpo y comunican firmeza, mientras que las finas comunican suavidad, flexibilidad y buen cayente a los artículos textiles. Asimismo la finura de una fibra influye en aspectos tecnológicos como el comportamiento en el proceso de hilatura, rigidez a la torsión y facilidad de absorción de colorantes (Gacén, 1991b).

Rizado

Se conoce como rizado a las ondas o dobleces que se presentan a lo largo de la longitud de la fibra. Es un parámetro que influye en la voluminosidad de los hilos y en el tacto de los tejidos, aumenta la cohesión, la resiliencia (elasticidad de volumen), la resistencia a la abrasión, la elasticidad y la conservación del calor. Aumenta la absorbencia y el confort al contacto con la piel, pero reduce el brillo (Gacén, 1991b).

En el caso del PLA se pueden lograr un buen rizado y buenos niveles de retención del mismo, a través del procesado. Esto se refleja en una buena retención de forma y resistencia a las arrugas (Farrington y col., 2005).

Sección Transversal

La forma de la sección transversal de las fibras químicas depende de la hilera y del método y condiciones de la hilatura. Influye en el brillo, el volumen, el cuerpo, el tacto, el poder cubriente, la rigidez a la torsión y a la flexión de fibras, de hilos y tejidos. También es de gran importancia la forma y características de las superficies laterales o de la periferia de la fibra. Ello se manifiesta en el tacto y la

textura de los tejidos y en su mayor o menor facilidad para alojar la suciedad, su comportamiento a la reflexión de la luz (Gacén, 1991b).

En el caso de la polilactida, la sección transversal suele ser circular, aunque se pueden fabricar filamentos trilobales y de otras formas recurriendo a hileras con orificios de formas especiales que confieren características antimancha. Asimismo el PLA tiene una superficie lisa, confiriéndole un índice de refracción de 1.35 – 1.45 (menor que el PET de 1.54) (Farrington y col., 2005).

3.2.3.5 *Propiedades mecánicas (comportamiento a la tracción)*

El comportamiento de una fibra a la tracción puede resumirse en un diagrama o curva carga/alargamiento. En este diagrama, el alargamiento (deformación de la fibra) es representado en función de la carga (fuerza) ejercida sobre la fibra (Gacén, 1991b)

De esta manera cuando la carga aplicada a una fibra es mayor de la necesaria para producir una extensión de pocas unidades porcentuales, sobrepasando lo que se conoce como modulo inicial, la deformación que experimenta es mayor que la que correspondería a un comportamiento elástico (punto de fluencia), el resultado es un alargamiento adicional que se traduce en una deformación más menos permanente. A medida que se aumenta la tensión, la fibra continúa deformándose (módulo post – fluencia) hasta que eventualmente se rompe (punto de rotura) (Gacén, 1991b).

El comportamiento carga/alargamiento de una fibra es de gran importancia ya que determina en gran medida el comportamiento de la fibra durante su procesado (Gacén, 1991b). Asimismo, también es posible utilizarlo como método de caracterización de la biodegradación, monitoreando la variación de los puntos de rotura en las diferentes etapas de deterioro.

En la Figura 13 se muestra la curva carga/alargamiento de las fibras de polilactida en comparación con otras fibras textiles. Se observa que la fibra de polilactida es muy diferente al poliéster que posee alta tenacidad, asemejándose más a la lana, ya que ambas tienen un elevado alargamiento a la rotura y una relativa baja tenacidad (Farrington y col., 2005).

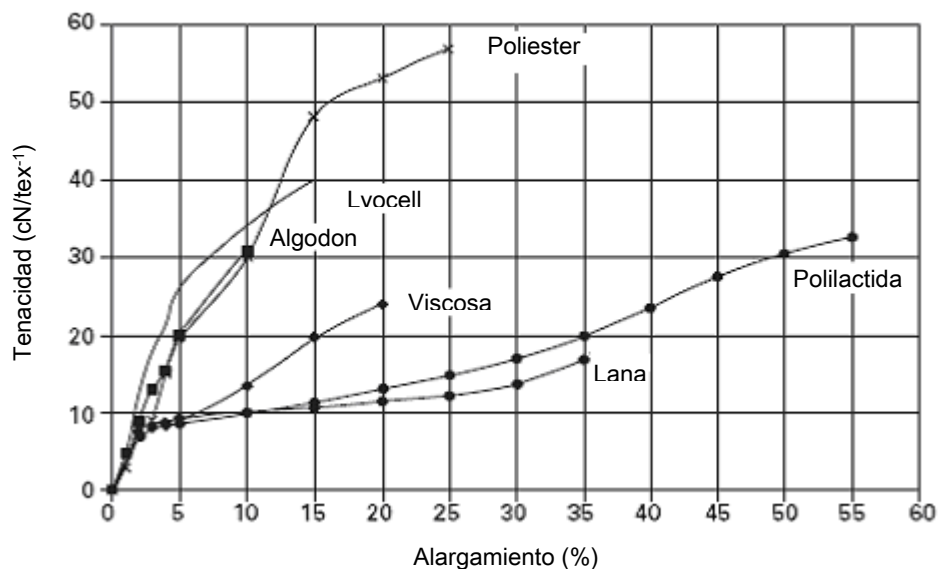


Figura 13. Curva Carga/Alargamiento de la Polilactida y Otras Fibras Comunes
(Modificado de Farrington y col., 2005)

A pesar de que el módulo inicial (en 2% alargamiento) del PLA es muy similar a otras fibras textiles, el comportamiento a partir del límite de fluencia es muy diferente, ya que las fibras se estiran muy fácilmente a partir de este punto. No obstante, debido al gran alargamiento de la polilactida, el trabajo de rotura es relativamente elevado, confiriendo a las fibras y tejidos un comportamiento aceptable, en usos comerciales.

En último lugar, la tenacidad de rotura de las fibras de polilactida es (32 a 36 cN/tex⁻¹) superior a la de las fibras naturales, aunque puede variar dependiendo del grado

de estirado que se le aplique a la fibra. Se considera que cambios en la humedad a temperatura ambiente no le afectan, sin embargo, cuando se incrementa la temperatura, la tenacidad se reduce rápidamente y aumenta la elongación de la fibra, una característica común de las fibras sintéticas (Farrington y col., 2005).

3.2.3.6 *Propiedades térmicas*

A lo largo del procesado textil se presentan numerosas situaciones en las que los productos textiles están sometidos a la acción del calor, es por ello que es imprescindible conocer el comportamiento del sustrato en sus diferentes fases. La temperatura de fusión y la de transición vítrea (T_g) son los parámetros térmicos más importantes de las fibras y sus polímeros componentes, ya que a temperatura de fusión se produce un derrumbamiento completo de la arquitectura de la fibra, mientras que a la de transición vítrea se produce un ablandamiento de las regiones de la fibra, haciéndola moldeable. De esta manera la mayoría de los procesos textiles son diseñados con base a estos dos parámetros (Gacén, 1991b).

La polilactida es un polímero rígido a temperatura ambiente. Su temperatura de transición vítrea (T_g) está comprendida entre 55 y 65°C. En PLA con configuración isomérica L- o D, la temperatura de fusión (T_m) se encuentra entre 160 y 180°C (Farrington y col., 2005).

Si se comparan los termogramas obtenidos por DSC (calorimetría diferencial de barrido⁹) de la polilactida y del poliéster (Figura 14), puede observarse que la polilactida presenta un pico endotérmico a $T_m = 166^\circ\text{C}$ aproximadamente, mientras que para el poliéster aparece en $T_m = 254^\circ\text{C}$. Este bajo punto de fusión del PLA restringe el proceso de algunas de sus aplicaciones. Sin embargo, dichas propiedades pueden modificarse ajustando la proporción y distribución de los isómeros L (-) o D (-) en la cadena del

⁹ *Differential scanning calorimetry* (DSC).

polímero, y pueden obtenerse puntos de fusión bajos de 130°C o altos de 220°C, actualmente se encuentran disponibles en el mercado hilos con temperaturas de fusión de 170°C. (Farrington y col., 2005).

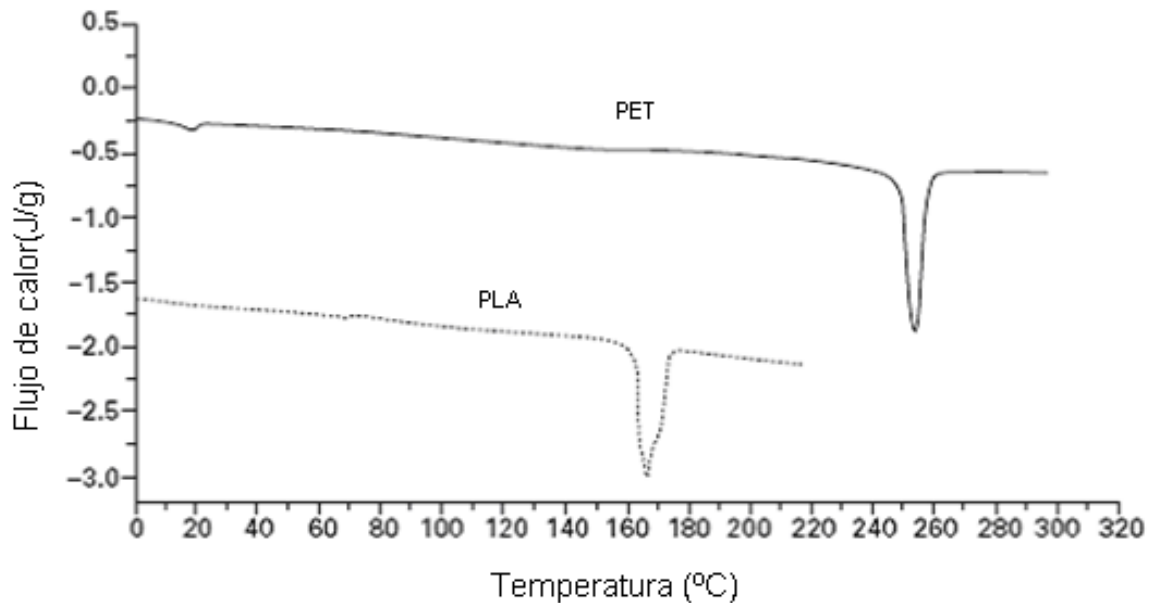


Figura 14. Calorimetría Diferencial de Barrido de PET y PLA
(Farrington y col., 2005).

3.2.4 Procesado

Dentro del procesado de la polilactida se estudian los diferentes tratamientos a los que se someten los filamentos enrollados obtenidos de la extrusión: estirado, texturado y termofijado.

3.2.4.1 *Estirado y Estabilización Térmica Hilados*

Los multifilamentos arrollados mediante técnicas de hilatura como LOY, MOY y POY deben someterse a un tratamiento de estirado debido a la insuficiente orientación que presentan. Se realiza un estirado mecánico que resulta de alimentar el grupo de filamentos entre pares de rodillos que giran a diferentes velocidades periféricas. La relación de velocidades entre los cilindros alimentadores y los extractores determina la relación de estirado (RE). Dicha relación condicionará la elongación, la tenacidad, modulo inicial, recuperación y resistencia del hilado final. Para que el estirado sea uniforme debe realizarse a temperatura superior a la transición vítrea del polímero (Vidal Rubio, 2010).

Posteriormente, o en el mismo momento, es necesario realizar una estabilización del multifilamento para relajar las tensiones generadas por el estirado. La estabilización térmica se realiza a temperaturas apropiadas para cada polímero, (en el caso del PLA no se deben sobrepasar los 130°C), y con breves tiempos de exposición (inferiores a 1 s) (Vidal Rubio, 2010).

3.2.4.2 *Texturado*

El objetivo de un texturado (Gacén, 1991a) es producir variaciones en las propiedades originales de los hilados tales como: volumen, elasticidad, nervio, aislamiento térmico, opacidad y tacto, entre otras, a través de una deformación mecánica de los filamentos individuales, combinada casi siempre con un tratamiento de fijado térmico. Este proceso se aplica a las fibras sintéticas para comunicarles propiedades que asemejen a las fibras naturales como la lana y el algodón.

Los hilos se texturan entremezclando los filamentos individuales dispuestos paralelamente, mediante técnicas y procedimientos en los que intervienen la torsión, la temperatura, el aire comprimido, la compresión, el paso sobre una lámina o tricotado.

Los principales tipos de hilos texturados se pueden clasificar en: (Gacén, 1991a)

- **Hilo de falsa torsión (FT)**, obtenido por el procedimiento de falsa torsión y caracterizado por una elevada elasticidad y/o voluminosidad por rizado.
- **Hilo de falsa torsión fijada (FTF)**, hilo obtenido por el procedimiento de falsa torsión seguido de una fijación térmica, en un estado de tensión intermedio entre la relajación total y el desrizado total. Estos hilos están caracterizados por una reducida elasticidad.
- **Hilo torque**, que posee vivacidad obtenida por torsión.
- **Hilo tricotado-destricotado**, en el que el rizado se obtiene procediendo sucesivamente a un tricotado, a un fijado térmico y, finalmente, al destricotado.
- **Hilo texturado por fluido o chorro** (aire, gas, vapor), obtenido mediante un procedimiento en el cual los filamentos se rizan por una sobrealimentación del hilo en una corriente turbulenta de fluido.
- **Hilo texturado por engranaje**, según un procedimiento en el cual el hilo se riza entre los dientes de un par de ruedas dentadas.
- **Hilo texturado por arista**, que se obtiene según un procedimiento en el cual el hilo pasa con tensión formando un ángulo agudo sobre una arista de pequeño radio de curvatura.
- **Hilo con filamentos de contracciones distintas**, constituido por grupos de filamentos con diferente encogimiento potencial.
- **Hilo bicomponente**, cuyos filamentos están constituidos por dos componentes con potenciales de contracción distintos.

3.2.4.3 *Termofijado de Tejidos*

El proceso de termofijado (Gacén, 1991a) es aplicado a los tejidos para mejorar su estabilidad dimensional a la acción de tratamientos térmicos durante el proceso de fabricación, durante la confección de la prenda o bien durante su uso o entretenimiento.

La física del termofijado se basa en que la energía térmica aplicada produce la relajación de las tensiones internas de las fibras impartidas por tratamientos anteriores (estirado), protegiendo al tejido de deformaciones posteriores. Esto se produce debido a una reorganización estructural mediante fusiones y recristalizaciones, los cristales pequeños e imperfectos que funden a menor temperatura se recristalizan formando nuevos cristales más grandes y estables (Hearle y Miles, 1971).

La intensidad y efectos del termofijado dependen de la temperatura y del tiempo del tratamiento, así como la tensión aplicada, por ello este proceso termomecánico se la aplica a temperaturas similares a las de estabilización térmica de la fibra pero con tiempo de exposición mayor (30 a 100 s) (Gacén, 1991a). Según Cargill Dow, el termofijado de la polilactida se realiza de 120 a 125°C durante 30 a 45 s, (Nature Works, 2005).

Las condiciones de termofijado son un factor importante para garantizar la calidad del producto final. Temperaturas muy bajas pueden dar lugar a artículos de poca estabilidad, con tendencia a arrugarse y tinturas no uniformes. Por el contrario, temperaturas demasiado elevadas amarillean con facilidad, dan tactos ásperos y también problemas de tintura (Gacén, 1991a).

Para que el termofijado sea efectivo, el sustrato textil ha de alcanzar la temperatura requerida de forma uniforme en toda su longitud, amplitud y espesor. No existe una regla matemática para determinar el tiempo óptimo de termofijado, ya que la accesibilidad del calor puede variar de un tejido a otro según la estructura del hilado, la textura del tejido, su espesor y su densidad. El rame es el equipo que generalmente se utiliza en la operación de termofijado, este equipo dispone de un sistema sencillo para el control de la temperatura, la anchura y la velocidad (Gacén, 1991a).

3.2.5 Tintura

La absorción de materias colorantes es interés es de gran interés para la comercialización de una fibra. Las características tintóreas de una fibra se pueden resumir en: su capacidad de tintura (familia de colorantes con las que se pueden teñir) y la velocidad e intensidad de la sorción del colorante contenido en el baño de tintura (Gacén, 1991b).

Para que una fibra sea considerada comercialmente viable es muy importante que pueda ser teñida con al menos una de las familias comerciales de colorantes. El conjunto fibra/colorante debe poseer una intensidad de color aceptable y ha de ser capaz de resistir la exposición a la luz, a la limpieza en seco, al lavado, al sudor al frote y a otros agentes degradantes (Gacén, 1991b).

La tintabilidad de la fibra depende de los grupos funcionales en la fibra capaces de reaccionar con los colorantes, por su parte la velocidad de tintura depende de la arquitectura de la fibra y de la capacidad del colorante para difundirse en su interior. A este respecto deben ser tenidos en cuenta tanto el grado de apertura de las regiones amorfas como la voluminosidad de las moléculas de los colorantes (Gacén, 1991b).

Antes de que apareciesen las fibras químicas, la tintura de artículos se basaba en la formación de algún enlace químico entre las moléculas de la fibra y las del colorante, sin embargo las fibras de acetato de celulosa carecían de afinidad por los colorantes convencionales y plantearon problemas tintóreos serios. Su resolución fue posible gracias a los colorantes dispersos, denominados así porque en el baño de tintura se presentaban como dispersiones acuosas. La fibra de acetato se teñía porque el colorante era más soluble en ella que en el baño de tintura. Así pues, no era indispensable que se produjese una reacción química entre el colorante y la fibra. Hoy en día, el poliéster también se tiñe mediante colorantes dispersos, debido a sus características intrínsecas (Gacén, 1991b).

Al igual que las fibras de acetato de celulosa y el PET, la polilactida no puede ser teñida con colorantes convencionales debido a su estructura e hidrofobicidad, por lo que

se recomienda el uso de colorantes dispersos, que tienen un tamaño de partícula muy pequeño que, en las condiciones adecuadas, logran penetrar en la estructura de la fibra y teñirla de manera uniforme. (Suesat y Suwanruji, 2011).

Otra de las características importantes del PLA para el proceso tintóreo es su índice de refracción, que es ligeramente menor que el del PET (1.35 – 1.45 y 1.40, respectivamente), esto se traduce en tonalidades más intensas con la misma concentración de colorante, y en sumatoria con sus propiedades térmicas (temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión), que permiten trabajar a temperaturas menores que el PET (110°C y 130°C, correspondientemente), se reflejan al final del proceso en un ahorro de materia prima (colorantes) y energía, haciéndolo más económico y sustentable. Así mismo el PLA, exhibe resistencias muy similares al PET en la exposición a la luz y al lavado, convirtiéndose en posible remplazo (Suesat y Suwanruji, 2011).

Finalmente es importante destacar que la polilactida puede sufrir diferentes procesos de degradación durante su tinción, ya sea por condiciones que sobrepasen la sensibilidad térmica del sustrato, o al realizarlo en un medio muy alcalino, derivando en una degradación por hidrólisis. Las condiciones óptimas para el teñido del PLA se encuentran a una temperatura de 110°C durante 30 min a pH 5 (Suesat y Suwanruji, 2011).

3.2.6 Degradación de la Polilactida

El respeto por el medio ambiente es el punto más importante para un desarrollo sostenible. Se deben preservar las reservas fósiles y reducir la contaminación en la Tierra. La fabricación de productos industriales debe consumir menos energía y las materias primas deben provenir, en lo posible, de recursos renovables y en particular de la agricultura y, sobre todo, de los residuos agrarios (Lucas y col., 2008).

Para minimizar el impacto que sobre el medioambiente puede producir el uso de polímeros, se hacen dos consideraciones:

- a) Los polímeros para el diseño de materiales de larga duración (materiales para la construcción, dispositivos náuticos y contenedores) deben combinarse y diseñarse de forma inalterable con recursos renovables, y deben tener muy baja biodegradación (Lucas y col., 2008).

- b) La innovación tecnológica para la producción de polímeros de corta duración (embalajes, p.ej.) debe, en cambio, encaminarse a una rápida biodegradación. Algunos de estos polímeros son termoplásticos, como el ácido poliláctico, otros son de origen vegetales, como la celulosa o el almidón (Lucas y col., 2008).

Esta dicotomía entre polímeros de larga durabilidad y polímeros biodegradables no es obvia. Durante los últimos años, se han realizado estudios innovadores para combinar ambos enfoques, el resultado es la producción de materiales poliméricos de vida controlada más extensa. Dichos materiales deben ser resistentes durante su uso y deben tener propiedades biodegradables al final de su vida útil.

Los estudios sobre los poliésteres alifáticos, y más concretamente del PLA, han ido intensificándose debido a sus propiedades de hidrolización en el cuerpo humano y a su biodegradabilidad en el medio natural (Hartmann, 1998).

Cualquier cambio físico o químico que se produzca en un polímero es consecuencia de factores externos (Tsuji y Nishimura, 2006), como la luz, el calor, la humedad, las condiciones químicas o la acción biológica (Lucas y col., 2008). Los procesos que inducen cambios en las propiedades de los polímeros mediante reacciones químicas, físicas o

biológicas que causan la escisión de los enlaces y las consecuentes transformaciones químicas, han sido clasificados como la degradación de polímero (Shah y col., 2008).

