



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE
AMBIENTAL

Proyecto Integrador Profesional



“APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN
ENFOQUE AMBIENTAL”

Autora: **Jessica Elizabeth San Martín Aviles**

Directora: **Dra. Miria Baschini**

Co-Directora: **Micaela A. Sanchez**

Carrera: **Ingeniería Química**

Universidad Nacional del Comahue

Neuquén 2023



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Agradecimientos

Especialmente agradezco a las *directoras de este proyecto, Miria y Mica, que me ayudaron en este tramo final de la carrera y me guiaron cada vez que lo necesité, siempre con la mejor predisposición y sobre todo les agradezco por brindarme esa calidez humana que las caracteriza a ambas.*

A Andrea Maggio, con quien compartí muchísimos momentos importantes durante el transcurso de la carrera y quien me contactó con mis tutoras para poder empezar mi proyecto en el Laboratorio de Aguas y Arcillas.

A Luciano, que es mi compañero de vida desde hace 17 años y a quien amo con todo mi ser.

A mis padres Juan y Choni, mi hermana María quienes me acompañaron y me incentivaron siempre para que termine la carrera.

A mis suegros Omar y Gaby, que al igual que mis padres me acompañaron y me siguen acompañando en todos los aspectos de la vida.

A Néstor y Cristina quienes, con un objetivo democratizador, dejaron su impronta en el sistema universitario argentino, a través de la implementación de un conjunto de políticas y programas para mejorar las oportunidades de acceso a la universidad de los sectores más desfavorecidos de la sociedad.

Resumen

Desde la llegada de los plásticos la forma en la que realizamos muchas de las actividades comunes de las poblaciones humanas, se modificó. Envolturas, embalajes, almacenamiento de alimentos, envasado de fármacos, pesticidas, cosméticos, diseño de ropa, etc., fueron solo algunos de los campos colonizados por el uso de los plásticos. El daño ambiental ocasionado por estos materiales, generalmente no biodegradables, ya es un tema crítico a escala global, que afecta a todas las especies.

Desde hace algunos años se experimentan nuevas maneras de obtener materiales poliméricos biodegradables o aún mejor, compostables, derivados de productos naturales tales como el almidón, la celulosa, entre otros.

En otro orden de cosas, resulta ser una práctica actual y ancestral la de colocarse sobre partes del cuerpo parches con arcillas, o peloides, sistemas que tienen en común con los suelos muchas de sus propiedades. En tiempos recientes, los plásticos se incorporaron a este tipo de tratamientos como material de cobertura en la zona de aplicación pretendiendo mejorar el efecto térmico, lo que genera una inmensa cantidad de residuo que afecta al ambiente.

Durante el desarrollo de este trabajo se analizó el potencial de un polímero compostable de ácido poliláctico (PLA) en comparación con el polietileno de baja densidad (PEBD) que se utiliza actualmente en peloterapia. En los ensayos se evaluó la descomposición de los polímeros en compost a temperatura constante, y siguiendo la evolución del proceso mediante técnicas analíticas estandarizadas.

Los resultados obtenidos muestran que el PLA (compostable) resulta sumamente adecuado en cuanto a sus propiedades para reemplazar el uso de PEBD, con el inmenso valor agregado de disminuir de manera considerable el daño ambiental ocasionado por los desechos del material.

Abstract

Since the advent of plastics, the way in which we carry out many of the common activities of human populations has changed. Wrapping, packaging, food storage, drug packaging, pesticides, cosmetics, clothing design, etc., were just some of the fields colonized using plastics. The environmental damage caused by these materials, generally non-biodegradable, is already a critical issue on a global scale, which affects all species.

For some years, new ways of obtaining biodegradable or even better, compostable polymeric materials, derived from natural products such as starch, cellulose, among others, have been experimented.

In another order of things, it turns out to be a current and ancestral practice to place patches with clay, or peloids, on parts of the body, systems that have many of their properties in common with soils. In recent times, the plastics were incorporated into this type of treatment, specifically as a covering material for the application area, with the aim of improving the thermal effect, generating an immense amount of waste that affects the environment.