La Tabla 2 resume las diferentes vías de degradación de los polímeros y los agentes que las producen

Tabla 2. Tipos de Degradación de los Polímeros

(Modificado de Vidal Rubio, 2010)

Degradación		Agente
1. Mecánica		Compresión, tensión y fuerzas de cizallamiento
2. Fotodegradación		Luz
3. Térmica		Temperatura
4. Biodegradación		Microorganismos, bacterias y hongos
5. Degradación Química	a) Hidrólisis	Agua
	b) Oxidación	Oxígeno
	c) Enzimática	Enzimas

Los materiales poliméricos que están expuestos a condiciones ambientales externas, como clima, envejecimiento o entierro, pueden sufrir transformaciones más o menos importantes, ya sean de tipo mecánico, en consecuencia de su exposición a la luz o temperatura, y químicas (Lucas y col., 2008). Dicha exposición varía la capacidad de los materiales poliméricos a ser biodegradados. En la mayoría de los casos, los parámetros abióticos contribuyen a debilitar la estructura polimérica, y de esta manera favorecen alteraciones no deseadas (Helbling y col, 2006; Ipekoglu y col., 2007). Sin embargo, en algunas ocasiones, estos parámetros abióticos son útiles, ya sea como un factor de sinergia, o para iniciar el proceso de biodegradación (Jakubowicz y col., 2006). Es por ello

que es necesario estudiar la participación de las condiciones abióticas para una mejor estimación de la durabilidad de los materiales poliméricos (Lucas y col., 2008).

En los siguientes apartados se desarrolla cada uno de los diferentes procesos de degradación, especificando los procesos que tienen lugar en la degradación de la polilactida.

3.2.6.1 *Degradación mecánica*

La degradación mecánica puede llevarse a cabo por compresión, tensión y/o fuerzas de cizallamiento. Las causas de estas fuerzas son numerosas, por ejemplo, fuerzas producidas durante la confección o instalación de los materiales, el envejecimiento producido por fuerzas ejercidas por acción del aire o turbulencias de agua. Así, dentro de las diferentes aplicaciones y productos finales del PLA se pueden distinguir diferentes tipos y niveles de degradación mecánica en condiciones de campo (Briassoulis 2004, 2006, 2007).

Con frecuencia, los daños no son visibles inmediatamente a nivel macroscópico (Duval, 2004) pero a nivel molecular la degradación puede haber comenzado. Es decir, que a pesar de que los factores mecánicos no son determinantes durante el proceso de biodegradación, los daños mecánicos pueden activarlo o acelerarlo (Briassoulis, 2005). Una prueba sencilla para investigar los cambios mecánicos durante la degradación son ensayos de tracción (fuerza y elongación de ruptura).

3.2.6.2 *Fotodegradación*

Existe gran cantidad de materiales que son fotosensibles, en algunos casos la energía transportada por los fotones puede crear estados inestables en las moléculas. Esta permutación de energía se puede lograr mediante fotoionización, luminiscencia,

fluorescencia o radiación térmica (Lucas y col., 2008). En ocasiones, involuntariamente, la resistencia del material puede verse afectada por las impurezas presentes en los productos manufacturados, en otras, las estructuras moleculares fotosensibles se añaden intencionadamente (por simple adición o copolimerización) en el marco del polímero para inducir una degradación de la macromoléculas mediante la luz (Kouny y col., 2006; Wiles y Scott, 2006).

En la degradación abiótica, la acción de la radiación de luz es uno de los parámetros más importantes, siendo la **foto degradación** la más eficiente (Conn y col., 1995; Lucas y col., 2008)

Durante el proceso de fotodegradación los materiales se degradan por la acción de los rayos UV de la radiación solar, de tal manera, que pierden resistencia hasta que se fragmentan en partículas diminutas.

Todos los plásticos de uso comercial en envasado son fotodegradables por la naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz ultravioleta procedente de la luz solar es mayor que la energía de unión de los enlaces moleculares, y por lo tanto se rompen las cadenas moleculares reduciendo su peso molecular y propiedades mecánicas. Un ejemplo práctico es una película de polietileno común con un espesor medio que se degrada completamente (se desintegra) al estar sometida continuamente a la luz solar durante los meses de máxima radiación, primavera, verano y otoño. Cabe señalar que desde la década del setenta existen patentes de aditivos que aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el período de degradación a sólo semanas (Plastivida, 2007).

Se utilizan diferentes experimentos para probar los efectos de la exposición de los polímeros a los rayos solares. El menos costoso, más fácil de realizar y más cercano a las condiciones reales es una exposición al aire libre (Abd El-Rehim y col., 2004), pero también se pueden realizar por exposición UV en condiciones de laboratorio, a través un dispositivo llamado "suntest" es que consiste en la irradiación de materiales poliméricos

por una lámpara de xenón (Krzan y col., 2006). Complementariamente, se utilizan otras técnicas de análisis para evaluar la fotodegradación, como las modificaciones del color de la superficie del polímero, estimadas por el índice de amarillo.

Finalmente, dado que la radiación UV fragmenta el polímero, se obtiene el molecular peso de dichos fragmentos liberados mediante ensayos de cromatografía permeación en gel (GPC), mientras que el análisis espectroscópico por transformada de Fourier (FTIR), la fluorescencia, la resonancia magnética nuclear (RMN), y la espectrometría de masa (MS), se utilizan regularmente para revelar modificaciones químicas de la estructura del polímero (Lucas y col., 2008).

3.2.6.3 *Degradación térmica*

La degradación térmica de polímeros termoplásticos se produce a la temperatura de fusión cuando el polímero se transforma de sólido de líquido (159-178°C para la L-PLA en función de su peso molecular) (Ojumu y col., 2004).

Además, la temperatura puede influir en la organización de las estructuras macromoleculares. Polímeros biodegradables, como L-PLA, son polímeros semicristalinos, que poseen regiones amorfas y cristalinas (Wyart, 2007), que presentan cambios estructurales a la temperatura de transición vítrea ($T_g = 50^\circ\text{C}$ para la L-PLA), que modifican la movilidad y el volumen de las cadenas poliméricas. Así mismo, por encima de la T_g (estado plástico), la desorganización de las cadenas facilita la accesibilidad a degradaciones químicas y biológicas (Iovino y col., 2008), mientras que por debajo de la T_g (estado vítreo), puede producirse la formación de esferulitas, generándose grietas interesferulíticas y en consecuencia, fragilidad del polímero (El-Hadi y col., 2002). Es así que los termoplásticos industriales tienen diferentes comportamientos dependiendo de la naturaleza y el porcentaje de monómeros que contiene el material copolimérico final.

3.2.6.4 *Biodegradación*

Los microorganismos, como las bacterias y los hongos, están involucrados en la degradación de los plásticos tanto de los naturales como de los sintéticos (Gu y col., 2000). Este proceso de deterioro se produce activamente en diferentes medios de acuerdo con las propiedades específicas de cada polímero, ya que los microorganismos responsables de la degradación son diferentes para cada uno de ellos y necesitan de condiciones apropiadas de crecimiento en dicho medio (Lucas y col, 2008). En el caso de los polímeros, y en especial los plásticos, se consideran sustratos potenciales para microorganismos heterótrofos¹⁰ (Glass y Swift, 2000).

En resumen, la biodegradación está gobernada por diferentes factores que incluyen las características intrínsecas del polímero, el tipo de microorganismo, y las particularidades del polímero derivadas de los diferentes tratamientos a los que fue sometido, como su movilidad, tacticidad, cristalinidad, peso molecular, los grupos funcionales presentes en su estructura y aditivos añadidos (Artham y Doble, 2008; Shah y col., 2008).

Durante la degradación, el polímero se convierte primero en monómero y posteriormente se mineraliza, esto ocurre en dos fases:

En la primera, se produce una rotura no enzimática al azar de la cadena de grupos éster. Durante el primer ciclo de la degradación (2 semanas), la polilactida, vía hidrólisis, se transforma en ácido láctico (monómero) y en otros componentes solubles en agua. Este paso se puede acelerar a través de ácidos o bases y puede estar afectado por el nivel de humedad o la temperatura (Drumright y col., 2000) Finalmente, el polímero se vuelve quebradizo conduciendo a una reducción del peso molecular. Este proceso sigue una cinética de primer orden (Zhang y col., 1994).

En la segunda fase, la polilactida de bajo peso molecular se reduce hasta formar ácido láctico y oligómeros que pueden migrar fuera de la masa del polímero y ser

¹⁰ Microorganismos que se alimentan con sustancias orgánicas sintetizadas por otros organismos.

metabolizados por los microorganismos, produciendo CO₂, agua y biomasa de una variedad de microorganismos (Lucas y col., 2008).

Posteriormente, dado que el proceso de degradación fragmenta el polímero, el análisis de la variación del molecular peso de dichos fragmentos liberados se obtiene mediante ensayos de cromatografía permeación en gel (GPC).

3.2.6.5 *Degradación química*

La transformación química es otro parámetro muy importante en la degradación abiótica, y aunque los contaminantes atmosféricos y agroquímicos pueden interferir con polímeros cambiando las propiedades de las macromoléculas (Briassoulis, 2005), entre las sustancias químicas que provocan la degradación de los materiales, el más poderoso es el oxígeno. La forma atmosférica del oxígeno (O₂ u O₃) ataca los enlaces covalentes, dando lugar a una degradación oxidativa que depende en su mayoría de la estructura del polímero, de la presencia de enlaces no saturados y de cadenas ramificadas (Duval, 2004). Estas oxidaciones ir de la mano de la degradación de la luz produciendo radicales libres, pudiendo dar lugar a reacciones de reticulación y/o rompimientos de la cadena (Lucas y col., 2008).

La hidrólisis es otra manera de degradación química de los polímeros (Muller y col., 1998; Tsuji e Ikada, 2000; Yi y col., 2004). Para ser atacado por el H₂O, el polímero debe contener enlaces covalentes hidrolizables. La hidrólisis depende de parámetros como la concentración de agua, temperatura, pH y tiempo. El diseño de materiales de vida controlada necesita una elección de los monómeros específicos para obtener un copolímero con las características hidrofílicas requeridas (Le Digabel y Averous, 2006; Yew y col., 2006).

Finalmente, dado que en general las degradaciones oxidativas e hidrolíticas de estos materiales, son más fáciles de producirse en las zonas amorfas (Lucas y col., 2008),

es necesario organizar correctamente las zonas cristalinas para evitar o no, la difusión de O_2 y H_2O , controlando de esta manera la degradación química.

En cuanto a la degradación enzimática, debido a que las enzimas son moléculas grandes incapaces de difundirse en las regiones cristalinas, el proceso de degradación ocurren a través de un mecanismo de erosión de la superficie, en donde, las regiones amorfas se degradan más rápidamente que las regiones cristalinas. Este proceso puede producir poros y agrietamiento, que hacen accesibles a nuevas regiones del polímero a las enzimas (Tsiju e Ikada, 2000).

4. PROYECTO DE DISEÑO

4.1 CONCEPTO DE DISEÑO

El objetivo primordial de este trabajo fue exponer a través de un objeto textil, las características funcionales y formales del PLA que se han definido en extenso en los apartados anteriores, por lo que se planteó un concepto de diseño que abarcará 3 aspectos fundamentales del sustrato que se pudieran reflejar en las características estéticas y funcionales del objeto: biodegradabilidad, textura y tinción.

Frecuentemente cuando se plantea un proyecto de diseño, existe una discusión previa acerca de qué línea de trabajo se debe seguir, el primer axioma que entra en cuestión es “la forma sigue a la función” en donde todas las características estéticas del objeto están determinadas por la función y objetivos particulares que se quieren cumplir, en esta visión de diseño las cualidades ornamentales son mal vistas, ya que más que contribuir a la función del producto, pueden llegar a entorpecerla.

En el extremo contrario se encuentra el axioma “la función sigue a la forma”, en donde se reflexiona alrededor de que variantes de forma pueden cumplir un objetivo determinado, de manera que, a partir de cualquier forma se puede establecer una funcionalidad, aunque en algunos casos sea limitada o meramente ornamental. Sin embargo, en esta visión los diseñadores pueden plantear conceptos creativos para solucionar problemas en donde el usuario tiene la libertad de interactuar con el objeto y definir funciones secundarias, que tienden a crear lazos emocionales entre usuarios y objetos. En consecuencia, estos objetos suelen circunscribir no sólo un objetivo particular, la función, si no que solventan otros deseos del usuario como por ejemplo, la necesidad de anclaje a través de la personalización o empatía, todos ellos manifiestos en las características formales del objeto o el concepto mismo.



Figura 15. Silla Plia, Giancarlo Piretti (Web 4)

Como ejemplo de funcionalismo tenemos la silla Plia de Giancarlo Piretti (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) en donde se parte del objetivo de crear un asiento, este se resuelve con líneas limpias y una función de plegado que facilita el uso. En el caso opuesto la silla Pony de Eero Aarnio (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) reflexiona sobre las distintas formas de estar en posición sedente, llegando a un resultado lúdico, estético y funcional a través de una analogía.



Figura 16. Silla Pony, Eero Aarnio (Web 5)

Para este proyecto se trabajó con el segundo axioma “la función sigue a la forma”, ya que se reflexionó alrededor de con qué objeto podemos resaltar y difundir las cualidades del sustrato, empatándolo con el concepto de sustentabilidad. La cualidad que sin duda se ajusta a este requerimiento es la biodegradabilidad y el ciclo de vida del sustrato, por lo que se decidió realizar una analogía entre este proceso y la forma de uso del objeto.

De esta manera surgió la idea de utilizar el ciclo de fosilización como puente para transmitir los diferentes conceptos funcionales involucrados: ciclo de vida cerrado y biodegradación por compostaje. En donde a través de un juguete textil el niño tendrá la oportunidad de aprender a través de una interacción lúdica.

Se eligió utilizar dinosaurios para desarrollar el concepto de fosilización a través de un juguete, debido a su valor estético y lúdico, ya que los dinosaurios y especial el Tiranosaurio Rex (Rey de los reptiles) forman parte de un fenómeno cultural, “la dinomanía”, esta presencia en la cultura popular se genera mediante la interacción entre los resultados de la investigación paleontológica y su proyección en los medios de comunicación de masas, convirtiéndolos en discurso mitológico similar a los dioses griegos (Sanz, 2009).

Esto los convierte en un excelente medio para mezclar el aprendizaje (paleontología) y la parte lúdica (cultura popular) ya que además poseen versatilidad formal y su estética es de carácter atemporal.

La figura 17 ilustra el ciclo de vida propuesto para nuestro juguete, en donde:

1. Se parte del biopolímero, en este caso el PLA.
2. Se manufactura la aplicación textil (juguete), controlando la textura y tinción para cumplir las características estéticas del mismo-
3. Primera fase de juego con un tiempo de vida predeterminado, a través de la determinación del peso molecular inicial del sustrato gracias a la manipulación de las condiciones de texturado y teñido.

4. Una fase de aprendizaje en donde se realiza una “fossilización” a través de un proceso de biodegradación en un sistema de compostaje.
5. Segunda fase de juego, en donde el niño recupera el fósil del dinosaurio, y tiene un segundo ciclo de vida con un tiempo de vida indefinido.
6. Disposición final del objeto.

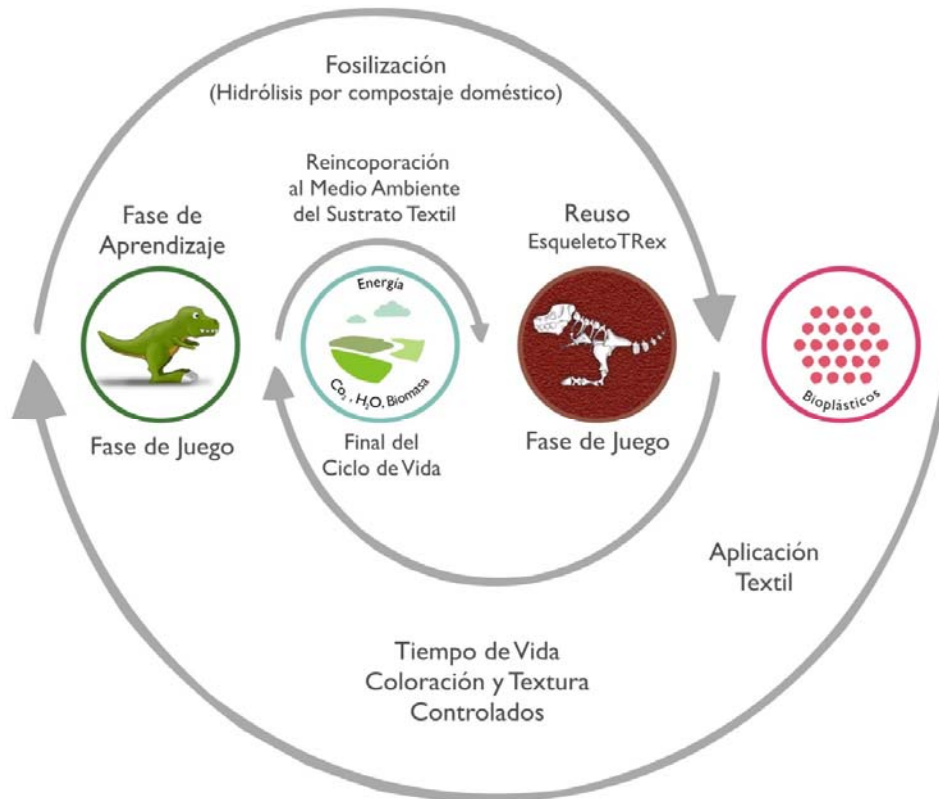


Figura 17. Ciclo de Vida del Objeto Textil
(Modificado y adaptado de Web 5)

La figura 18 ilustra las dimensiones generales del juguete y la propuesta de texturas a desarrollar mientras que la figura 19 nos muestra la estructura general del objeto. En el caso de la estructura el grosor de material será determinado de acuerdo a los resultados de los ensayos de las pruebas de biodegradación en compostaje, mientras que la propuesta de un esqueleto de madera responde a la necesidad de un material que colabore en la absorción de líquidos para acelerar el proceso de degradación.

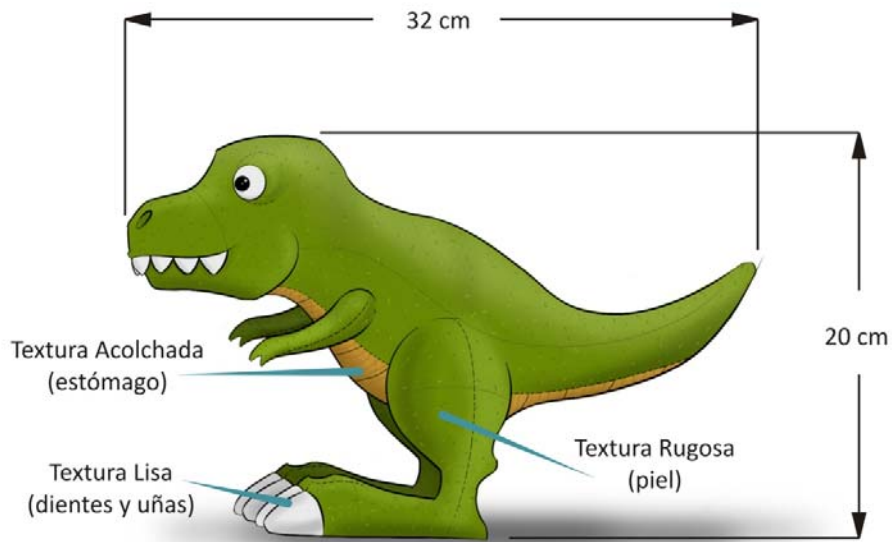


Figura 18. Dimensiones Generales del objeto Textil

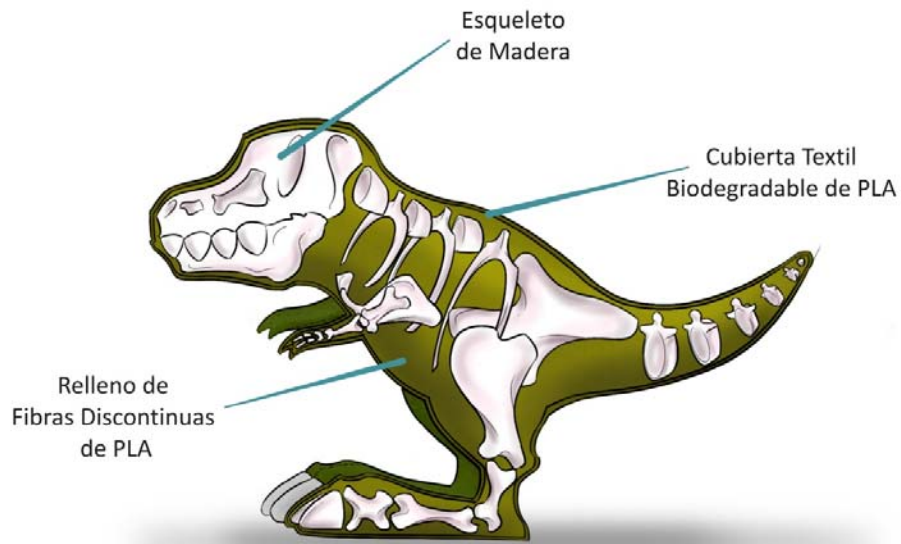
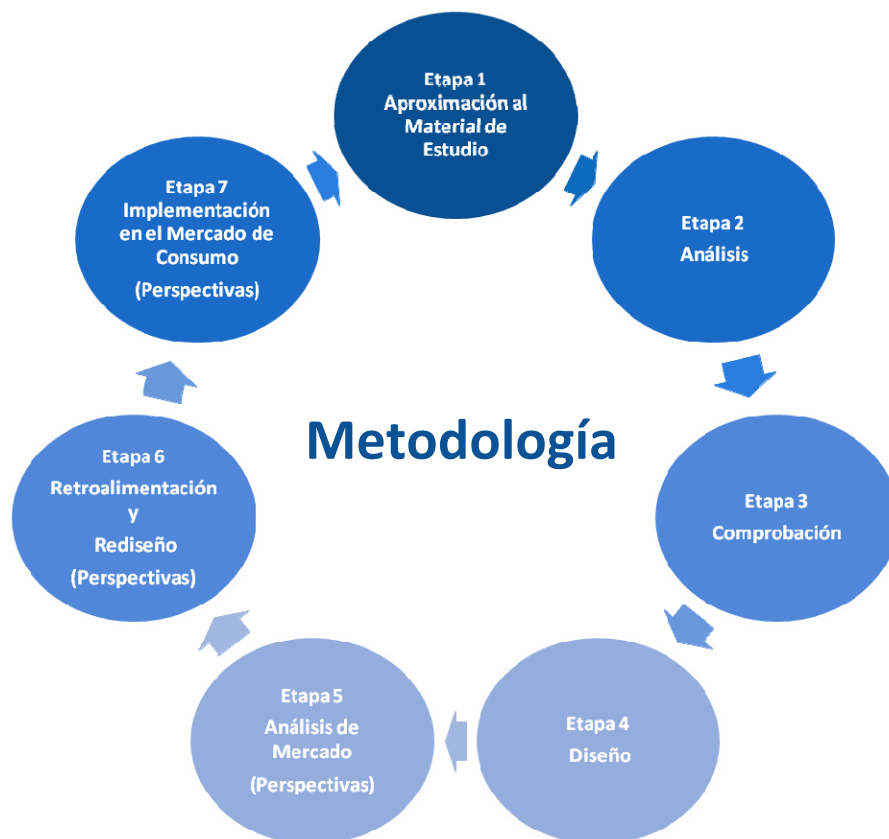


Figura 19. Estructura del objeto textil

5. METODOLOGÍA

La metodología propuesta para el desarrollo un proyecto de diseño se compone de las siguientes etapas:



Estas siete etapas tienen el objetivo de concretar el proceso de conceptualización, producción e introducción al mercado de cualquier objeto de diseño, logrando las perspectivas y metas planteadas. Sin embargo, por las limitantes de tiempo, se decidió que este proyecto de tesis sólo tendrá alcance hasta la etapa 4, quedando pendientes las 3 últimas etapas para un segundo proyecto.

Etapas 1.- Aproximación al Material de Estudio

- Estudio bibliográfico de las propiedades básicas de la polilactida.

Etapas 2.- Análisis

- Elección de las cualidades del PLA que se pueden potenciar y exhibir de manera clara en un objeto textil que permita transmitir conocimiento alrededor del concepto de sustentabilidad.

Etapas 3.- Comprobación

- *Biodegradación*: Pruebas de envejecimiento de acuerdo a la norma NM-T-547 EMA, ensayando PLA intemperizada y de reciente producción.
- *Desarrollo de Texturas* : Siguiendo la teoría descrita por Joaquín Gacén Guillén, el apartado de fibras termoencogibles del libro “fibras textiles, propiedades y descripción (curso básico)”
- *Desarrollo de Color*: Pruebas de teñido siguiendo el boletín técnico de tinción y acabado de tejidos de Nature Works.

Etapas 4.- Diseño

- Elección del objeto de diseño a partir del conocimiento generado del estudio y comprobación de las cualidades intrínsecas y modificaciones por tratamientos del PLA.
- Desarrollo del concepto de diseño con base a la analogía de fosilización comparada con el ciclo de vida del PLA.
- Diseño de un dinosaurio (Tiranosaurio Rex) textil biodegradable (Figura 20).
- Diseño y producción de modelo escala 1:1, comparación de dimensiones general y ergonomía del producto.

Etapas 5.- Análisis de Mercado

- Sondeo de aceptación del prototipo ante el mercado de consumo a través del desarrollo de un estudio de mercado.

Etapas 6.- Retroalimentación y Rediseño

- Rediseño de prototipo en base a las recomendaciones generadas a través del estudio de mercado.

Etapas 7.- Implementación en el Mercado de Consumo.

- Formulación de recomendaciones finales e incorporación al mercado.

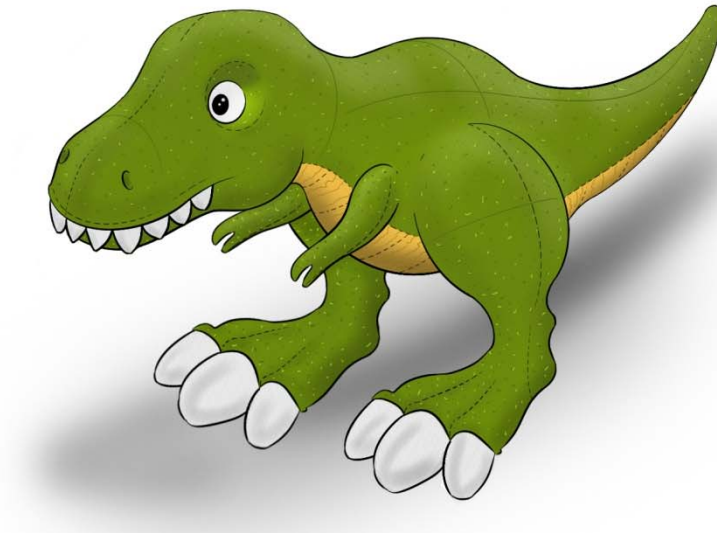


Figura 20. Tiranosaurio Rex Textil Biodegradable

6. MATERIALES Y MÉTODOS

6.1 MATERIALES

6.1.1 Polilactida

El sustrato de PLA sobre el que se basará esta tesis, ha sido suministrado por la empresa ANTEX, S.L. sus propiedades físicas y en fibra de interés para este proyecto se exponen en la Tabla 3. De acuerdo con los estándares de Nature Works.

Tabla 3. Características Típicas del Polímero de Polilactida

Modificado de (Nature Woks, 2005b)

Polímero de PLA 6201D	
Propiedades Físicas	
Temperatura de Fusión (°C)	160 – 170
Temperatura de Transición Vítreá (°C)	55 – 60
Propiedades en Fibra	
Tenacidad (g/d)*	2.5 – 5.0
Elongación (%)	10 – 70
Módulo (g/d)*	30 – 40
Encogimiento en Agua en Ebullición (%)	5 – 15
Encogimiento en Aire Caliente	5 – 15
*Gramos sobre deniers	

Se trabajó con este sustrato en condiciones de texturado distintas, en concreto, con tres multifilamentos POY¹¹ texturados por falsa torsión^{12,13}, en las condiciones indicadas en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones del Sustrato de PLA, Suministrado por ANTEX, S.L.

Sustrato	Temperatura de Texturizado (°C)	Relación de Estirado
A1	135	1:30
C2	165	1:40
D1	150	1:35

6.1.2 Colorantes

Con el objeto de conocer las características de coloración y brillo del PLA, se eligió una tricromía de colorantes orgánicos sintéticos dispersos comerciales de la familia Foron de la marca Clariant de uso específico para PET, debido a la similitud del proceso de teñido entre ambos materiales.

- ✓ Azul Forón S-BGL
- ✓ Rojo Forón E-2GL
- ✓ Amarillo Brillante Forón S-6GL

¹¹ POY (*Partially Oriented Yarn*), parcialmente orientados.

¹² Texturación por falsa torsión, procedimiento en el que un conjunto de filamentos recibe una fuerte torsión, se fija térmicamente, y se destuerce.

¹³ Hilo de falsa torsión (FT), caracterizado por una elevada elasticidad y/o voluminosidad por rizado.

6.2 MÉTODOS

6.2.1 Caracterización

6.2.1.1 *Finura de los Hilos: Título o Densidad Lineal*

Dado que las propiedades geométricas de las fibras pueden influir notablemente en la estética del producto, e intervenir en su comportamiento en los diferentes tratamientos a los que se puede someter el sustrato a lo largo del proceso de manufactura, es de vital importancia caracterizarlas. En este caso, se determinó el título del multifilamento, con el fin de obtener información previa en relación a su comportamiento durante la pruebas de texturizado y teñido.

Método Experimental

Se determina el título (dtex) del sustrato siguiendo la norma UNE-EN 13392:2001, estableciendo la relación entre el peso y la longitud.

Se acondiciona el sustrato durante 24 horas según la norma UNE-EN ISO 139:2005 en atmósfera normalizada de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $65\% \pm 4\%$, y siguiendo la norma para este ensayo, se preparan 5 madejas de 100 m en un equipo aspe (cada vuelta completa de aspe equivale a un metro de longitud), se procede a realizar la medición de peso en gramos, y se obtiene la media y se calcula el título mediante la ecuación correspondiente.

Expresión de Resultados

El cálculo del título viene expresado por la ecuación:

$$\text{Título Tex} = \left(\frac{P}{L} \right) 10$$

Donde:

L es la longitud de las madejas, en metros (100 m),

P es la media del peso de las madejas, en gramos.

La densidad lineal de los sustratos utilizados en esta tesis se determinó a partir de un trabajo anterior (Vidal Rubio, 2010) para el caso de los sustratos A1 y C2, siendo 22.18 tex para ambos, y en el caso del sustrato D1 se ha calculado siguiendo el método experimental descrito, resultando un título de 21.12 tex.

6.2.1.2 *Pruebas de biodegradación en Sistemas de Compostaje*

Como se puntualizó en el apartado de propiedades de la fibra de polilactida, una de las características que se observaron como positivas para el desarrollo de este proyecto, es la biodegradabilidad del tejido, por lo que se seleccionó un trabajo experimental en el que se contrastará dicha característica en un contexto lo más cercano posible a la realidad del objeto final.

Método experimental

Tomando como guía la norma NM-T-547 EMA, utilizada y validada en proyectos anteriores en el Instituto de Investigación Textil y Cooperación Industrial de Terrassa, INTEXTER, el tratamiento de degradación en tierra se realizó sometiendo los tejidos de polilactida a la acción directa de tierras biológicamente activas y en condiciones de

temperatura y humedad óptimas ($25\pm 1^{\circ}\text{C}$. y 98-100%) para el ataque de los microorganismos, durante un periodo de 12 semanas en una estufa (Mod. Incucell – LSIS-B2V/IC222). Se utilizó un sustrato vegetal fertilizado, compuesto por un 86.9% de materia orgánica, con un pH de 5.8; y un contenido de nitrógeno orgánico del 0.15%. La humedad máxima de este material fue de 64.7% con una retención máxima de agua del 296% y una conductividad eléctrica de 1440 MHM/M.

Así mismo, se estableció el uso de agua para el rociado de las muestras con una composición de bicarbonatos (152.3 mg/L), calcio (39.5 mg/L), magnesio (4.8 mg/L), sodio (11.5 mg/L), potasio (1.8 mg/L), sulfatos (19.1 mg/L) y flúor (0.227 mg/L).

Para la elaboración de este ensayo se emplearon 1 sustrato de PLA de ensayos anteriores (A1) y 1 sustrato nuevo (D1), ambos en las condiciones en los que los proporcionó la empresa ANTEX, S.L.

Se preparan las muestras y se entierran en 3 macetas de material poroso, en este caso de barro, empleando para esto tierras abonadas ricas en humus y con una humedad de 64.7%. Según la norma, para mantener esta humedad fija en las macetas, se mantienen a una temperatura de $25,2\pm 1^{\circ}\text{C}$ y se introduce un vaso de agua para mantener la humedad (98-100%). Las macetas se llenan hasta 10 mm por debajo del borde de la tierra rica en humus, y las muestras debidamente identificadas son enterradas a mitad de la maceta según se indica en la

Figura 21, acabando de llenar con la misma tierra. Cada maceta se somete a diferentes condiciones de irrigación, aplicando 0ml, 100 ml y 200ml, 3 veces por semana. Una vez terminado el tiempo de ensayo, se extraen las muestras, se realiza el proceso de lavado en el que eliminan los restos tierra y grasa, y se someten a las técnicas de caracterización pertinentes (identificación de la variación del peso molecular por cromatografía de permeación en gel (GPC) y la pérdida de resistencia a la tracción por dinamometría) que a continuación se describen.

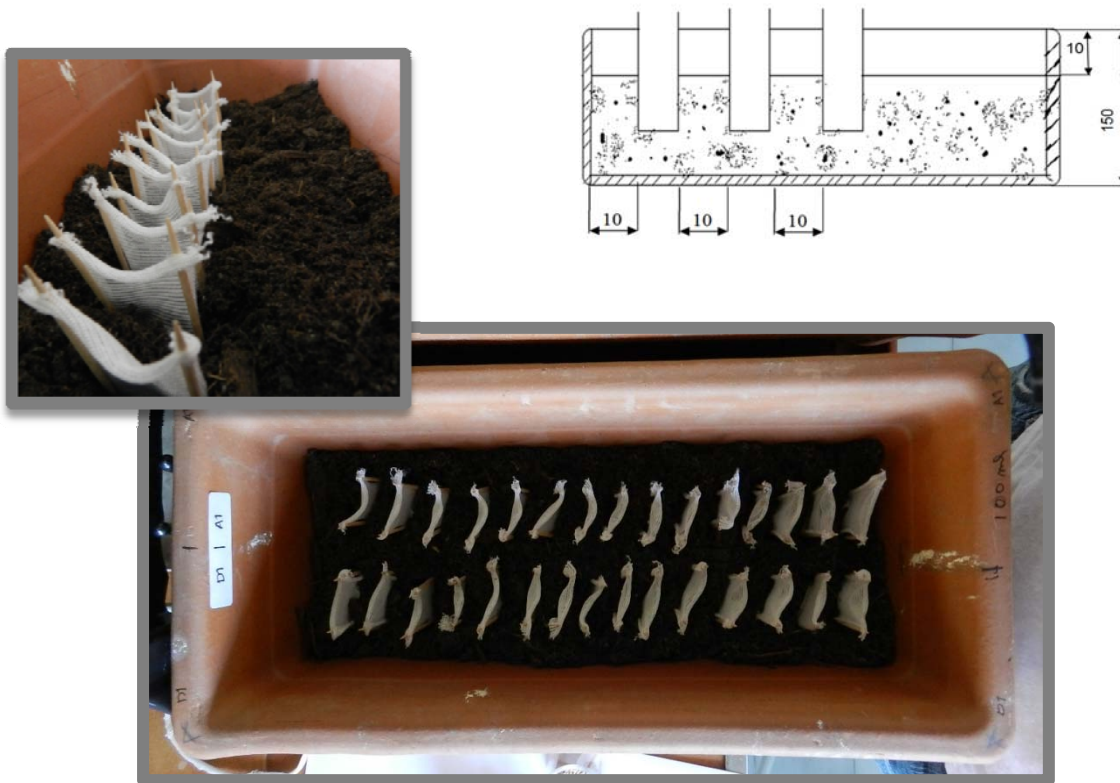


Figura 21. Esquema de distribución de probetas de PLA para ensayo de biodegradación en sistemas de compostaje

6.2.1.3 **Caracterización de la biodegradación**

En orden de determinar los efectos que se producen en la estructura molecular de la fibra de PLA como consecuencia de la exposición a las condiciones de temperatura y humedad relativa establecidas, se utilizarán las siguientes técnicas de caracterización:

a) Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

A los polímeros están formados por moléculas de diferentes tamaños distribuidas según una función de probabilidad que está gobernada por el mecanismo de la reacción de polimerización y por las condiciones bajo las que esta se lleva a cabo, se les denomina polidispersos (Van Krevelen, 1976).

Por tanto, cuando se hable del peso molecular de un polímero, se trata del peso molecular medio y es importante especificar cómo se ha determinado, ya que algunos métodos son sensibles al número de moléculas presentes (peso molecular medio numérico: \bar{M}_n), mientras que otros se basan en el tamaño de las moléculas (peso molecular medio en peso: \bar{M}_w)

Para efectos de este ensayo definen, los siguientes pesos moleculares medios (Platzer, 1989),

Peso molecular medio en peso:

$$\bar{M}_w = \sum_i \frac{w_i}{w} \times M_i = \frac{\sum_i n_i \times M_i^2}{\sum_i n_i \times M_i}$$

Peso molecular medio en número:

$$\bar{M}_n = \sum_i \frac{n_i}{n} \times M_i = \frac{\sum_i n_i \times M_i}{\sum_i n_i}$$

Donde

n_i es el número de moles de peso molecular,

M_i presentes en la muestra, y

w_i es el peso del polímero de peso molecular M_i .

Los pesos moleculares citados, se distribuyen como se muestra en la Figura 22.

Finalmente, se define como polidispersidad de un polímero al cociente $\frac{M_w}{M_n}$. Si bien este valor no aporta ninguna información sobre la curva de distribución de los pesos moleculares, exterioriza el grado de heterogeneidad del compuesto polimérico.

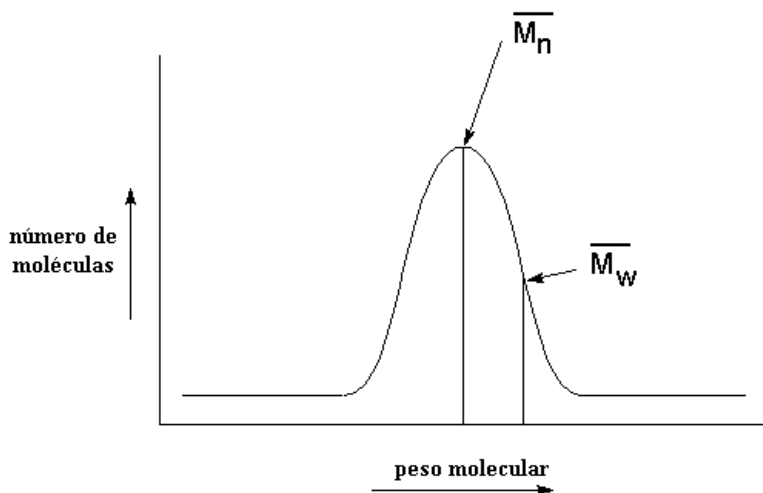


Figura 22. Distribución de pesos moleculares de un polímero
(Vidal Rubio, 2010)

La variación del peso molecular se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), o también conocida como cromatografía de exclusión molecular (SEC). Es una modalidad de cromatografía líquido/sólido en la que la fase estacionaria es un material poroso inerte, denominado gel, que permite la discriminación de solutos según su tamaño, y en algunos casos, su estructura molecular (Valcárcel y Gómez, 1990).

Una de las aplicaciones del procedimiento de exclusión por tamaño consiste en la determinación rápida de pesos moleculares, así como su distribución Figura 23 (Skoog y col., 2001).

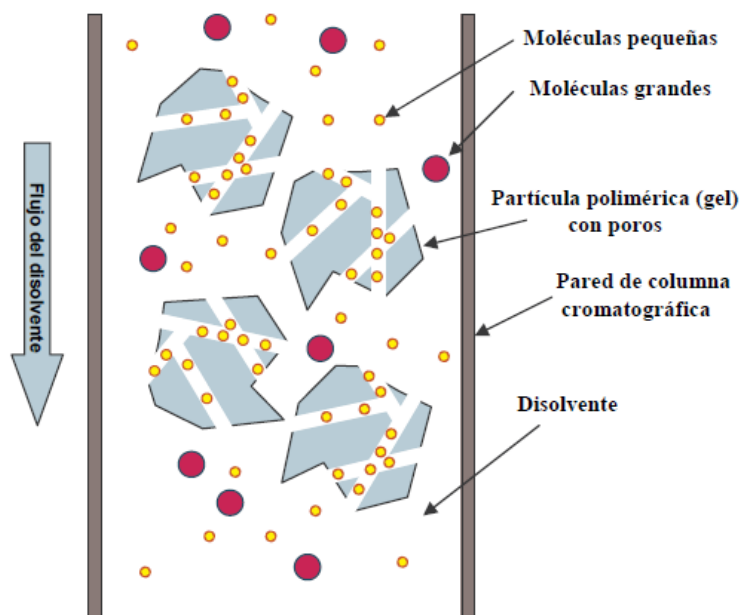


Figura 23. Fundamento de la cromatografía de exclusión por tamaños
(Web 6)

El cromatógrafo líquido empleado en esta tesis para la separación de componentes de diferente tamaño molecular consta de los siguientes elementos:

- a) Depósito que contiene la fase móvil
- b) Bomba de líquido a alta presión (hasta 6000 psi)
- c) Inyector automático (autosampler)
- d) Columna analítica
- e) Detector universal
- f) Sistema de recogida de datos

La bomba empuja el eluyente hacia el inyector (en donde se introduce la muestra) a través de la columna analítica, donde se produce la discriminación tamaño molecular. La muestra discriminada se eluye del conjunto de la columna y pasa a través del detector, generando una señal eléctrica (mV) que es proporcional a la concentración de la muestra instantánea. La muestra y la fase móvil, entonces salen del detector; la señal eléctrica se

transmite al sistema de recogida de datos (integrador, grabadora, ordenador) para la visualización y/o procesamiento adicional, obteniendo finalmente el cromatograma Figura 24 (Wu, 1995).