During the development of this work, the potential of a compostable polylactic acid (PLA) polymer was analyzed in comparison with the low-density polyethylene (PEBD) currently used in pelotherapy. In the tests, the decomposition of the polymers in compost was evaluated at constant temperature, and following the evolution of the process by means of standardized analytical techniques.

The results obtained show that PLA (compostable) is highly suitable in terms of its properties to replace PEBD in use, with the immense added value of considerably reducing the environmental damage caused by material waste.



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Tabla de contenido

Resumen.....	1
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos.....	4
Glosario	4
Índice de Figuras	5
Índice de Gráficos	7
Índice de Tablas	8
Capítulo 1. Introducción: Peloide, Peloterapia, Copahue	9
1.1 Peloide, Peloterapia y uso de un Polímero de envoltura	9
1.2 Características Generales del Centro Termal Copahue.....	12
Capítulo 2: Polímeros para Peloterapia	12
2.1 Polímero actualmente utilizado en Peloterapia.....	13
2.1.1 Caracterización mediante FTIR.....	13
2.1.2 Caracterización DSC.....	16
2.1.3 Estructura y propiedades del PEBD	19
2.1.4 Síntesis del PEBD	21
2.1.5 Desarrollo industrial del PEBD.....	23
2.1.6 Proceso productivo asociado a la síntesis del PEBD.....	26
2.1.7 Degradación del PEBD	29
2.1.8 Aspectos Ambientales	31
2.1.9 Aspectos Financieros del PEBD.....	32
2.2 Polímero con potencial uso en Peloterapia.....	33
2.2.1 Caracterización FTIR	33
2.2.2 Caracterización DSC.....	35
2.2.3 Estructura del PLA	36
2.2.4 Propiedades del PLA	37
2.2.5 Síntesis de PLA.....	41
2.2.6 Desarrollo Industrial del PLA	45
2.2.7 Proceso productivo asociado a la síntesis del PLA.....	46
2.2.8 Degradación del PLA.....	50
2.2.9 Aspectos Ambientales	51
2.2.10 Aspectos Financieros del PLA	52
Capítulo 3. Influencia de los polímeros en las propiedades térmicas de los fangos	53
3.1 Propiedades termo terapéuticas de los fangos.....	53



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

3.2 Curvas de enfriamiento de peloide con envolturas	54
Capítulo 4. Implicancias ambientales	62
4.1 Análisis de biodegradación en compost casero	62
4.2 Degradación en medio acuoso	74
Ensayo de degradación en agua del Volcán Copahue	76
Ensayo de degradación en H ₂ SO ₄ diluido.....	76
Caracterización con espectroscopía FT-IR, Microscopio y análisis Microbiológico.....	77
4.3 Discusión General del Capítulo.....	82
Capítulo 5: Estudio de Mercado	84
5.1. Encuesta	84
5.2 Interpretación de respuestas de la encuesta	85
5.3 Conclusiones Generales.....	86
5.4 Sugerencias para futuras líneas de investigación.....	87
6. Apéndice.....	87
Apéndice A: Ajustes de curvas de enfriamiento.....	87
Apéndice B: Encuesta: “Repensando alternativas al uso de productos plásticos”	90
Apéndice C: Respuestas a la encuesta.....	94
Bibliografía	99



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Objetivo General

Aportar información referente al uso de materiales adicionales en tratamientos de peloterapia, tales como los polímeros de cobertura utilizados en los pacientes, que actualmente implican una fuente de contaminación al ambiente.

Objetivos Específicos

- ✚ Determinar qué tipos de materiales poliméricos se utilizan actualmente en los tratamientos de peloterapia, y las implicancias ambientales de su utilización.
- ✚ Analizar la posibilidad de sustitución de los mismos, por materiales compostables o simplemente lograr su eliminación.
- ✚ Evaluar parámetros termoterápicos de peloides asociados a la presencia y/o ausencia de estos materiales.
- ✚ Proponer un sistema de aplicaciones de peloides, más amigable ambientalmente que la que se lleva a cabo en la actualidad.
- ✚ Estudiar los procesos de elaboración, producción y los métodos de tratamiento de los materiales compostables, a escala industrial.