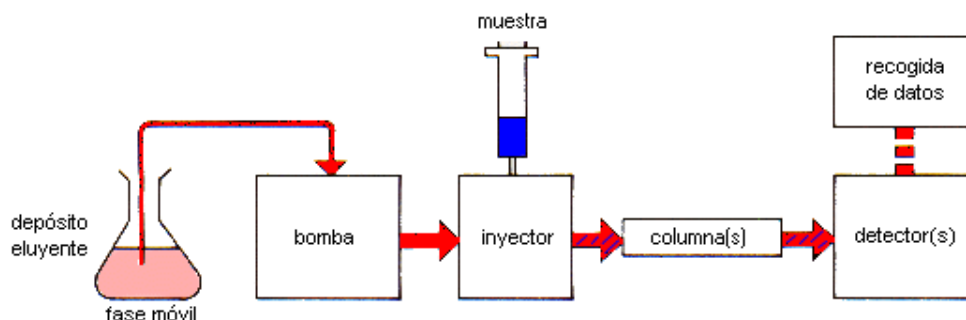


Figura 24. Cromatógrafo para GPC
(Modificado de Wu, 1995)

Mediante la cromatografía de permeación en gel (GPC) se obtienen, datos de los pesos moleculares medios en número y en peso (\overline{M}_n y \overline{M}_w respectivamente) y de la polidispersidad ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) peso así como los tiempos de retención (RT) del sustrato en las diferentes fases del envejecimiento.

Método experimental

Para realizar este ensayo se pesan en la balanza 12.5 mg de sustrato previamente tratado para su análisis, se colocan las muestras en tubos de ensayo PYREX y se añaden 10 ml de THF para disolver la fibra. La disolución no tiene lugar a temperatura ambiente, por lo que se introducen los tubos en el baño de polietilenglicol (PEG) a una temperatura de 80°C durante 10 min. El trasvase al vial se realiza mediante una jeringa con un filtro de PTFE¹⁴ para evitar que pequeñas fibrillas de PLA no disueltas o suciedad residual de las macetas taponen el circuito del cromatógrafo. Se sonifica (desgasifica) el disolvente de la fase móvil para eliminar pequeñas burbujas de aire que pueden penetrar en el circuito y

¹⁴ Politetrafluoroetileno (por sus siglas en inglés *Polytetrafluoroethylene*), nombre comercial Teflón

provocar errores de medición. Para ello, se coloca la botella que contiene el disolvente en un baño de ultrasonidos durante 20 min.

Se ponen en funcionamiento las diferentes partes del equipo hasta que está en condiciones de equilibrio y se puede empezar a trabajar. Las condiciones operativas del cromatógrafo son las siguientes:

- Temperatura del horno: 40°C
- Fase móvil: tetrahidrofurano
- Flujo de la bomba: 1 ml/min
- Patrones estándar poliestireno (Varian)
- Columna Waters Ultra de Styragel, con tamaño de poro de 10^3 Å.

Se define el método de trabajo en el equipo y se programa la secuencia de trabajo para el análisis de las diferentes muestras. Se colocan los viales que contienen la muestra disuelta en la bandeja portamuestras del cromatógrafo, siguiendo el orden de la secuencia, y se realiza el ensayo automáticamente.

Para finalizar y para limpiar todos los conductos por los que circula la disolución, que contiene PLA, se determina añadir en la secuencia del GPC un último vial con THF y realizar dos ciclos de lavado.

Expresión de Resultados

El análisis de los cromatogramas (Figura 25) se realiza mediante el software TotalChrom Navigator¹⁵ y TurboSec¹⁶, permitiendo marcar los límites de integración de cada uno de los picos que se observan.

- Primer pico correspondiente al PLA.
- Segundo pico, que corresponde a oligómeros.
- Tercer pico para el eluyente, THF.

¹⁵ TotalChrom Navigator: Software de cromatografía de exclusión por tamaño, facilitado por Perkin-Elmer Life and Analytical Sciences

¹⁶ TurboSec: Software de cromatografía de exclusión por tamaño, facilitado por Perkin-Elmer Life and Analytical Sciences

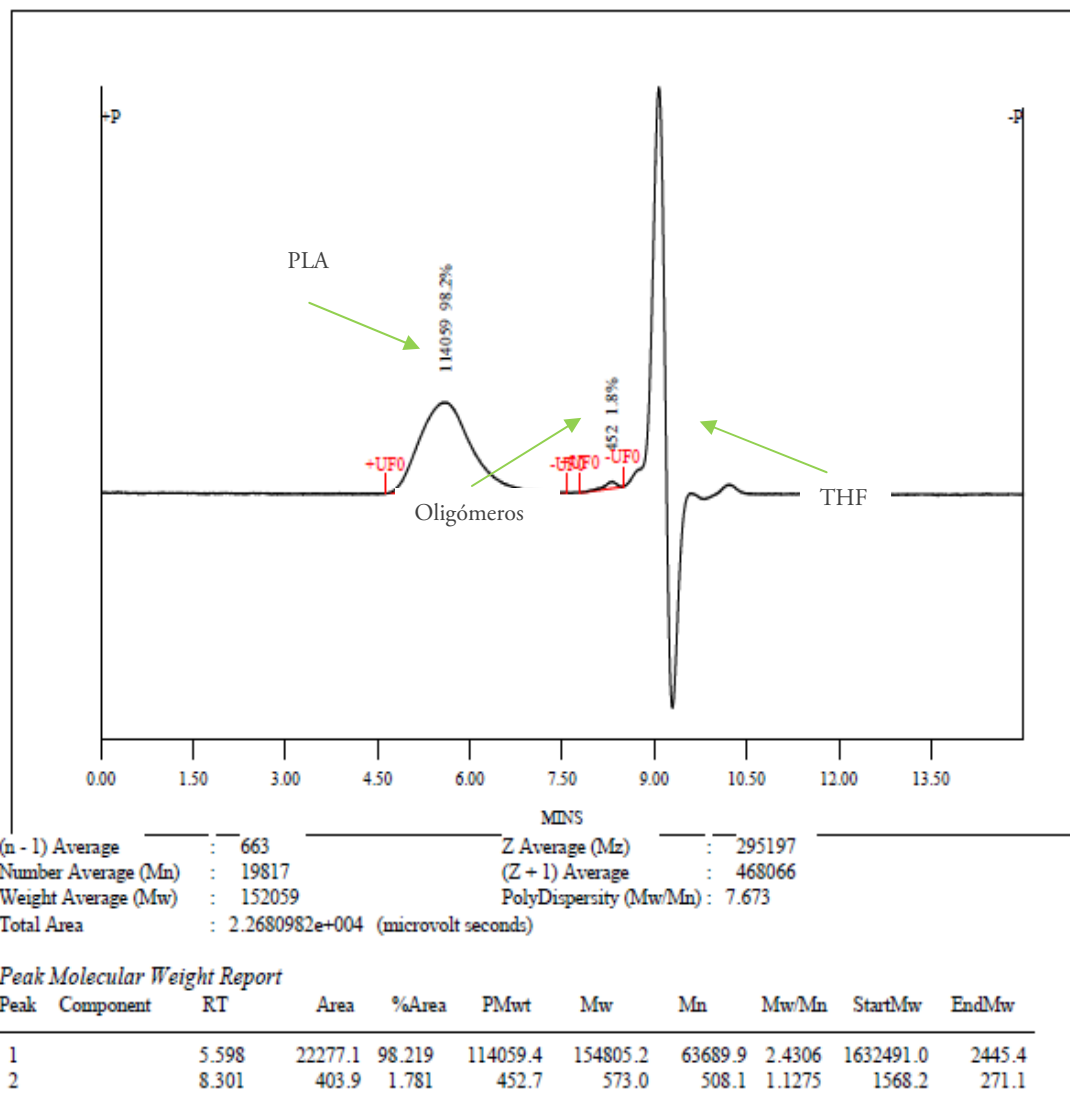


Figura 25. Cromatograma GPC de PLA

b) Dinamometría (Curva carga/alargamiento)

Como se menciona en el apartado de propiedades mecánicas de la fibra de polilactida, el comportamiento de una fibra a la tracción puede resumirse en un diagrama o curva de carga/alargamiento (Figura 26). En este diagrama, el alargamiento (deformación de la fibra) se representa en función de la carga (fuerza) ejercida sobre la fibra (Gacén, 1991a).

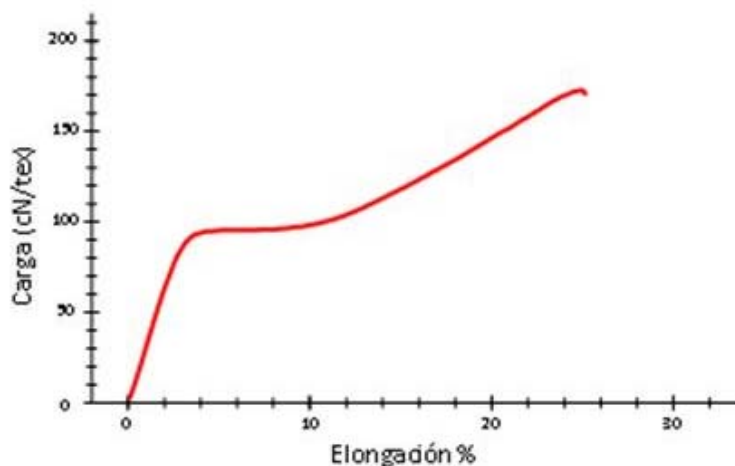


Figura 26. Curva carga/alargamiento característica del PLA

Las coordenadas del punto de rotura se conocen como tenacidad y elongación. La tenacidad viene dada en unidades de cN/tex y la elongación como unidades porcentuales del alargamiento experimentado.

El comportamiento carga/alargamiento de una fibra es de gran importancia práctica y determina en gran medida el comportamiento de la fibra en los diferentes procesos textiles. En la transformación de fibras en hilo y de estos en tejidos, las fibras están sometidas a tensiones de intensidad variable, las cuales deben poder soportar sin que se deformen permanentemente.

En la curva carga/alargamiento se distinguen con claridad las zonas de mayor relevancia (Figura 27). La primera de ellas es la que se conoce como zona del **módulo inicial** (Marsal y col., 1994), y ofrece una medida de la resistencia que opone la fibra a su deformación en esta zona de bajos alargamientos. Un módulo alto significa que la fibra ofrece resistencia al estirado. Cuando el módulo es bajo se requiere poco esfuerzo para alargarla.

Del módulo inicial de una fibra dependen las propiedades de los tejidos que implican pequeñas deformaciones en las fibras componentes, tales como tacto, nervio, caída. Por otra parte, la variación del módulo cuando la fibra se encuentra en un medio acuoso a las temperaturas de lavado puede influir en el comportamiento *wash and wear* de los tejidos (Gacén, 1991a).

Cuando el esfuerzo aplicado alcanza cierto valor, se produce una fluencia del material que podría asemejarse al reblandecimiento de un sólido. El punto en el que se inicia este fenómeno es conocido como **punto de fluencia** (Marsal y col., 1994), y de él depende el comportamiento al arrugado, el comportamiento elástico y la retención de la forma (Gacén, 1991a).

Tras este punto o más bien zona de fluencia, incrementos relativamente pequeños en el esfuerzo aplicado producen deformaciones considerables en la fibra. Este comportamiento puede cuantificarse mediante el **módulo post-fluencia** (Marsal y col., 1994). De este módulo depende la facilidad de deformación a gran escala de las estructuras textiles (Gacén, 1991a).

Finalmente se llega a un nivel de esfuerzo suficiente para que se produzca la rotura de la fibra. De la tenacidad y del alargamiento a la rotura dependen la procesabilidad de la fibra y la resistencia del tejido, en tanto que la energía de rotura influye en el aguante del tejido y la resistencia a la fatiga (Gacén, 1991a).

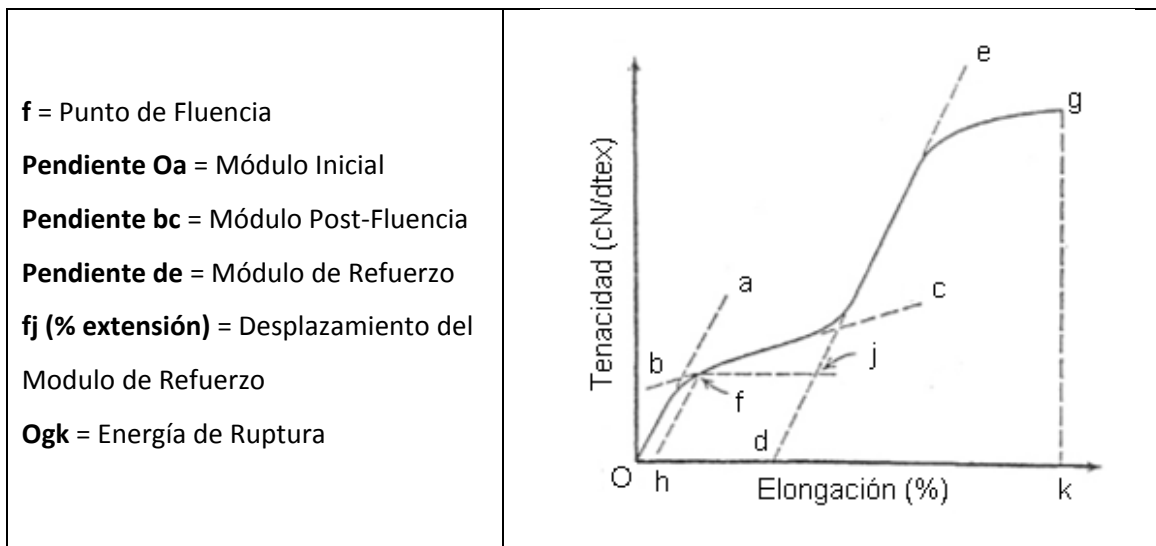


Figura 27. Parámetros de la curva carga/alargamiento

Método experimental

La curva carga/alargamiento permite caracterizar físicamente el hilado, determinar las características mecánicas en cada punto del envejecimiento y muestra el grado de degradación en que se encuentra el hilado

Para realizar los ensayos de tracción se sigue la Norma UNE-EN ISO 2062:2010. Se programa un ensayo de velocidad de alargamiento constante de la probeta, en un dinamómetro automático Uster Tensokid (Mod. PE-4056), en las siguientes condiciones: longitud útil de la probeta de 50 mm ± 1 mm, velocidad de desplazamiento de la pinza de 500 mm/min ± 2% y un error de la fuerza de < 2% de la fuerza real. Se ensayan 10 repeticiones de cada muestra según la relación descrita en la Tabla 5

Tabla 5. Relación de Ensayos de Dinamometría de PLA

Muestra	Irrigación	Semana
D1	0ml	1
	0 ml	11
	100ml	1
	100ml	11
	200ml	1
	200ml	11
A1	0ml	1
	0 ml	11
	100ml	1
	100ml	11
	200ml	1
	200ml	11
D1 Fijado	n/a	0
D1 Teñido	n/a	0

Se usa el programa TestXpert Standard v 6.01, para la obtención de las curvas carga y alargamiento. El software proporciona también la fuerza y la elongación máxima aplicada (F_m y ϵ_m respectivamente) y la fuerza y la elongación de rotura (F_r y ϵ_r , respectivamente) para cada probeta analizada, incluyendo la media aritmética, la desviación típica y el coeficiente de variación de cada valor.

6.2.2 Desarrollo de Texturas

La aplicación de tratamientos térmicos suficientemente intensos a las fibras produce un efecto de liberación de tensiones residuales originadas por esfuerzos de tracción previos. Ello se traduce en un encogimiento que se presenta a una temperatura que depende del polímero componente de la fibra y también de los tratamientos térmicos o mecánicos que se le han aplicado al material. Normalmente los encogimientos resultantes suelen ser limitados, sin embargo, a través de tratamientos especializados, este comportamiento puede ser utilizado a favor de nuevos diseños textiles (Gacén, 1991a).

De esta manera, a partir de la planeación del proceso de fabricación del sustrato es posible obtener diferentes grados de encogimiento potencial, resultando fibras térmicamente encogibles que pueden experimentar operaciones mecánico – textiles sin que se produzcan variaciones morfológicas y dimensionales sustanciales. Sin embargo, cuando estas fibras en forma de hilo, napa o tejido son tratadas térmicamente a alta temperatura, en seco o en húmedo, se elimina el efecto de estirado y se produce el consiguiente encogimiento (Gacén, 1991a).

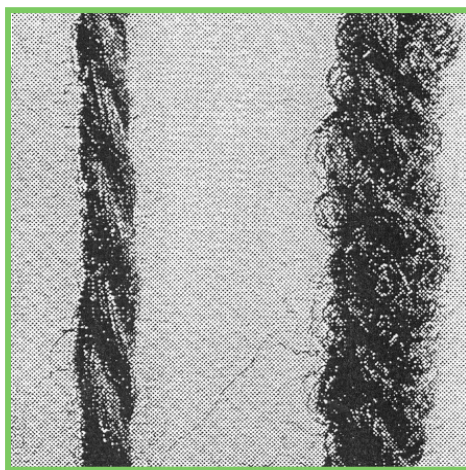


Figura 28. Hilos Voluminosos (mezcla íntima)
(a) antes del encogimiento; (b) después del encogimiento

A la obtención de hilos voluminosos (Figura 28 Figura 29) y efectos de acolchado o rugosidad (Figura 30) a través de la combinación de fibras de diferentes encogimientos, se le denomina texturizado por encogimiento diferencial.

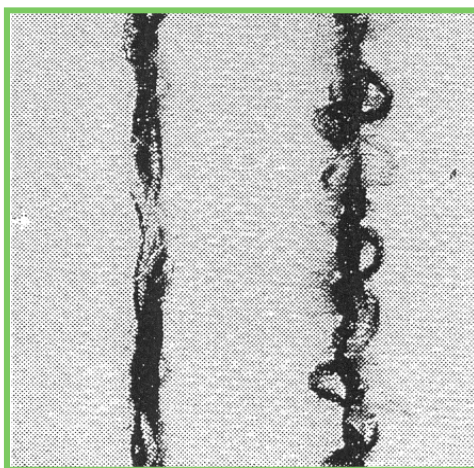
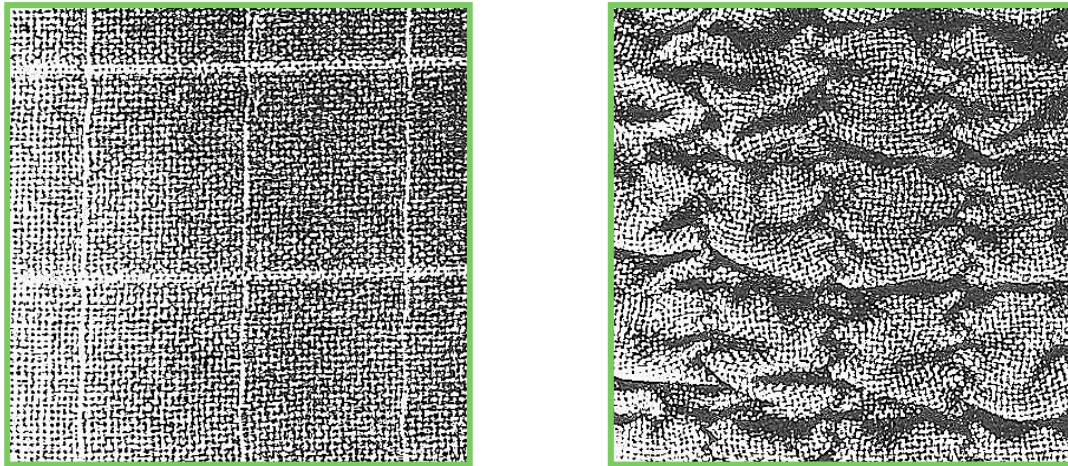


Figura 29. Hilos Voluminosos (mezcla de cabos)
(a) antes del encogimiento; (b) después del encogimiento

Generalmente se mezcla una fibra de bajo encogimiento (fibra relax) con una fibra de alto encogimiento (fibra retráctil). Es así, que después de un tratamiento térmico al hilo o tejido, las fibras no relajadas se encogen y se sitúan en el centro del hilo, y ello obliga a que las fibras relajadas formen ondas y lazos, y se sitúen en la periferia del hilo, mientras que en caso de los tejidos, cuando solo alguno de los hilos de la urdimbre o trama contienen fibras encogibles, es posible conseguir los efectos de rugosidad y acolchado, en ambos casos el resultado final es un producto que comunica suavidad y un tacto cálido (Gacén, 1991a)



***Figura 30. Efecto de Acolchado en Tejido de Calada
(a) antes del encogimiento; (b) después del encogimiento***

En orden de generar las texturas necesarias para la parte de desarrollo de producto que tiene como objetivo esta tesis, se decidió realizar ensayos de texturizado por las diferentes vías que plantea el encogimiento diferencial (Figura 31), que se describen en extenso en los apartados 6.2.2.1 a 6.2.2.5.

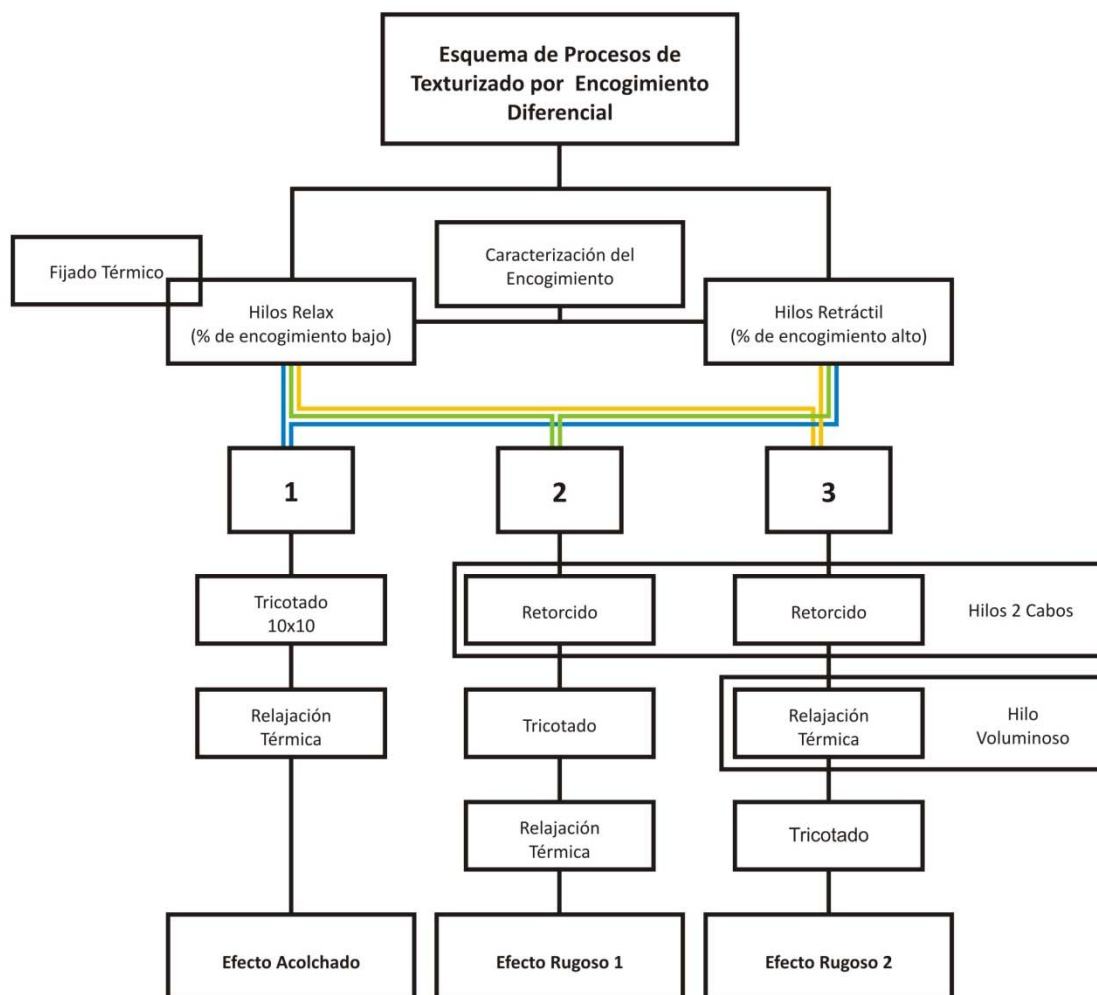


Figura 31. Esquema de procesos de generación de Texturas.

6.2.2.1 Encogimiento Térmico Residual

Dado que una de las metas fundamentales de esta tesis fue la creación de nuevas texturas, se debió partir de la comprensión de las características resultantes de ser un polímero termoplástico, como la suavidad al tacto, la absorción de humedad y el encogimiento controlable (Farrington y col. 2005). Siendo especialmente atractivo el

encogimiento que pueden alcanzar las fibras de PLA (Henton, Gruber, Lunt, & Randall, 2000).

Uno de los efectos principales de los tratamientos térmicos sobre fibras textiles, es el encogimiento, es así que a pesar de que a los hilos multifilamento se les aplica un fijado durante su fabricación, los procesos posteriores de manufactura (tejeduría y teñido), uso (lavado y planchado) se pueden presentar encogimientos residuales (Gacén, 1991a). Por lo que, para comenzar a trabajar en desarrollo de texturas se debió caracterizar este encogimiento.

Método Experimental

Se estudia el encogimiento térmico residual del sustrato, siguiendo la norma UNE-EN 13844:2003, determinando, en porcentaje, la disminución de longitud del sustrato como consecuencia de una exposición al calor en medio seco y en medio húmedo.

Siguiendo las indicaciones de la norma, para realizar este ensayo se preparan probetas en forma de madeja que soporten una fuerza de 0.05 cN/dtex, teniendo en cuenta la densidad lineal del hilo (21.12 tex para D1 y 22.18 tex para A1 y C2) y el peso metálico del que se dispone en el laboratorio (497 g), se hacen madejas de 21 m y 22 m respectivamente, mediante el aspe.

Se preparan 6 madejas para cada sustrato ya que se necesitan 3 madejas para el ensayo en seco y 3 para el húmedo, antes de comenzar los ensayos se acondicionan las probetas según la norma UNE-EN ISO 139:2005.

a) Aire Caliente sin Tensión

Antes de empezar el ensayo, se mide la longitud inicial (L_0) de las probetas en un dispositivo de medición vertical, manteniéndolas a tensión constante colgando de su extremo inferior un peso de 497 g. Se colocan las probetas con

ayuda de un pie metálico en la parte central de la estufa previamente estabilizada a $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, colgadas sin tensión y sin tener contacto unas con otras, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$. Antes de medir de nuevo las probetas después del ensayo (L_s), se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora.

b) Agua Caliente sin Tensión

Como en el apartado de encogimiento en aire caliente sin tensión, se mide la longitud inicial (L_0) de las probetas sometidas a tensión. Se utiliza, como portamuestras, unas mallas tejidas, que permiten colocar las tres madejas sin que tengan contacto entre sí y queden libres de tensiones. Se pesan las madejas junto con la malla y se prepara un baño de agua destilada en un termostato del Linitest (RB 1:60; pH 7 ± 0.1 a $95^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$). Se deja que tome la temperatura de ensayo antes de sumergir las probetas. La duración del ensayo será de $15 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$. Transcurrido el tiempo, se extraen las muestras y se elimina con cuidado el exceso de agua con un papel secante. Se mide la longitud de salida (L_s) de las probetas mediante el dispositivo de medición vertical.

Expresión de Resultados

El cálculo del encogimiento térmico se determina mediante la siguiente expresión

$$\text{Encogimiento térmico (\%)} = \frac{(L_0 - L_s) 100}{L_0}$$

Donde;

L_0 es la longitud inicial de la madeja en cm,

L_s es longitud de la probeta después del tratamiento térmico en cm.

Finalmente se calcula el promedio de los resultados obtenidos de las 3 madejas.

Basándonos en esto, se realizaron ensayos de encogimiento térmico en medio seco y medio húmedo de cada uno de los sustratos con los que se trabajó (A1, C2 y D1), y se caracterizó siguiendo el procedimiento experimental. Los resultados se recogen en la Tabla 6

Tabla 6. Encogimientos totales de sustrato de PLA

Sustrato		Encogimiento (%)
A1	Medio Seco	78.54
	Medio Húmedo	45.94
C2	Medio Seco	65.60
	Medio Húmedo	44.73
D1	Medio Seco	68.76
	Medio Húmedo	55.74

6.2.2.2 Fijado Estructural del Hilo y Encogimiento Post-Tratamiento

En orden de proporcionar al sustrato del PLA estabilidad una dimensional (porcentajes de encogimiento bajos), se realiza un estirado mecánico (fijado) que resulta de alimentar el grupo de filamentos entre pares de rodillos que giran a diferentes velocidades periféricas. La relación de velocidades entre los cilindros alimentadores y los extractores determina la relación de estirado (RE). Dicha relación condicionará la elongación, la tenacidad, módulo inicial, recuperación y resistencia del hilado final. Para

que el estirado sea uniforme debe realizarse a temperatura superior a la transición vítrea del polímero, por lo que se le hace pasar por una columna de fijado.

Se realiza un fijado térmico a los sustratos A1, C2 y D1. Teniendo como condiciones generales:

- Temperatura nominal de la columna de fijado, 115°C
- Velocidad de fijado 50 m/min
- Relación de estirado 1,07

Método Experimental

Se preparan las bobinas con las siguientes materias y metrajes: 100 m PES + empalme color + 3000 m PLA + empalme color + 100 m PES. Se bobinan al inicio y al final unos metros de otra materia y color (en este caso se ha usado poliéster verde) para asegurar que al comenzar el fijado del PLA, la velocidad de fijado de la máquina esté completamente estabilizada. Los hilos de color nos indican únicamente cuando se produce el cambio de materia. Las condiciones para el tratamiento de fijado deben incluir la optimización de la velocidad de fijado, de la velocidad de los cilindros alimentadores y extractores (relación de estirado) y de la temperatura óptima del tratamiento. En este caso, se pasa la materia a través de la columna de fijado a una temperatura nominal de 115°C a una velocidad de 50 m/min de salida, con una relación de estirado (RE) de 1,07. La temperatura optima de fijado de determinó a partir de trabajos anteriores (Vidal Rubio, 2010)

Para caracterizar los resultados de fijado se recurrió al mismo procedimiento experimental utilizado para determinar el encogimiento residual del sustrato, se realizaron ensayos de tratamiento térmico e hidrotérmico sobre cada una de las muestras de los sustratos A1, C2 Y D1, determinando la disminución en porcentaje del encogimiento residual de los sustratos. Los resultados se recogen en la *Tabla 7*

Tabla 7. Encogimientos totales de sustrato de PLA fijado a 115°C

Sustrato		Encogimiento (%)
A1	Medio Seco	3.36
	Medio Húmedo	2.53
C2	Medio Seco	4.86
	Medio Húmedo	4.24
D1	Medio Seco	4.93
	Medio Húmedo	4.86

6.2.2.3 *Retorcido del Hilo*

Una vez obtenidos los resultados del porcentaje de encogimiento de los sustratos (fijados/no fijados) Se procedió con la experimentación en el desarrollo de tejidos texturizados por encogimiento diferencial.

El primer proceso con el que se experimentó fue la generación de hilos a 2 cabos a través de la producción de hilo a 2 cabos con los sustratos D1 (62.25% encogimiento) y D1 Fijado (4.90% encogimiento) mediante un proceso de retorcido con 3 coeficientes de torsión.

Método Experimental

El proceso de retorcido de hilados se genera a través de una máquina de torsión o mechera, la cual a través de una torsión en "S" (a la derecha) aumenta la cohesión entre las fibras y asegura la posición de los hilos en cierta medida, ya que si el coeficiente de

torsión es muy elevado el hilado presentará un efecto de caracolillo disminuyendo su capacidad de procesabilidad por tricotado.

Siguiendo esta primicia se establecieron 3 coeficientes de torsión: suelto, medio, apretado (85, 100 y 115 respectivamente), estableciendo de esta manera variantes entre la relación resistencia/elasticidad del hilado resultante.

Antes de empezar el ensayo, se establece el número de vueltas por metro de hilo a partir de los 3 coeficientes de torsión establecidos, mediante la siguiente expresión (Fórmula de Koechlin):

$$T = \alpha \sqrt{Nm}$$

Donde;

T es el número de vueltas por metro de hilo,

α es el coeficiente de torsión,

Nm es el número métrico (1000/Ntex).

Así mismo, se comprueba la velocidad (m/min) necesaria de la mechera para conferir a los hilados la torsión deseada, utilizando la siguiente expresión:

$$V = \frac{VP}{VPM}$$

Donde;

V es la velocidad de la mechera,

VP es la velocidad de púa,

VPM es el número de vueltas por metro

Una vez establecidos ambos parámetros, se preparan las bobinas con las siguientes materias y metrajes: 3 bobinas de 1000 m de los sustrato D1 (62.25% encogimiento) y D1 Fijado (4.90% encogimiento), a continuación combinando los sustratos, se elaboran los hilos a 2 cabos, siguiendo las especificaciones descritas en la Tabla 8.

Tabla 8. Especificaciones de Retorcido de Hilados

Coeficiente de Torsión (α)	Vueltas por Metro (VPM)	Velocidad de la Mechera (V) [m/min]
85	415	24.1
100	488	20.5
115	516	17.8

6.2.2.4 Hilos Voluminosos

Una de las vías para generar tejidos texturizados es tejer por tricotosa circular un hilo previamente voluminado. Como se explicó anteriormente, estos son generados por un proceso de retorcido de 2 cabos con un porcentaje de encogimiento contrario, una vez manufacturado el hilado es necesario hacer un tratamiento de relajación térmica para lograr un rizado procedente de la fibra relax, mientras que la fibra retráctil se sitúa en el centro fungiendo como guía.

Método Experimental

Partiendo de las 3 de las variantes de hilado a 2 cabos resultantes del proceso de retorcido, se procede a someterlos a un tratamiento térmico en medio seco. Tomando como guía la norma UNE-EN ISO 139:2005.

Se preparan 2 probetas de cada variante con una extensión de 150 y se colocan a tensión con ayuda de un pie metálico y de un peso de 497 g, para evitar el efecto del caracolillo, se introducen en la parte central de la estufa previamente estabilizada a $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, y se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora.

Posteriormente se observan las variantes de volumen en relación a la torsión de cada uno de los sustratos, finalmente se embobinan para pasar al siguiente proceso.

6.2.2.5 *Generación de Tejidos por Tricotado*

En orden de generar tejidos con textura se ha seguido el esquema de procesos de la Figura 31, en donde a través de 3 vías distintas se generaron: un tejido acolchado y dos tejidos rugosos.

En todos los casos se usaran combinaciones de hilos retractiles (de encogimiento alto) con hilos relax (encogimiento bajo), en donde a través de la variación de procesos de hilado, tejido y de relajación térmica, se producirán diferentes resultados.

Finalmente se evaluaron visualmente para determinar cuál sería la más apropiada para el proyecto de diseño, de acuerdo a su potencial de uso, tanto como para su aplicación estética como en relación a su comportamiento a la acción de la biodegradación.

Métodos Experimentales

a) Tejido Acolchado

En la primera textura por encogimiento diferencial se procede a combinar hilos relax y retractiles a través de un tejido por tricotado fino, que resulta de empalmar 10 m de hilos de encogimiento bajo por 10 m de hilos de encogimiento alto, y así subsecuentemente hasta tricotar 100 m. Se bobinan al inicio y al final unos metros de otra materia y color (en este caso se ha usado poliéster verde) para asegurar que al comenzar el tricotado del PLA la velocidad de fijado de la máquina esté completamente estabilizada. Los hilos de color nos indican únicamente cuando se produce el cambio de materia.

Una vez acabado el proceso de tejido se procede a realizar una relajación térmica, siguiendo los parámetros establecidos por la norma UNE-EN 13844:2003¹⁷, se somete el tejido a calor en medio seco a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, y se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora. Sin embargo, en esta ocasión no se evalúan las dimensiones finales, sino el efecto de voluminosidad logrado.

b) Tejido Rugoso 1

En esta ocasión se parte de 3 bobinas de 100 m de hilo a 2 cabos generados según se describe en el apartado de retorcido (6.2.2.3), en sus variantes resultantes de los coeficientes de torsión, 85, 100 y 115 respectivamente. Una vez más se han embobinado al inicio y al final unos metros de poliéster verde para asegurar que al comenzar el tricotado del PLA la máquina esté estabilizada e indicar cuando se produce el cambio de materia.

¹⁷ Textiles. Monofilamentos. Determinación del Encogimiento Térmico.

Se procede generar los tejidos a través de la tricotosa circular fina y a estabilizar el tejido de acuerdo a la norma UNE-EN 13844:2003, se somete el tejido a calor en medio seco a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, y se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora. Finalmente, se evalúa el efecto generado y la procesabilidad del hilado.

c) Tejido Rugoso 2

A diferencia del efecto rugoso uno en este ensayo se parte de las 3 variantes de hilos voluminosos generados siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 6.2.2.4. Se embobinan ensayos de 100m de cada uno de los hilados, agregando al inicio y al final unos metros de poliéster verde para asegurar que al comenzar el tricotado del PLA la máquina esté estabilizada e indicar cuando se produce el cambio de materia.

Una vez tejida la materia en la tricotosa fina, se procede a la norma UNE-EN 13844:2003, se somete el tejido a calor en medio seco a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, y se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora. Finalmente, se evalúa el efecto generado y la diferencia de procesabilidad con respecto al tejido anterior, en donde no se partía de un hilado estabilizado térmicamente.

d) Tejido Liso y Tejido Voluminoso

Una vez logrados los primeros 3 procesos y partiendo de la teoría de desarrollo de tejidos presentada por (Gacén, 1991a), y de los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se decidió realizar 2 variantes más.

Para ambos casos se generaron bobinas de 100 m combinando los hilos retractiles e hilos relax sin torsión, es decir, solo fueron embobinados en paralelo, agregando algunos metros de poliéster verde al inicio y al final para verde para asegurar que al comenzar el

tricotado del PLA la máquina esté estabilizada e indicar cuando se produce el cambio de materia

Posteriormente se teje la primera bobina en la tricotosa circular fina y la segunda muestra en la tricotosa gruesa. Una vez tejidas ambas muestras, se procede según la norma UNE-EN 13844:2003²⁵, y se somete el tejido a calor en medio seco a una temperatura de $120^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$, durante $10 \text{ min} \pm 1 \text{ min}$, y se dejan enfriar en atmósfera normalizada durante una hora. En último lugar se evalúan visualmente los efectos logrados.

6.2.3 Tratamiento de Color

A pesar de que las fibras de PLA exhiben muchas de las características de otras fibras sintéticas, su reciente desarrollo exige técnicas de teñido que se adapten a sus necesidades y maximicen sus cualidades. (Nature Works, 2005).

Suesat y Suwanruji (2011) concluyen que las fibras de PLA presentan muchas similitudes con respecto al PET (hidrofobicas con una estructura y cristalinidad compacta), por lo que se pueden seguir los lineamientos del proceso tintóreo del PET, utilizando colorantes dispersos, sin embargo el PLA es más sensible a medios alcalinos y a la acción de la temperatura, por lo tanto se recomienda trabajar a una temperatura inferior, estabilizar térmicamente el tejido y trabajar con un pH 5 para evitar degradaciones no deseadas.

Se plantea generar 2 círculos cromáticos (Figura 32) de 12 tonalidades, con una concentración de 1.5% y 0.75% respectivamente, a partir de los 3 colores primarios obteniendo 24 colores para aplicar en el objeto textil.

Figura 32. Circulo Cromático



6.2.3.1 **Método Experimental**

Siguiendo el Boletín Técnico del fabricante del sustrato de PLA se ha diseñado el ensayo de teñido, (Nature Works, 2005).

Se preparan probetas de tejido de PLA (D1), tejiendo una manga de 2 m en la tricotosa circular fina. Se descrujan en un baño de Sandozina (1g/L) en una relación de baño 1:40 con pH 6. Se segmenta la manga, y se pesan (4g) e igualan las secciones para trabajar con RB único (1:20). Para evitar deformaciones en el tejido como resultado de la

acción de la temperatura del proceso tintóreo, se fijan las muestras a través de la rama a $120^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, $1 \text{ min} \pm 5 \text{ seg}$.

Se elige una tricromía de colorantes dispersos (azul forón S-BGL, amarillo brillante forón S-6GL y rojo forón E-2GL) siguiendo las especificaciones del fabricante y dando prioridad a la gama verde (Clariant) se ajusta la concentración a 1.5% y se preparan soluciones madre (1gr/L).

Se preparan las disoluciones correspondientes para cumplir con las combinaciones descritas en la Tabla 9 utilizando agua destilada y controlando en todos los casos el pH (5). Y se comienza el proceso de tinción, se prepara un baño en el Linitest a 40°C y se colocan las muestras en los 12 contenedores. Se aumenta súbitamente la temperatura a 60°C con una relación de $9^{\circ}\text{C}/\text{min}$, una vez logrados los 60°C se aumenta la temperatura a una relación de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar 115°C y se apaga el Linitest, dejando reposar la muestra por 45 min. Se retiran las muestras del Linitest y se aclaran bajo un chorro de agua.

Para asentar el color se prepara solución de aclarado reductor con agua destilada y carbonato (1g/L) e hidrosulfito (2 g/L) y pH 5. Se colocan los 12 contenedores el Linitest a 60°C durante 15 min, se dejan enfriar y se aclaran las muestras bajo el chorro de agua.

Se repite el procedimiento variando la concentración a 0.75% dando como resultado 12 tonalidades una intensidad del 50%.