Glosario

AL: Ácido Láctico

AV: Agua de Volcán

BPA: Bisfenol A

BPI: Instituto de Producción Biodegradables

CAIP: Cámara Argentina de la Industria Plástica

CATAE: Mineral de tipo montmorillonita que se utilizó en la mezcla inicial del fango de maduración

CEP: Centro de Estudios para la Producción

Cp: Calor específico

Cs: Capacidad Calorífica del Sistema

DE: Disruptores Endócrinos

DSC: Calorimetría de Barrido Diferencial

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier)

IPA: Instituto Petroquímico Argentino

LS: Laguna Sulfurosa

PDA: Agar de Papa y Dextrosa

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de Alta Densidad

PEBD: Polietileno de baja densidad

PET: Polietileno Tereftalato

PLA: Ácido Poliláctico

PP: Polipropileno

PS: Poliestireno

PVC: Policloruro de Vinilo



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

ROP: Polimerización por Ruptura de Anillo-ring Opening Polymerization

Tg: Temperatura de transición vítrea

Tm: Temperatura de fusión

Tr: Tiempo de relajación

Índice de Figuras

Figura 1: Componentes presentes durante la aplicación de un peloide.	10
Figura 2: Tratamiento en Peloterapia con envoltura plástica.	11
Figura 3: Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo.....	14
Figura 4: Interferograma convertido en un espectro infrarrojo mediante la Transformada de Fourier.....	14
Figura 5: Equipo Shimadzu IR Tracer-100 utilizado para la espectroscopía infrarroja.	15
Figura 6: a) Polímero convencional utilizado actualmente como cobertura en tratamientos de peloterapia. b) Muestra de polímero colocada en el accesorio del equipo FTIR.	15
Figura 7: a) Equipo Calorímetro Diferencial de Barrido. b) Celdas de referencia y de la muestra. ...	17
Figura 8: a) Cápsulas herméticas de aluminio equivalentes a TA Instruments T zero. b) Muestra introducida en la cápsula. c) Prensa utilizada para el encapsulamiento de la muestra. d) Muestra y material de referencia colocados en el equipo.	18
Figura 9: unidad repetitiva del PE.	19
Figura 10: a) Cadena de PE, b) Imagen en tercera dimensión de la cadena de polímero.	20
Figura 11: Molécula de PEAD	20
Figura 12: Molécula de PEBD	20
Figura 13: Mecanismo de formación de radicales libres a partir de peróxido de benzoilo.	22
Figura 14: Mecanismo de propagación de los radicales libres.	22
Figura 15: Finalización de la propagación al consumirse el radical.....	23
Figura 16: Esquema productivo del sector de manufacturas de plástico– elaborado con información disponible a Abril de 2019.	25
Figura 17: Obtención de PEBD por medio de la polimerización de etileno en un reactor tubular....	27
Figura 18: Proceso Productivo de PEBD. Planta de Polímeros.....	27
Figura 19: Esquema de una extrusora.	28
Figura 20: Proceso de calandrado.	28
Figura 21: Límites del análisis del ciclo de vida del film con PLA.	32
Figura 22: a) Polímero compostable con potencial uso como cobertura en tratamientos de peloterapia. b) Muestra de polímero colocada en el accesorio del equipo FTIR.	33
Figura 23: Estructura del PLA	36
Figura 24: Estructura de la Amilosa y la Amilopectina.....	36
Figura 25: Clasificación de plásticos.	38