Tabla 9. Combinaciones de Color

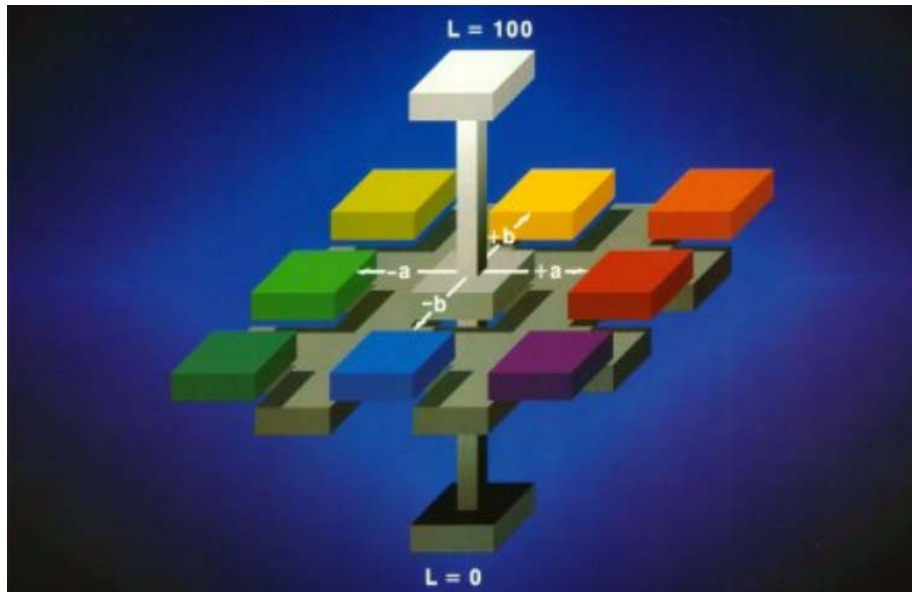
Colores Primarios		
Azul	Rojo	Amarillo
100 azul	100 rojo	100 amarillo
Colores Secundarios		
Verde	Anaranjado	Morado
75 azul / 25 amarillo	75 rojo / 25 amarillo	75 rojo / 25 azul
50 azul / 50 amarillo	50 rojo / 50 amarillo	50 rojo / 50 azul
25 azul / 75 amarillo	25 rojo / 75 amarillo	25 rojo / 75 azul

Expresión de Resultados

Medición de color por espectrofotometría (Lab)

Lab es una escala de color basada en la teoría de los colores opuestos (Figura 33) en la que se asume que los receptores del ojo humano perciben el color, según los siguientes pares de opuestos: negro/blanco, rojo/verde y azul/amarillo. En consecuencia, el valor de “L” indica el nivel de luz (100) y oscuridad (0), el “a” la cantidad de rojo (+) o verde (-) y el “b” la cantidad de amarillo (+) o azul (-). El propósito del espacio Lab es producir un espacio de color que sea más "perceptivamente lineal", esto significa que un cambio de la misma cantidad en un valor de color debe producir un cambio casi de la misma importancia visual. Lo anterior puede mejorar la reproducción de tonos, ya que comparado con el RGB, CMYK o PANTONE, a menudo es más rápido hacer correcciones eficientes de color en Lab., y el hecho de que la luminosidad es completamente ignorada en los canales A y B, hace que sea mucho menos sensible a errores (Web 6).

Figura 33. Color sólido L,a,b
(Web 7)



La medición del color se realiza a través de un espectrofotómetro Minolta CM 3600D, se calibra, y se comprueban todas las muestras en modo de color Lab, con un observador de 10° y un iluminante primario D65, obteniendo 3 valores: Lab y su variación con brillo (SCI) y sin brillo (SCE). En este caso se tomó como referencia el valor Lab SCI debido al índice de refracción del PLA, que da como resultado tinciones de alto brillo. Así mismo, se decidió obtener los valores equivalentes en PANTONE, ya que es considerado el código de referencia en la industria gráfica.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 PRUEBAS DE BIODEGRADACIÓN EN SISTEMAS DE COMPOSTAJE

7.1.1 Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

El estudio de la biodegradación del PLA se realiza en primera instancia mediante el análisis de la variación del peso molecular de la superficie expuesta de los 2 sustratos ensayados (A1 y D1) bajo las condiciones descritas en el apartado de métodos 7.2.1.2

Dicho análisis se efectúa realizando una normalización multiplicando el valor del peso molecular (M_w) por el área del pico de PLA, ambos identificados en los cromatogramas, y asociando el valor a la cantidad de PLA remanente, al valor resultante se le denomina cantidad del biopolímero en gramos. Los resultados de esta normalización se presentan en las Tablas 10 a 15 y los cromatogramas en el apéndice A.

A partir del análisis de los resultados de la normalización se identificó un comportamiento cíclico que responde a un proceso de biodegradación de la fibra por capas, debido a esto, se observan disminuciones lineales y aumentos abruptos en el peso molecular medio (M_w), sin embargo el área del pico de PLA disminuye en una progresión constante, corroborando que la sección transversal de fibra (g) disminuye como resultado de las condiciones de humedad y temperatura del ensayo. La figura 34 ilustra la sección transversal de la fibra en donde, el sustrato disponible para solubilizar se distribuye por capas.

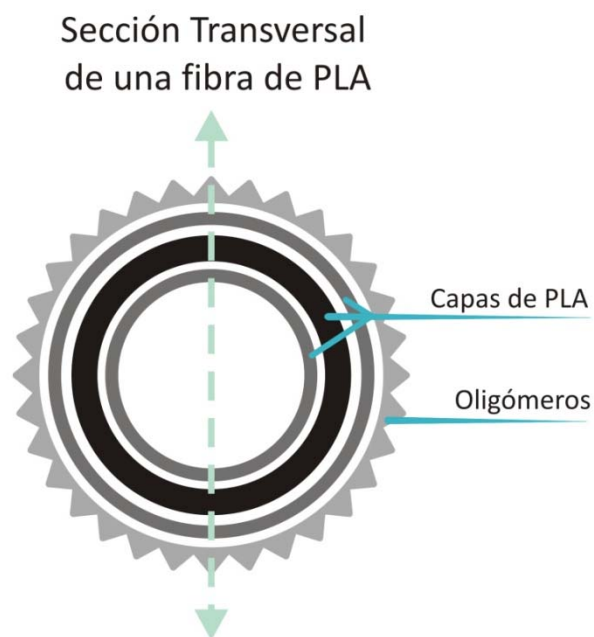


Figura 34. Sección Transversal de una Fibra de PLA

Una vez hecha dicha correlación se procede al análisis de los resultados por secciones de biodegradación, seleccionando los intervalos que presenten un comportamiento de primer orden en al menos tres extracciones consecutivas. Como describen Drumright y col (2000). y Zhang y col. (1994), este es un indicador del primer ciclo de la degradación de la polilactida, en donde vía hidrólisis, el polímero se transforma en ácido láctico y en otros componentes solubles en agua. Todos los datos fueron referidos al volumen del lecho de composta empleado (6.4 kg) y las cantidades estimadas de polilactida restante se normalizaron con la referencia del tamaño de la muestra (12.5 g). Lo anterior nos permitió generar la concentración en base seca del sustrato que pudo haber sido degrada durante el periodo de la prueba. Para cada intervalo identificado, se efectuó una regresión lineal que permitió calcular la constante cinética de primer orden, y proyectar el tiempo máximo de descomposición específico. Los resultados del análisis por segmentos y los parámetros cinéticos se resumen en la Tabla 16

Tabla 10. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 0 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw (g/mol)	Mn (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	20330.6	158933.0	69516.8	2.3	3231203249.8	12.50	1.95
7	21531.2	153773.3	67487.6	2.3	3310923677.0	12.81	2.00
14	20601.6	152475.5	62544.8	2.4	3141239260.8	12.15	1.90
21	21539.4	146927.1	56266.3	2.6	3164721577.7	12.24	1.91
28	20713.2	147152.7	64381.5	2.3	3048003305.6	11.79	1.84
35	19538.0	153072.7	70176.0	2.2	2990734412.6	11.57	1.81
42	20378.8	146075.1	65417.4	2.2	2976835247.9	11.52	1.80
49	18374.6	148874.4	66584.1	2.2	2735507550.2	10.58	1.65
56	20440.9	144346.6	64540.2	2.2	2950574415.9	11.41	1.78
63	23489.2	142725.0	70565.2	2.0	3352496070.0	12.97	2.03
70	17077.2	159935.7	67821.0	2.4	2731253936.0	10.57	1.65
77	15996.5	161805.1	73384.7	2.2	2588315282.2	10.01	1.56

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 11. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 100 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn 2	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	20330.6	158933.0	69516.8	2.3	3231203249.8	12.50	1.95
7	21855.6	154261.6	71137.1	2.2	3371479825.0	13.04	2.04
14	20691.0	152505.8	69717.9	2.2	3155497507.8	12.21	1.91
21	21010.5	147609.1	63348.4	2.3	3101340995.6	12.00	1.87
28	20254.5	147734.2	74261.9	2.0	2992282353.9	11.58	1.81
35	19517.5	152138.6	69971.5	2.2	2969365125.5	11.49	1.79
42	20440.8	144495.0	59627.7	2.4	2953593396.0	11.43	1.79
49	19523.3	142415.3	64205.5	2.2	2780416626.5	10.76	1.68
56	20869.8	143229.9	71692.3	2.0	2989179367.0	11.56	1.81
63	22120.9	143402.8	73598.9	1.9	3172198998.5	12.27	1.92
70	18053.3	156393.2	62427.3	2.5	2823413357.6	10.92	1.71
77	16643.7	154971.5	67531.0	2.3	2579299154.6	9.98	1.56

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 12. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato A1 expuesto a 200 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn 2	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	20330.6	158933.0	69516.8	2.3	3231203249.8	12.50	1.95
7	21607.0	153118.8	69783.4	2.2	3308437911.6	12.80	2.00
14	21024.0	151897.2	63488.5	2.4	3193486732.8	12.35	1.93
21	21904.0	146528.2	65711.0	2.2	3209553692.8	12.42	1.94
28	18801.8	152253.1	75560.6	2.0	2862632335.6	11.07	1.73
35	18433.9	150196.3	68903.3	2.2	2768703574.6	10.71	1.67
42	20424.5	149733.2	66320.7	2.3	3058225743.4	11.83	1.85
49	18802.8	147999.2	68517.7	2.2	2782799357.8	10.77	1.68
56	19808.0	143093.9	64569.3	2.2	2834403971.2	10.96	1.71
63	24433.4	139767.9	70457.1	2.0	3415005007.9	13.21	2.06
70	16290.8	160046.4	73206.4	2.2	2607283893.1	10.09	1.58
77	19007.7	152633.9	63598.0	2.4	2901219381.0	11.22	1.75

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 13. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto a 0 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn 2	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	25777.5	151227.3	69054.0	2.2	3898261725.8	12.50	1.95
7	20394.6	158238.2	70804.2	2.2	3227204793.7	10.35	1.62
14	22246.8	155012.1	65544.9	2.4	3448523186.3	11.06	1.73
21	21041.1	152034.9	67519.8	2.3	3198981534.4	10.26	1.60
28	21296.4	148926.3	64625.4	2.3	3171594055.3	10.17	1.59
35	22888.6	152082.8	70377.4	2.2	3480962376.1	11.16	1.74
42	20265.8	152084.8	67162.3	2.3	3082120139.8	9.88	1.54
49	19885.9	151128.1	71164.8	2.1	3005318283.8	9.64	1.51
56	20639.8	141957.8	63094.2	2.2	2929980600.4	9.40	1.47
63	22161.0	152163.7	77553.6	2.0	3372099755.7	10.81	1.69
70	20540.2	150956.9	76411.6	1.9	3100684917.4	9.94	1.55
77	16162.9	163115.9	74285.1	2.2	2636425980.1	8.45	1.32

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 14. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto a 100 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn 2	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	25777.5	151227.3	69054.0	2.2	3898261725.8	12.50	1.95
7	23079.8	157754.5	68052.9	2.3	3640942309.1	11.67	1.82
14	21815.4	155272.7	72324.0	2.1	3387336059.6	10.86	1.70
21	21071.5	152493.3	69702.8	2.2	3213262571.0	10.30	1.61
28	20830.1	150086.5	69805.7	2.2	3126316803.7	10.02	1.57
35	19791.2	160462.6	64090.7	2.5	3175747409.1	10.18	1.59
42	29873.2	142524.7	70558.3	2.0	4257668868.0	13.65	2.13
49	18772.6	149364.1	67506.3	2.2	2803952503.7	8.99	1.40
56	20940.6	147907.8	68876.0	2.1	3097278076.7	9.93	1.55
63	21773.6	152389.0	78705.0	1.9	3318057130.4	10.64	1.66
70	21270.4	146171.1	78066.0	1.9	3109117765.4	9.97	1.56
77	19749.1	161920.1	78693.9	2.1	3197776246.9	10.25	1.60

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 15. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto a 200 ml

Envejecimiento (días)	Área (U.A.)*	Peso Molecular		Polidispersidad Mw/Mn 2	Cantidad de PLA		Concentración de PLA g/Kg
		Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)		Mw*Área (U.A.)*	Equivalente en gramos	
0	25777.5	151227.3	69054.0	2.2	3898261725.8	12.50	1.95
7	21953.3	156588.1	68087.9	2.3	3437625535.7	11.02	1.72
14	23785.8	151028.4	68074.0	2.2	3592331316.7	11.52	1.80
21	21050.4	153719.6	66155.6	2.3	3235859067.8	10.38	1.62
28	21156.5	152289.5	64093.1	2.4	3221912806.8	10.33	1.61
35	19656.7	158836.6	67390.5	2.4	3122203395.2	10.01	1.56
42	18253.5	144940.0	64766.1	2.2	2645662290.0	8.48	1.33
49	18558.6	150968.7	69022.1	2.2	2801767715.8	8.98	1.40
56	21195.4	148368.4	64142.7	2.3	3144727585.4	10.08	1.58
63	21778.7	150582.4	75140.2	2.0	3279488914.9	10.52	1.64
70	22710.4	155882.2	66699.6	2.3	3540147114.9	11.35	1.77
77	16902.5	162637.2	72419.5	2.2	2748975273.0	8.81	1.38

*U.A. Unidades arbitrarias.

Tabla 16. Intervalos de biodegradación identificados en los sustratos A1 y D1 en diferentes condiciones de infiltración (0ml, 100ml y 200ml)

Prueba	Intervalo (días)	k (días ⁻¹)	b	R ²	Y=0 (días)
A1 0ml	7 - 42	0.0481	2.0376	0.8994	42.4
	63 - 77	0.2310	2.2092	0.8845	9.6
A1 100ml	7 - 35	0.0585	2.0601	0.9014	35.2
	63 - 77	0.1792	2.0861	0.9897	11.6
A1 200ml	21 - 35	0.0852	2.1106	0.8826	24.8
D1 0ml	42 - 56	0.0381	1.5822	1.0000	41.5
	63 - 77	0.1843	1.8899	0.9776	10.3
D1 100ml	0 - 28	0.0988	2.0265	0.9667	20.5
D1 200ml	14 - 42	0.1006	1.8867	0.8711	18.8

R² = Factor de regresión lineal

La Tabla 16 muestra los intervalos identificados en la prueba, en el caso del sustrato A1, se identificaron 2 intervalos en el ensayo sin irrigación (0 ml), para el primer intervalo identificado de 35 días, se presentó una constante cinética de biodegradación de primer orden (k) de 0.4881 días⁻¹, y una concentración máxima (b) de PLA expuesto de 2.03 g. El factor de regresión lineal (R²) de la primera sección fue de ~0.9, y el tiempo estimando para el consumo total de 42.4 días/g de fibra. En este caso, fue posible definir un segundo intervalo, de 14 días, y en el que se observó un comportamiento más acelerado, con una constante de biodegradación de 0.231 días⁻¹, que permitió estimar un tiempo de degradación de 9.6 días.

Así mismo, en el ensayo del sustrato A1 con irrigación de 100 ml, se identificaron 2 intervalos, de 28 días y 14 días respectivamente, en el primero la relación de la constante de biodegradación de 0.0585 días⁻¹ y la concentración máxima del sustrato arrojó un lapso de biodegradación de 35 días/g de fibra (menor al sustrato sin irrigación) mientras que el

segundo intervalo proyecta un lapso de 11.6 días/g de fibra, ligeramente más lento que el intervalo equivalente en el ensayo expuesto a 0 ml.

En último lugar, en el caso del sustrato A1 expuesto a 200ml se identificó sólo un intervalo de 14 días en el que la constante de biodegradación de 0.0852 días⁻¹, en combinación con la concentración máxima de 2.11 g, nos proyecta un ciclo de biodegradación de 24.8 días/gr de fibra.

De estos resultados podemos concluir que existe una relación directa entre la cantidad de agua aplicada y el aumento de la biodegradación del sustrato, reflejándose en una disminución del tiempo en días por gramo de fibra requeridos para completar el proceso. En el caso de los sustratos expuestos a 0 y 100 ml la biodegradación se presenta de manera inmediata (en los primeros 7 días), con un ciclo de biodegradación de entre 35 y 42 días, permitiendo que la segunda capa de material se encuentre disponible para un segundo proceso de biodegradación a los 63 días, en ambos casos la constante de biodegradación aumenta, dando como resultado lapsos menores de biodegradación por gramo de fibra, de lo que se deduce que dicha constante es inversamente proporcional al lapso en días resultante. Por otro lado, en el sustrato sometido a 200ml se observa una fase de latencia de 20 días, sin embargo, una vez que inicia la descomposición esta presenta la máxima la velocidad de degradación alcanzada en estos experimentos, y no se observa una segunda etapa de descomposición como en los casos anteriores.

En el caso del sustrato D1 sin irrigación (0 ml) también se identificaron 2 intervalos, ambos de 14 días, sin embargo en el primero el tiempo estimado de biodegradación fue de 41.5 días/g de fibra, mientras que en el segundo fue de tan sólo 10.3, esto como consecuencia de variaciones en sus constantes de biodegradación y concentraciones máximas (0.0381 días⁻¹, 1.5822 g; 0.1843 días⁻¹, 1.8899 g).

En el sustrato D1 expuesto a 100 ml de irrigación, se identificó un solo intervalo de 28 días y un tiempo estimado de biodegradación de 20.5 días/g de fibra, mientras que su equivalente A1 mostró 2 ciclos. De lo que se puede deducir que el sustrato A1 (fibra

intemperizada) tiene mayor disponibilidad de materia lista para solubilizar, al contrario del D1 que después del ciclo de biodegradación se estabiliza en una fase de latencia.

Finalmente al comparar el tiempo de biodegradación (18.8 días/g de fibra) del sustrato D1 expuesto a 200 ml de irrigación, contra su equivalente que muestra 24.8 días/g de fibra, y en sumatoria con las comparativas de los sustratos expuestos 0 ml y 100 ml podemos definir que el tipo de sustrato utilizado, en este caso A1 (intemperizado por 2 años) y el D1 (nuevo) no muestran diferencias significativas en los tiempos finales de biodegradación estimados, siendo entonces el factor de diferenciación la cantidad de agua administrada a los sustratos.

Tabla 17. Variación del Peso Molecular medio (Mw y Mn) y Polidispersidad del Sustrato D1 expuesto al proceso de fijado y de teñido

Sustrato	Área	Peso Molecular		Polidispersidad	Cantidad de PLA		
		U.A.*	Mw 2 (g/mol)	Mn 2 (g/mol)	Mw/Mn 2	Mw*Área (U.A.)	Equivalente en gramos
A1	Sin Teñir	20590.7	162296	77870.2	2.0842	3341788247.2	12.5
	pH 5	20645.5	100191.2	50342.7	1.9902	2068497419.6	7.74
	pH 6	20565.3	100653.4	49917.9	2.0164	2069967367.0	7.74
	pH 7	20827.7	100551.6	49977.5	2.0119	2094258559.3	7.83
D1	Sin Teñir	20981.6	163409.6	78185.3	2.09	3428594863.4	12.5
	pH 5	20609.3	104249.1	51956.7	2.0065	2148500976.6	7.83
	pH 6	20698.9	104246.8	51803.9	2.0123	2157794088.5	7.87
	pH 7	20927.8	104640	52054.4	2.0102	2189884992.0	7.98
D1F*	Sin Teñir	21187.0	161712.2	78211.9	2.0676	3426196381.4	12.5
	pH 5	20525.5	106200.1	52002.6	2.0422	2179810152.6	7.95
	pH 6	21117.3	105389.5	51555.9	2.0442	2225541688.4	8.12
	pH 7	21106.3	105281.4	51484.9	2.0449	2222100812.8	8.11

*U.A. Unidades arbitrarias.

*D1F Sustrato D1 sometido a proceso de fijado

De la misma forma, se estudió la variación del peso molecular de sustrato A1, D1 y D1F (sometido a un tratamiento de fijado térmico), contrastándolos con sus equivalentes sometidos a un proceso de tinción con 3 pH distintos, pH 5 (ideal) y pH 6 y pH 7 como escenarios de alcalinidad, los resultados se recogen en la Tabla 17.

En estos resultados, donde podemos apreciar una disminución del peso molecular medio (M_w) de alrededor del 36.8% a consecuencia del proceso de tinción, sin embargo, no existen diferencias significativas en relación a los 3 valores de pH utilizados, y aunque la teoría indica que la condición ideal de tinción para el PLA es pH 5, haría falta moverse a índices más altos de alcalinidad, para observar el proceso de biodegradación correspondiente.

En conclusión, el proceso de tinción tiene una repercusión inmediata sobre el valor del peso molecular del sustrato, y en consecuencia del producto final, por lo que será de vital importancia tomar en cuenta este factor al momento de establecer el tiempo de vida (uso) del objeto.

7.1.2 Dinamometría (Curva carga/alargamiento)

Como método complementario al estudio de la variación del peso molecular por GPC, se realizó un estudio de dinamometría según lo descrito en el apartado 7.2.1.3 inciso b, del que resultó el cálculo de la fuerza y la elongación máxima (F_r y ϵ_r , respectivamente), que definen las coordenadas del punto de ruptura de cada probeta analizada de los sustratos A1 y D1. Los resultados de este estudio se recogen en las tablas 18 a 23. Los informes en extenso se encuentran en el apéndice B.

Tabla 18. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 0 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	εr (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	386,31	30,26
77	337,60	29,35
Pérdida (%)	12.61	3.01

Tabla 19. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 100 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	εr (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	371,58	30,71
77	295,05	24,92
Pérdida (%)	20.60	18.85

Tabla 20. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato A1 expuesto a 200 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	εr (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	355,35	29,07
77	293,71	25,19
Pérdida (%)	17.35	13.35

En el caso del sustrato de A1 (tablas 18 a 20) se observa una pérdida de resistencia a la tracción en los 3 escenarios, del 12.6%, 20.6% y 17.4% en la fuerza máxima necesaria para causar el punto de ruptura (F_r) y del 3.0%, 18.9% y 13.4% en la elongación máxima (ϵ_r).

Al desglosar los resultados, se encontró que el ensayo sin irrigación presenta un F_r final (día 77) de 337.60 cN/tex, mientras que los sustratos sometidos a 100ml y 200 ml, presentan un F_r final de 295.05 cN/tex y 293.05 cN/tex, respectivamente, lo que nos habla de que a pesar de que existe una pérdida escalonada de resistencia como consecuencia de la exposición de los sustratos a un sistema de compostaje en 3 escenarios, en donde se observa un contraste entre el F_r final de los sustratos con y sin irrigación, no existen diferencias significativas en los sustratos sometidos a irrigación. De la misma forma, el comportamiento de ϵ_r en el ensayo sin irrigación presenta una variación de solo un punto porcentual (30.3% – 29.4%), mientras que los sustratos con irrigación (100 ml y 200 ml) presentan una variación del alrededor de 5 puntos porcentuales, no existiendo diferencias significativas entre ambos. De estos resultados se concluye que para el sustrato A1 las condiciones ideales para producir un desgaste mecánico es irrigando la fibra con un volumen de 100 ml.

Tabla 21. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 0 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	ϵ_r (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	485,55	37,70
77	405,83	32,05
Pérdida (%)	16.42	14.99

Tabla 22. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 100 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	εr (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	497,12	34,00
77	426,68	32,00
Pérdida (%)	14.17	5.88

Tabla 23. Pérdida de Resistencia a la Tracción del Sustrato D1 expuesto a 200 ml

Envejecimiento (días)	Fr (cN/tex)	εr (%)
	Fuerza Máxima	Elongación
7	489,95	37,72
77	404,66	29,06
Pérdida (%)	17.41	22.96

Por otro lado, el comportamiento del sustrato D1 (tablas 21 a 23) es de carácter irregular, ya que aunque en los 3 escenarios se presentan decrementos tanto en Fr como εr, 16.4%, 14.2% 17.4; y 15.0%, 5.9%, 23.0%, correspondientemente), su conducta no es progresiva respondiendo al incremento de irrigación, por el contrario los ensayos sin irrigación y con irrigación máxima (20ml) exhiben resultados similares presentando un Fr inicial de 485.55 cN/tex y 489.95 cN/tex con un Fr final de 405.83 cN/tex y 404.66 cN/tex, respectivamente. De igual forma en εr, se puede observar una variación de 5 y 8 puntos porcentuales para los sustratos sin irrigación e irrigación máxima, mientras que el sustrato sometido a 100ml presenta una variación de sólo 2 puntos porcentuales. De esto se puede

concluir que para sustratos nuevos la condición ideal para producir un desgaste mecánico es someterlo a una irrigación de 200ml.

Finalmente, comparando el comportamiento de ambos sustratos podemos observar que la Fr inicial para los sustratos A1 es de entre 350 cN/tex y 390 cN/tex, mientras que para el sustrato D1 es de alrededor de 490 cN/tex, por lo que aunque no se encontraron diferencias significativas en el peso molecular inicial de los sustratos (150,000 g/mol a 160,000 g/mol), si se aprecian diferencias al estudiar su resistencia mecánica. Asimismo, se puede concluir que cuando se trata de degradar las primeras capas de la fibra se obtienen mejores resultados al irrigar mayor cantidad de agua (200 ml), mientras que cuando se trabaja con una fibra previamente intemperizada la condición de equilibrio se encuentra en 100 ml.

Tabla 24. Variación de la Resistencia a la Tracción de Sustrato D1 expuesto al proceso de fijado y de teñido

Sustrato D1	Fr (cN/tex)	ϵ_r (%)
	Fuerza	Elongación
Original	490,09	32.31
Fijado	527.66	48.56
Teñido	325.20	49.77

Al igual que en el estudio de GPC, se realizaron ensayos para evaluar la variación de resistencia a la tracción del sustrato D1 original, D1 sometido a un fijado por tratamiento térmico y un sustrato D1 teñido. Los resultados de estos ensayos se encuentran en la Tabla 24. En estos ensayos se corrobora la influencia de los tratamientos de fijado en los que existe un aumento en la fuerza (490.09 cN/tex a 527.66 cN/tex) y elongación (32.3% a 48.6% necesaria para causar un desgarre, resultado de la alineación y cristalinización de las macromoléculas de la fibra. Mientras que después del proceso de tinción se observa un Fr de 325.20 cN/tex, como consecuencia de la exposición a un

tratamiento térmico en medio húmedo y a la acción del colorantes. Estos resultados corroboran los obtenidos en la tabla 17 en donde se muestra el ensayo equivalente de GPC.

7.2 DESARROLLO DE TEXTURAS

El primer producto de la experimentación para generar tejidos texturizados, es sin duda el hilo voluminoso por encogimiento diferencial, el cual resulta de combinar 2 cabos a través de un proceso de torsión, en este ensayo se experimentó con 3 coeficientes de torsión () (85, 100 y 115), para posteriormente encogerlos y estabilizarlos a través de un tratamiento térmico en medio seco según lo descrito en el apartado 7.2.2.4. Los resultados de esta experimentación se recogen en las figuras 35 a 37.

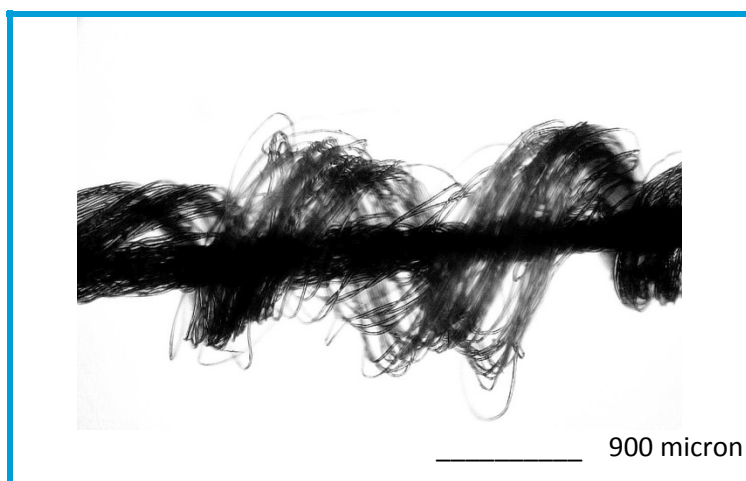


Figura 34. Hilo Voluminoso, 85

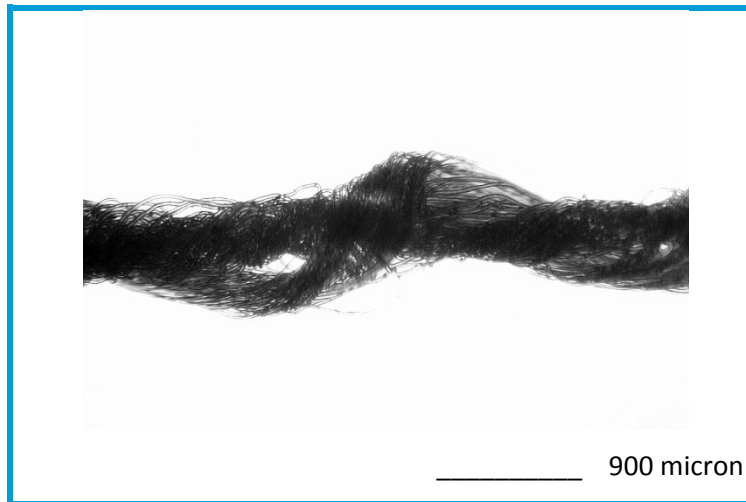


Figura 35. Hilo Voluminoso, 100

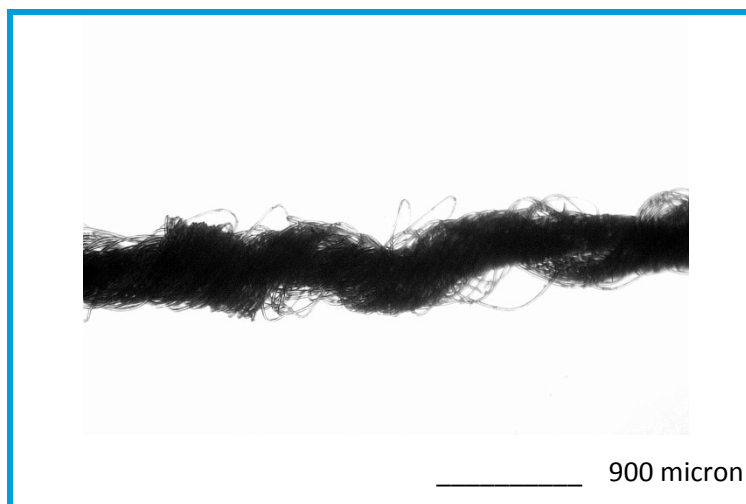


Figura 36. Hilo Voluminoso, 115

Al contrario de lo considerado inicialmente, al aumentar el se obtiene menor volumen en el producto final (figura 37), esto en consecuencia de la amplitud existente entre los cabos, ya que al aumentar el número de vueltas de la torsión se disminuye el grado de libertad del hilado restringiendo el encogimiento y voluminización. Por lo que se determinó como coeficiente de torsión ideal 85 (415 vueltas/m).

El segundo paso para generar tejidos texturizados es tejer a través de una tricotosa circular los diferentes hilados disponibles, para este ensayo se experimentó en primera

instancia combinando el sustrato D1 (alto porcentaje de encogimiento) y D1F (bajo porcentaje de encogimiento) según lo descrito en el apartado 6.2.2.5 inciso a, resultando según lo previsto un tejido de carácter acolchado (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) como resultado del encogimiento del sustrato D1 y la estabilidad dimensional del D1F.



Figura 37. Tejidos con efecto acolchado

En segunda instancia se experimentó tricotando los hilos resultantes del proceso de retorcido, eligiendo realizar el proceso de estabilización y encogimiento posterior al tejido, debido a esto, el hilado presentó un efecto caracolillo que impidió procesar de manera correcta el hilo en la tricotosa, generando orificios en diferentes secciones del tejido con coeficiente de torsión de 115, y aunque los tejidos con coeficiente de torsión de 100 y 85 no presentaron este error durante el proceso, el proceso de tricotado minimiza el espacio disponible para realizar el encogimiento de manera adecuada, resultando tejidos sin textura visible (Figura 38).



Figura 38. Tejidos con efecto rugoso, 115, 100 y 85, respectivamente

Tras este ensayo se experimentó partiendo de los hilos voluminosos descritos anteriormente, en esta ocasión gracias a que el hilado estaba previamente estabilizado no se observaron inconvenientes durante el tejido por tricotado, y en consecuencia del volumen previamente logrado, se producen tejidos de efecto rugoso en correspondencia con la magnitud del cuerpo del hilado. La figura 40 muestra las 3 variantes logradas.



Figura 39. Tejidos con efecto rugoso por hilo voluminoso, 115, 100 y 85, respectivamente

Finalmente se experimentó combinando los sustratos D1 y D1F en paralelo, sin torsión, tejiéndolos en una tricotosa fina y en una gruesa (Figura 41), en el primer ensayo, debido a que la tricotosa fina produce un tejido apretado, no existe espacio suficiente para que el tejido D1 encoja libremente, por lo que resulta un tejido compacto de apariencia lisa, al contrario del segundo ensayo, en donde gracias a la amplitud del tejido resultante de la tricotosa gruesa, la fibra retráctil tiene capacidad de encoger generando un tejido liso pero de apariencia esponjosa, debido al volumen generado por la fibra relax.



Figura 40. Tejidos con efecto liso, por tricotosa fina y gruesa.




De acuerdo con los objetivos planteados para el desarrollo del objeto de diseño (Figura 18), las texturas adecuadas para esta aplicación son: el tejido acolchado que fue utilizado en la sección inferior (estómago y cola) del dinosaurio, el tejido de efecto rugoso por hilo voluminoso con un coeficiente de torsión de 85, aplicado para conformar la piel y el efecto liso por tricotosa fina, que constituye los dientes y uñas del juguete. En todos los casos además de servir para potenciar las características del objeto, servirán como medio de estimulación a través de sus cualidades hápticas.



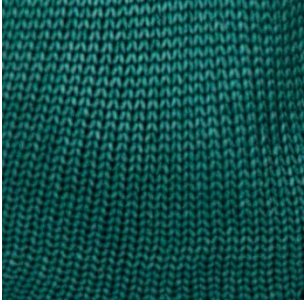

7.3 TRATAMIENTO DE COLOR


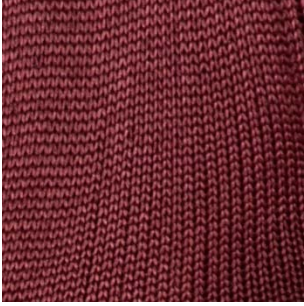

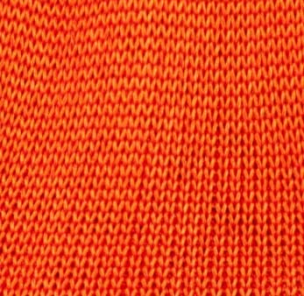
Derivado de la experimentación con la tricromía de colorantes, se obtuvieron 24 tonalidades, dividiéndose en 2 ensayos (12 c/u), el primero con una saturación al 1.5% y el posterior al 0.75% (tablas 25 y 26, respectivamente), para todas las muestras se realizó una medición de color por espectrofotometría obteniendo los valores correspondientes al modo de color Lab con brillo (SCE) y sin brillo (SCI), se decidió utilizar la medición sin brillo, ya que al descartar este parámetro medimos exclusivamente la variación de color, resultando valores más precisos. Tras poseer los valores Lab, se realizó una conversión a código PANTONE, ya que a pesar que el modo Lab es más exacto y fácil de manipular, en la industria gráfica y de diseño, contexto en el cual se desenvolverá el objeto final, el código utilizado para efectos prácticos es el PANTONE.

Según lo determinado en la teoría, debido a que el índice de refracción del PLA es ligeramente más alto que el del PET, la polilactida presenta colores más intensos y brillantes menores concentraciones de colorante (Suesat y Suwanruji, 2011). Este comportamiento se pudo corroborar a través de las variantes obtenidas en ambos ensayos, sin embargo los tejidos teñidos con una concentración de 1.5% presentan una intensidad y brillo más agradable, estéticamente hablando, asimismo la gama de colores resultantes favorecen el atractivo visual del producto, dado que se trata de un juguete, los colores primarios y secundarios estimulan positivamente al usuario (infante de 5 años en adelante), y responden a las necesidades del concepto elegido (Tiranosaurio Rex). Las tonalidades utilizadas en el objeto final son: el verde (L: 43.2, a: -27.2, b: 37.0; PANTONE, 364 C) para el cuerpo del dinosaurio y una combinación de el amarillo (L: 78.1, a:-3.9, b: 92.3; PANTONE, 605 C) y el anaranjado (L: 53.0, a: 41.0, b: 61.7; PANTONE, 717 U).

Tabla 25. Determinación de Color por Espectrofotometría
 $L^*a^*b^*$ D65/10°, SCI/100; Saturación 1.5%

	Color	L^*	a^*	b^*	PANTONE
Amarillo (100y)		78.1	-3.9	92.3	605 C
Azul (100b)		32.4	7.1	-40.0	661 C
Rojo (100r)		41.1	52.8	37.6	1795 C

<p>Verde (75y/25b)</p>		<p>43.2</p>	<p>-27.2</p>	<p>37.0</p>	<p>364 C</p>
<p>Verde (50y/50b)</p>		<p>34.5</p>	<p>-27.2</p>	<p>21.1</p>	<p>7483 C</p>
<p>Verde (25y/50b)</p>		<p>32.0</p>	<p>-24.3</p>	<p>6.8</p>	<p>554 C</p>
<p>Morado (75b/25r)</p>		<p>24.9</p>	<p>7.7</p>	<p>-17.0</p>	<p>5265 C</p>

<p>Morado (50b/50r)</p>		<p>23.6</p>	<p>12.0</p>	<p>-5.8</p>	<p>518 C</p>
<p>Morado (25b/75r)</p>		<p>26.8</p>	<p>20.6</p>	<p>5.7</p>	<p>490 C</p>
<p>Anaranjado (75y/25r)</p>		<p>53.0</p>	<p>41.0</p>	<p>61.7</p>	<p>717 U</p>
<p>Anaranjado (50y/50r)</p>		<p>46.7</p>	<p>49.8</p>	<p>54.2</p>	<p>1665 U</p>


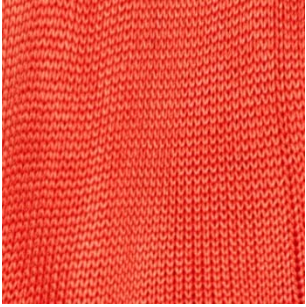









<p>Anaranjado (25y/75r)</p>		<p>43.5</p>	<p>51.3</p>	<p>47.2</p>	<p>173C</p>
<p>y = amarillo, b = azul, r = rojo</p>					

Tabla 26. Determinación de Color por Espectrofotometría
L*a*b* D65/10°, SCI/100; Saturación 0.75%

Color	L*	a*	b*	PANTONE
<p>Amarillo (100y)</p>		<p>81.1</p>	<p>-6.9</p>	<p>91.5 3965 C</p>
<p>Azul (100b)</p>		<p>38.0</p>	<p>5.0</p>	<p>-39.7 660 C</p>

<p>Rojo (100r)</p>		<p>46.9</p>	<p>49.5</p>	<p>32.6</p>	<p>179 C</p>
<p>Verde (75y/25b)</p>		<p>51.7</p>	<p>-26.7</p>	<p>42.1</p>	<p>377 C</p>
<p>Verde (50y/50b)</p>		<p>42.6</p>	<p>-27.7</p>	<p>23.5</p>	<p>349 C</p>
<p>Verde (25y/50b)</p>		<p>38.8</p>	<p>-24.6</p>	<p>6.4</p>	<p>554 C</p>

<p>Morado (75b/25r)</p>		<p>33.9</p>	<p>6.2</p>	<p>-18.3</p>	<p>5275 C</p>
<p>Morado (50b/50r)</p>		<p>33.2</p>	<p>12.6</p>	<p>-6.4</p>	<p>7448 C</p>
<p>Morado (25b/75r)</p>		<p>36.2</p>	<p>23.6</p>	<p>8.1</p>	<p>696 C</p>
<p>Anaranjado (75y/25r)</p>		<p>57.8</p>	<p>32.4</p>	<p>59.9</p>	<p>716 C</p>

<p>Anaranjado (50y/50r)</p>		<p>53.3</p>	<p>44.9</p>	<p>55.7</p>	<p>716 U</p>
<p>Anaranjado (25y/75r)</p>		<p>49.7</p>	<p>47.8</p>	<p>46.6</p>	<p>172 C</p>
<p>y = amarillo, b = azul, r = rojo</p>					

Finalmente cabe reiterar, que se utilizó una tricromía de colorantes dispersos genérica, que respondieron a las necesidades desarrollo del proyecto y permitieron corroborar las cualidades generales de los colorantes dispersos aplicados al PLA, sin embargo, dado que se prevé que el objeto se desenvuelva en un entorno infantil, deberá responder a los lineamientos establecidos en la norma UNE-EN 71 Seguridad de los Juguetes - Parte 9 Compuestos Químicos Orgánicos, que delimita el uso de agentes colorantes en juguetes, determinando los riesgos presentados por dichos compuestos orgánicos, teniendo en cuenta la exposición potencial y los efectos toxicológicos de las sustancias que pudieran presentar un mayor riesgo para la salud.