Figura 26: Símbolos indicativos de materiales Biodegradables/Compostables/Eco-amigable.....	40
Figura 27: Sistemas de etiquetado y certificación de compostabilidad.	41
Figura 28: Mecanismos de obtención del PLA.....	42
Figura 29: Estructura del 2-etilhexanoato de estaño (II) [Sn(Oct)2].	43
Figura 30: Reacción de transferencia para Sn(Oct)2 y formación del alcóxido de Estaño (2).	44
Figura 31: (a) Iniciación, (b) propagación y (c) terminación de la polimerización de la lactida iniciada por el alcóxido de estaño. Fuente: (Báez, 2010).....	44
Figura 32: Isómeros del AL.....	45
Figura 33: Proceso de obtención de PLA sin presencia de disolventes.	47
Figura 34: Secador tipo desecante regenerativo de doble lecho de circuito cerrado típico para secar PLA antes de la extrusión.	48
Figura 35: Máquina extrusora de plásticos	48
Figura 36: Límites del análisis del ciclo de vida del film con PLA.	49
Figura 37: Diferentes métodos de degradación del PLA.	50
Figura 38: Hidrólisis del PLA.....	50
Figura 39: Mecanismo de Hidrólisis del PLA.....	51
Figura 40: a) Equipo calentador donde se llevó a 45°C ambos tubos con sus respectivos sensores. b) Baño termostático regulado en 36°C.....	56
Figura 41: Pecera de vidrio diseñada para realizar el análisis de biodegradación en compost.....	64
Figura 42: Temperatura, pH y Humedad del compost.	64
Figura 43: a) Compost, b) Tamiz malla 200 (74 µm), c) Compost tamizado, d) Tiras de PLA en compost e) Tiras de PEBD en compost.	65
Figura 44: Descripción de los materiales utilizados para la confección de los sacos contenedores..	66
Figura 45: Extracción de las muestras de polímeros y posterior pesaje.....	66
Figura 46: a) primera muestra de PLA extraída del compost b) primera tira de PEBD extraída del compost.	67
Figura 47: Evolución cualitativa de la biodegradación de PLA en compost p1.	68
Figura 48: Evolución de la biodegradación de PEBD en compost p2.....	68
Figura 49: Apariencia de la evolución del PLA en el sistema compost-p2.	69
Figura 50: Observación al microscopio de la tela utilizada para el armado de los sacos contenedores.....	72
Figura 51: a) Evolución en microscopio del PLA y b) PEBD extraídos del sistema Compost P1.....	72
Figura 52: Evolución en microscopio del PLA extraído del sistema Compost 2.	73
Figura 53: Evolución en microscopio del PEBD extraído del sistema Compost 2.	73
Figura 54: Armado y almacenamiento de los sistemas de degradación en medio acuoso AV y H₂SO₄.	76
Figura 55: a) Conductímetro y b) pHmetro utilizado para las mediciones.	76



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Figura 56: Evolución en microscopio del PLA y PE extraído del Sistema H ₂ SO ₄	78
Figura 57: Extracción de la muestra de PLA luego de 120 días en H ₂ SO ₄ y observación en microscopio del sobrenadante.....	78
Figura 58: Cultivo en agar del sobrenadante encontrado en los tubos de 90 y 120 días. Luego de 24 hs de cultivo.	79

Índice de Gráficos

Gráfico 1: Espectro Infrarrojo del polímero convencional utilizado en tratamientos de peloterapia.	16
Gráfico 2: Termograma DSC del polímero convencional. Proceso endotérmico.	19
Gráfico 3: a) Consumo Aparente de materias plásticas durante 2020. b) Consumo Aparente de PEBD por año.	33
Gráfico 4: Espectro Infrarrojo del polímero compostable.....	34
Gráfico 5: Termograma DSC del polímero compostable. Proceso endotérmico.....	35
Gráfico 6: Curvas de enfriamiento de peloide sin envoltura, con cobertura simple y doble de PLA. 58	
Gráfico 7: Curvas de enfriamiento de peloide LS, PEBD simple y PLA simple.....	58
Gráfico 8: Curvas de enfriamiento de peloide sin envoltura, y con coberturas simple para PEBD y doble para PLA.....	59
Gráfico 9: Calor cedido por el sistema peloide-envoltura. Para el método de a) linealización y b) tiempo de relajación.	60
Gráfico 10: Velocidad del calor cedido por el sistema peloide-envoltura, para p del equipo obtenida con TiO ₂	61
Gráfico 11: Avance de la Biodegradación en Compost p2 de PLA y PEBD.	69
Gráfico 12: Espectros IR de Transmitancia del PLA y PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P1.	70
Gráfico 13: Espectros IR de Absorbancia del PLA y PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P1.	70
Gráfico 14: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del sistema Compost-P2.	71
Gráfico 15: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P2.....	71
Gráfico 16: Degradación de PLA y PEBD en AV.....	79
Gráfico 17: Degradación de PLA y PEBD en H ₂ SO ₄	79
Gráfico 18: pH y Conductividad de la solución ácida de contacto con el PLA a diferentes tiempos..	79
Gráfico 19: pH y Conductividad de la solución ácida de contacto con el PEBD a diferentes tiempos.	80
Gráfico 20: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del Sistema Agua de Volcán.	80