8. CONCLUSIONES

Siendo el objetivo principal de este trabajo de tesis exponer las características funcionales y formales de la polilactida, se estructuró un concepto de diseño, que se resume en “un juguete textil biodegradable” que permitiría transferir a través de una analogía el concepto de ciclo de vida por medio de una actividad lúdica. Esta idea surgió de la necesidad de sintetizar las cualidades de PLA en un objeto de fácil de asimilación para cualquier franja de edad, razón por la cual se eligió un juguete, en el que tanto niños como adultos formarán parte del proceso de aprendizaje, el concepto de fosilización se convirtió en el puente para vincular las características funcionales de la polilactida (biodegradación, resistencia mecánica) y conocimiento (ciclo de vida, compostaje, sostenibilidad). Mientras que el juguete (Tiranosaurio Rex) permitió exponer las características estéticas (textura óptica y háptica, y color).

Es así que se proyectaron ensayos que permitieron corroborar la factibilidad de dicho concepto de diseño, como resultado de estos estudios se puede concluir que los ciclos de biodegradación identificados (GPC) y el comportamiento de la fibra de polilactida en bruto en las condiciones de humedad ensayadas, en específico el sustrato A1 expuesto a 100ml de irrigación, manifiesta la capacidad de la polilactida para ser utilizada según los requerimientos del objeto diseñado en esta tesis, adaptándose al ciclo de vida planteado donde, a partir de la producción de objeto existe un tiempo de intemperización (vida de anaquel), una fase de uso en donde el niño realiza un desgaste mecánico a través del juego, y una vez finalizada esta primera fase entra al proceso de fosilización (compostaje), en donde como resultado de la intemperización y el desgaste mecánico, se esperarían tiempos de degradación de alrededor de 20 días por gramo de fibra, tiempo que generará cierto grado expectativa en el niño sin llegar a un momento de desinterés, y finalmente se encontraría la segunda fase de juego en donde el usuario recupera el fósil. Cabe mencionar, que el tiempo de degradación total se calcularía con base al peso total del objeto final producido comercialmente, por lo que el tiempo total de compostaje puede

ser manipulado de acuerdo a las necesidades del usuario, a través de la variación del tamaño y densidad del objeto.

Por otro lado, se debe tomar en cuenta que la humedad no es el único factor que influye en la biodegradabilidad del material, los tratamientos previos realizados al material base (PLA) como las modificaciones texturales y el teñido, pueden modificar los tiempos máximos de degradación del PLA. Lo anterior se evaluó partiendo del desarrollo experimental relativo a las características estéticas del sustrato, coloración y textura. En donde, se logró desarrollar tonalidades de acuerdo a la estética del juguete, tonos verdes y colores complementarios, de gran saturación y brillo, que ratificaron que debido a que el índice de refracción del sustrato es ligeramente mayor que el del PET, se pueden lograr las mismas intensidades a menores concentraciones de colorantes, reduciendo el costo del proceso, ya que en adicción se debe trabajar a menores temperaturas en consecuencia de la sensibilidad térmica de la polilactida.

Posteriormente, se cotejó el efecto del proceso de teñido sobre el peso molecular medio y resistencia a la tracción del tejido, en todos los casos se observaron los efectos de degradación química, con pérdida de hasta 4 gr gramos de fibra (GPC) y/o alrededor de 200 cN/tex en Fr (dinamometría). Aunque esto apunta a una disminución en el tiempo de vida del objeto, debido a que no se ha documentado el proceso de biodegradación por sistema de compostaje del sustrato de PLA teñido, es arriesgado ratificar este comportamiento, ya que se esperaría que los colorantes tuvieran un efecto de resistencia a la acción microbiana. Del mismo modo, el texturizado aportó no sólo características estéticas al material, sino que a través de una prueba de dinamometría se observó un aumento en Fr de alrededor de 40 cN/tex, lo que indica que el proceso de fijado térmico orienta en cierta medida las macromoléculas y genera cristalización que mejora la resistencia mecánica del PLA. En adicción, al momento de trabajar con tejidos texturizados generados a partir de hilos a 2 cabos con torsión, se esperaría un aumento en la resistencia a la biodegradación, ya que el área superficial expuesta se reduciría por la compactación generada en el retorcido. Por lo que se recomienda extender los trabajos en

relación a la biodegradación del sustrato de PLA en las condiciones finales de manufactura (coloración y texturizado), para realizar un cálculo exacto del tiempo de vida del objeto por gramo de fibra utilizado y de esta manera evaluar la factibilidad del objeto final.

En conclusión, al abordar las propiedades del PLA, se logró observar las características positivas del sustrato, en donde la biodegradabilidad abre nuevas posibilidades de uso, sin embargo, el estudio y experimentación de otras de sus características, como la semicristalinidad, la termoplastisidad y el índice de refracción, permitieron consolidar no sólo el concepto de diseño, sino dar a conocer este material y demostrar las cualidades que lo enfilan como un posible material de sustitución para polímeros derivados del petróleo, dado que su versatilidad le permite adaptarse a diferentes usos y requerimientos de la industria actual, siendo más que una alternativa ecológica.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. **Abd El-Rehim**, H.A., Hegazy, E.-S.A., Ali, A.M., Rabie, A.M. (2004) Synergistic effect of combining UV–sunlight–soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blends. *J Photochem Photobiol A*, vol. 163, p. 547.
2. **Artham**, T., Doble, M. (2008) Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates. (2008) *Macromol Biosci*, vol. 8, p. 14.
3. **Auras**, R., Harte, B., Selke, S. (2004) An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci*, vol. 4, p. 835.
4. **Benninga**, H. (1990) A history of lactic acid making. Dordrecht, Boston and London. Kluwer Academic Publishers.
5. **Briassoulis**, D. (2004) Mechanical design requirements for low tunnel biodegradable and conventional films. *Biosyst Eng*, vol. 87, p. 209.
6. **Briassoulis**, D. (2005) The effects of tensile stress and the agrochemicals Vapam on the ageing of low density polyethylene (LDPE) agricultural films. Part I. Mechanical behaviour. *Polym Degrad Stab*, vol. 86, p. 489
7. **Briassoulis**, D. (2006) Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under real field conditions. *Polym Degrad Stab*, vol. 91, p. 1256.
8. **Briassoulis**, D. (2007) Analysis of the mechanical and degradation performances of optimised agricultural biodegradable films. *Polym Degrad Stab*, vol. 92, p. 1115.
9. **Brower**, C., Mallory, R., & Ohlman, Z. (2007) Diseño Eco-Experimental. Barcelona: Gustavo Gilli.
10. **Carothers**, W.H., Dorough, G., Van Natta, F.J. (1932) The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *J Am Chem Soc*, vol. 54, p. 761.
11. **Cátedra** ECOMBES de Medio Ambiente (2009) Proyecto de Análisis de Bioplásticos. Resumen Ejecutivo. Madrid.
12. **Cícero**, J.A., Dorgan, J.R., Janzen, J., Garret, J., Runt, J., Lin, J.S. (2002) Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers. *J Appl Polym Sci*, vol. 86, p. 2828.
13. **Conn**, R.E., Kolstad, J.J., Borzelleca, J.F., Dixler, D.S., Filer, L.J., Ladu, B.N., Pariza, M.W. (1995) Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer. *Food Chem Toxicol*, vol. 33, p. 273.
14. **Datta**, R., Tsai, S.-P., Bonsignore, P., Moon, S.-H., Frank, J.R. (1995) Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiol Rev*, vol. 16, p. 221.
15. **De Almeida**, A., Ruíz, J. A., López, N. I., & Pettinari, M. J. (2004). Bioplásticos: Una Alternativa Ecológica. *Química Viva* (3), 122 - 133.
16. **Denton**, M.J., Daniels, P.N. (2002) Textile terms and definitions. 11ª Ed. Manchester. The Textile Institute, p. 80.
17. **Drumright**, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000) Polylactic Acid Technology. *Advanced Materials*, 12(23), 1841.

18. **Duval, C.** (2004). Matériaux dégradables in matières plastiques et environnement, recyclage, valorization, biodégradabilité, écoconception. Jean-Michel Balet, Aide-mémoire. Paris. Dunod.
19. **El-Hadi, A., Schnabel, R., Straube, E., Muller, G., Henning, S.** (2002) Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly(3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends. *Polym Test*, vol. 21, p. 665.
20. **Enomoto, K., Ajioka, M., Yamaguchi, A.** (1994-05-10) Polyhydroxycarboxylic acid and preparation process thereof. United States Patent Office, 5,310,865.
21. **Farrington, D.W., Lunt, J., Davies, S., Blackburn, R.S.** (2005) Poly(lactic acid) fibers. Biodegradable and sustainable fibres, Woodhead Publishing Limited, , cap. 6, p. 191.
22. **FTC.** (2002) Rules and regulations under the textile fiber products identification. 16 CFR Part 303, p.12. Act. Federal Register.
23. **Fuad-Luke, A.** (2002) Manual de Diseño Ecológico. Barcelona: Cartago - Gustavo Gilli.
24. **Gacén, J.** (1991a) Fibras de poliéster. 2ª ed. ampliada. Terrassa: UPC. ETSEIT. Càtedra de Polímers Tèxtils i Fibres Químiques, p. 45.
25. **Gacén, J.** (1991b) Fibras Textiles, Propiedades y Descripción (curso básico). Terrassa: UPC. ETSEIT. Càtedra de Polímers Tèxtils i Fibres Químiques, cap. 2 y 5.
26. **Gacén, I.** (2004) Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y en su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a temperaturas vecinas. Tesis doctoral, UPC, Departament D'Enginyeria Tèxtil i Paperera-
27. **Garlotta, D.** (2001) A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ*, vol. 9, p. 63.
28. **Glass, J.E., Swift, G.** (1989) Agricultural and synthetic polymers, biodegradation and utilization. ACS Symposium Series, 433. Washington DC: American Chemical Society; p. 9.
29. **Glenz, W., Peterlin, A.** (1970) Infrared studies of drawn polyethylene part I. Changes in orientation and conformation of highly drawn linear polyethylene. *J Macromol Sci Phys*, vol. 4, p. 473.
30. **Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J.** (2007) Poly(lactic acid) fiber: An overview. *Prog Polym Sci*, vol. 32, p. 455.
31. **Gu, J.D., Ford, T.E., Mitton, D.B., Mitchell, R.** (2000) Microbial corrosion of metals. The Uhlig Corrosion Handbook. 2ª Edición. New York. Wiley, p. 915.
32. **Härkönen, M., Hiltunen, K., Malin, M.; Seppälä, J V.** (1995) Properties and polymerization of biodegradable thermoplastic poly(ester-urethane). *J Macromol Sci*, Part A, vol. 32, p. 857.
33. **Hartmann, M. H.** (1998) Biopolymers from renewable resources, cap. 15, p. 367. (<http://books.google.es/>).
34. **Hearle, J.W.S., Miles, L.W.** (1971) The setting of fibres and fabrics. 1ª Ed. Watford: Merrow Publishing.

35. **Helbling**, C., Abanilla, M., Lee, L., Karbhari, V.M. (2006) Issues of variability and durability under synergistic exposure conditions related to advanced polymer composites in civil infrastructure. *Compos Part A-Appl Sci*, vol. 37, p. 1102.
36. **Henton**, D. E., Gruber, P., Lunt, J., Randall, J. (2000) Polylactic acid technology. Natural fibers, biopolymers and biocomposites, (cap. 16, p. 527.
37. **Hopwood**, B., Mellor, M., & O'Brien, G. (2005) Sustainable Development: Mapping Different Approaches. *Sustainable Development*, 13(1), 38-52.
38. **Iovino**, R., Zullo, R., Rao, M.A., Cassar, L., Gianfreda, L. (2008) Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polym Degrad Stab*, vol. 93, p. 147.
39. **Ipekoglu**, B., Böke, H., Cizer, O. (2007) Assessment of material use in relation to climate in historical buildings. *Build Environ*, vol. 42, p. 970.
40. **Jakubowicz**, I., Yarahmadi, N., Petersen, H. (2006) Evaluation of the rate of abiotic degradation of biodegradable polyethylene in various environments. *Polym Degrad Stab*, vol. 91, p. 1556.
41. **Jamshidi**, K., Hyona, S.-H., Ikada (1988) Y. Thermal characterization of polylactides. *Polymer*, vol. 29, p. 2229.
42. **Kashima**, T., Kameoka, T., Higuchi, C., Ajioka, M., Yamaguchi (1995-06-10) A. Aliphatic polyester and preparation process thereof. United States Patent Office, 5,428,126.
43. **Kharas**, G.B., Sanchez-Riera, F., Severson, D.K. (1994) Plastics from microbes. Munich: Hanser, p. 93.
44. **Kounty**, M., Lemaire, J., Delort, A.M. (2006) Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, vol. 64, p. 1243.
45. **Krzan**, A., Hemjinda, S., Miertus, S., Corti, A., Chiellini, E. (2006) Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polym Degrad Stab*, vol. 91, p. 2819.
46. **Le Digabel**, F., Averous, L. (2006) Effects of lignin content on the properties of lignocellulose-based biocomposites. *Carbohydr Polym*, vol. 66, p. 537.
47. **Lowe**, C.E. (1954-02-02)Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester. United States Patent Office, 2668162.
48. **Lunt**, J. (1998) Large scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polym Degrad Stab*, vol. 59, p. 145.
49. **Lunt**, J., Shafer, A.L. (2011) Polylactic Acid Polymers from Corn: Potential Applications in the Textile Industry. W. Cargill Dow Polymers LLC, Ed., Minesota, MN, EUA. vol. 29, p. 191.
50. **Lucas**, N., Bienaime, C., Belloy, C., Queneudec, M., Silvestre, F., Nava-Saucedo, J.E. (2008) Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, vol. 73, p. 429.
51. **Marsal**, F., Okuda, K., Toneu, J.M., Yamasaki, S. (1994) Resistencia a la tracción y elasticidad de los hilos. Parametría de hilos. Barcelona: Edicions UPC, cap. 3, p. 55.

52. **Muller, R.J., Witt, U., Rantze, E., Deckwer, W.D. (1998)** Architecture of biodegradable copolyesters containing aromatic constituents. *Polym Degrad Stab*, vol. 59, p. 203.
53. **NatureWorks®, (2005)** Dyeing & finishing woven fabrics of Ingeo™ Fiber, Technical Bulletin 261104.
54. **NatureWorks®, (2005b)** PLA Polymer 6201D, Fiber Melting Spinning.
55. **Norma UNE-EN 13392:2001.** Textiles. Monofilamentos. Determinación de la densidad lineal.
56. **Norma UNE-EN 13432:2001.** Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje.
57. **Norma UNE-EN 13844:2003.** (Textiles. Monofilamentos. Determinación del encogimiento térmico)
58. **Norma UNE-EN 71.** Seguridad de los juguetes - Parte 9 Compuestos químicos orgánicos.
59. **Norma UNE-EN ISO 139:2005.** Textiles. Atmosferas normales para acondicionamiento y ensayo
60. **Norma UNE-EN ISO 2062:2010.** Textiles. Hilos arrollados. Determinación de la fuerza o carga de rotura y alargamiento en la rotura de los hilos individuales con un equipo de velocidad constante,
61. **Norma NM-T-547 EMA.** Tratamiento antipútrido, método de ensayo, prueba biológica.
62. **Ojumu, T.V., Yu, J., Solomon, B.O. (2004)** Production of polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *Afr J Biotechnol*, vol. 3, p. 18.
63. **Perepelkin, K.E. (2002)** Polylactide fibres: fabrication, properties, use, prospects. *Fibre Chem*, vol. 34, p. 85-100.
64. **Pierri, N. (2005).** "Historia del Concepto de Desarrollo Sustentable". En G. Foladori, y N. Pierri, ¿Sustentabilidad? Desacuerdos sobre el Desarrollo Sustentable (págs. (pp. 27-79)). México: Miguel Ángel Porrua, UAZ, Cámara de Diputados LIX Legislatura, ISBN 970-701-610-8.
65. **Plastivida (Argentina). (2007)** Degradación de los materiales plásticos. Boletín técnico informativo N° 21,
66. **Platzer, N. (1989),** Encyclopedia of polymer science and engineering, volume 10, second edition, by Mark, Bikales, Overberger, and Menges, Eds., Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1987, 835 pp. Price: \$200.00. *J. Polym. Sci. C Polym. Lett.*, 27: 41.
67. **Prevorsek, D.C., Harget, P.J., Sharma, R.K., Reimschuessel, A.C. (1973)** Nylon 6 fibers: changes in structure between moderate and high draw ratios. *J Macromol Sci Phys*, vol. 8, p. 127.
68. **Prevorsek, D.C., Tirpak, G.A., Harget, P.J., Reimschuessel, A.C. (1974)** Effects of thermal contraction on structure and properties of PET fibers. *J Macromol Sci Phys*, vol. 9, p. 733.

69. **Raymond**, P.W.S. (2005). Analytical Instrumentation Handbook. Seddlescombe, East Sussex, UK: Marcel Dekker.
70. **Real Decreto** 2322/2004-21769, BOE núm. 313, p. 42214.
71. **Sanz**, J.L. (2009) Los dinosaurios, un mito cultural. Revista Digital Universitaria, Unidad de Paleontología, Universidad Autónoma de Madrid.

<http://www.revista.unam.mx/vol.10/num2/art09/int09.htm>
72. **Schindler**, J., Zittel, W., & Bölkow, L. (2008). Crude Oil, The Supply Outlook. Alemania: Energy Watch Group.
73. **Shah**, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S. (2008) Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, vol. 26, p. 246.
74. **Skoog**, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edición. Madrid: McGraw Hill.
75. **Suesat**, J., Suwanruji, P. (2011). Dyeing and Fastness Properties of Disperse Dyes on Poly (Lactic Acid) Fiber, Textile Dyeing, Peter J. Hauser (Ed.), ISBN: 978-953-307-565-5, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/textile-dyeing/dyeing-and-fastness-properties-of-disperse-dyes-on-poly-lactic-acid-fiber>
76. **Suizu**, H., Takagi, M., Ajioka, M., Yamaguchi, A. (1996-03-05) Purification process of aliphatic polyester. United States Patent Office, 5,496,923
77. **Tsuji**, H., Ikada, Y. (2000) Properties and morphology of poly(L-lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(L-lactide) in phosphatebuffered solution. *Polym Degrad Stab*, vol. 67, p. 179.
78. **Tsuji**, H., Echizen, Y., Nishimura, Y. (2006) Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polym Degrad Stab*, vol. 91, p. 1128.
79. **Valcárcel**, M., Gómez, A. (1990) Técnicas analíticas de separación. Barcelona: Reverte, p. 573.
80. **Van Krevelen**, D.W. (1976) Properties of polymers, their estimation and correlation with chemical. New York: Elsevier, p. 17.
81. **Van Ness**, J. H. (1981) Encyclopedia of Chemical Technology. 3ª edición. New York: John Wiley & Sons, vol. 16, p. 80.
82. **Vidal Rubio**, E. (2010). Estudio de la Variación de las Fibras de Poliláctida al Envejecimiento. Tesis no publicada de Ingeniería Industrial, Universidad Politécnica de Cataluña. Terrassa, Barcelona, España.
83. **Vink**, E.T., Rábago, K. R., Glassner, D. A., Springs, B., O'Connor, R., & Kolstad, P. R. (2004). The sustainability of Nature Works™ Polylactide Polymers and Ingeo™ Polylactide Fibers: an Update to the Future. *Macromolecular Bioscience*(4), 551 - 564.
84. **Wiles**, D.M., Scott, G. (2006) Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym Degrad Stab*, vol. 91, p. 1581.
85. **Wyart**, D., (2007) Les polymères biodégradables. Techniques de l'ingénieur. Disponible en: www.techniques-ingenieur.fr. 15 julio 2010.

86. **Web 1**, (2012) <http://en.european-bioplastics.org/environment/lcelca/>, última consulta noviembre 2012.
87. **Web 2**, (2012) <http://aentan.com/design/is-jonathan-ive-and-dieter-rams-influenced-by-japanese-aesthetics/>
88. **Web 3**, (2012) http://www.likecool.com/Pratone_Chair--Seating--Home.html, última consulta noviembre 2012.
89. **Web 4**, (2012) <http://www.donnamoderna.com/casa/anni-60-e-l-epoca-dei-colori-forti-e-della-plastica/foto-5>, última consulta noviembre 2012.
90. **Web 5**, (2012) http://www.homefurniture.com.cn/products/Eero_Aarnio_Pony_Chair_HT-A614.htm, última consulta noviembre 2012.
91. **Web 6**, (2012) <http://t.co/VrRYMwoH>, última consulta noviembre 2012.
92. **Web 7**, (2012) http://www.hunterlab.com/appnotes/an02_01.pdf, última consulta noviembre 2012.
93. **Wu**, C.-s. (1995) Handbook of Size Exclusion Chromatography. New York: Marcel Dekker.
94. **Yew**, G.H., Mohd Yusof, A.M., Mohd Ishak, Z.A., Ishiaku, U.S. (2006) Water absorption and enzymatic degradation of poly(lactic acid)/rice starch composites. *Polym Degrad Stab*, vol. 90, p. 488.
95. **Yi**, H., Zhiyong, Q., Hailian, Z., Xiaobo, L. (2004) Alkaline degradation behavior of polyesteramide fibers: surface erosion. *Colloid Polym Sci*, vol. 282, p. 972.
96. **Zhang**, X., Wyss, U. P., Pichona, D., Goosen, M. F. A. An (1994) Investigation of poly(lactic acid) degradation. *J Bioact Comp Polym*, vol. 9, p. 80.