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Gráfico 21: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PEBD luego de ser extraídos del Sistema Agua de Volcán.	81
Gráficos 22: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del Sistema H₂SO₄.....	81
Gráficos 23: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia de PEBD luego de ser extraídos del Sistema H₂SO₄.....	82

Índice de Tablas

Tabla 1: Principales señales observadas en el espectro infrarrojo del polímero convencional.	16
Tabla 2: Propiedades del PEBD	21
Tabla 3: Procesos de transformación: características generales.	24
Tabla 4: Principales señales observadas en el espectro infrarrojo del polímero compostable.....	34
Tabla 5: Propiedades del PLA.....	38
Tabla 6: Compañías Fabricantes de films en Argentina.	52
Tabla 7: Determinación del calor específico del Fango LS, obtenido con el Método de linealización y de tiempo de relajación tr.	59
Tabla 8: Calor cedido Q_{total} por el sistema peloide-envoltura.....	59
Tabla 9: Velocidad de cesión de calor del sistema peloide-envoltura.	60
Tabla 10: Características del agua de Volcán Copahue.	75
Tabla 11: Porcentaje de pérdida de masa (% P_m) durante los procesos de degradación.	83
Tabla 12: Análisis cuantitativo de los cambios presentados en las bandas características en el estudio de la degradación del PLA.	83
Tabla 13: Valor de Z correspondiente a diferentes niveles de confianza.	84

Capítulo 1. Introducción: Pelloide, Peloterapia, Copahue

1.1 Pelloide, Peloterapia y uso de un Polímero de envoltura

Los peloides termales son productos naturales formados por una fase sólida, que puede ser orgánica y/o mineral y otra fase líquida, que puede consistir en un agua mineromedicinal, agua de mar o agua de lago salado. La naturaleza del pelloide es la de un compuesto coloidal, es decir, las partículas sólidas que lo componen están dispersas en la fase líquida (Gómez Pérez, 2012).

La palabra pelloide no está reconocida en el diccionario de la Real Academia Española; etimológicamente el término proviene del griego pelos “pelòs” que significa fango o lodo y el sufijo del latín “(o)ides” que significa “con forma o aspecto de...”, por lo que etimológicamente designa un material con aspecto de fango o lodo (Salinas Federico, 2021).

La definición más moderna del término pelloide establece que:

“Pelloide es un lodo madurado o una suspensión o dispersión de barro con propiedades curativas o propiedades cosméticas, compuesto de una mezcla compleja de materiales de grano fino de origen geológico y/o biológico, agua mineral o agua de mar, y compuestos orgánicos comúnmente originados por una actividad metabólica biológica” (Ankli et al., 2015).

Los peloides presentan características térmicas que los hacen ideales para su uso en termoterapia. Su alta capacidad retentiva junto con su baja conductividad térmica favorece la pérdida gradual del calor. Por ello, el cuerpo humano tolera la aplicación de los peloides a mayor temperatura que, por ejemplo, la aplicación del agua en hidroterapia durante un tiempo prolongado. A este efecto termoterápico hay que añadirle el efecto producido por las aguas mineromedicinales que componen la fase líquida del pelloide, las cuales aportan iones que serán intercambiados al poner en contacto la piel y el fango (Gómez Pérez, 2012).

Se define la Peloterapia como la aplicación externa de peloides con fines terapéuticos y/o cuidado de la piel.

Durante el proceso de aplicación de un pelloide se van a producir una serie de intercambios entre las diferentes partes implicadas, por eso se debe tener en cuenta el sistema en forma global (Figura 1). Desde el punto de vista físico, este sistema estaría compuesto por tres fases: una de ellas se correspondería con la piel sobre la que es aplicado el fango, otra sería el pelloide propiamente dicho y una tercera que variará en función de si deja al aire el pelloide o si se cubre con una camisa o manta térmica (Gómez Pérez, 2012).

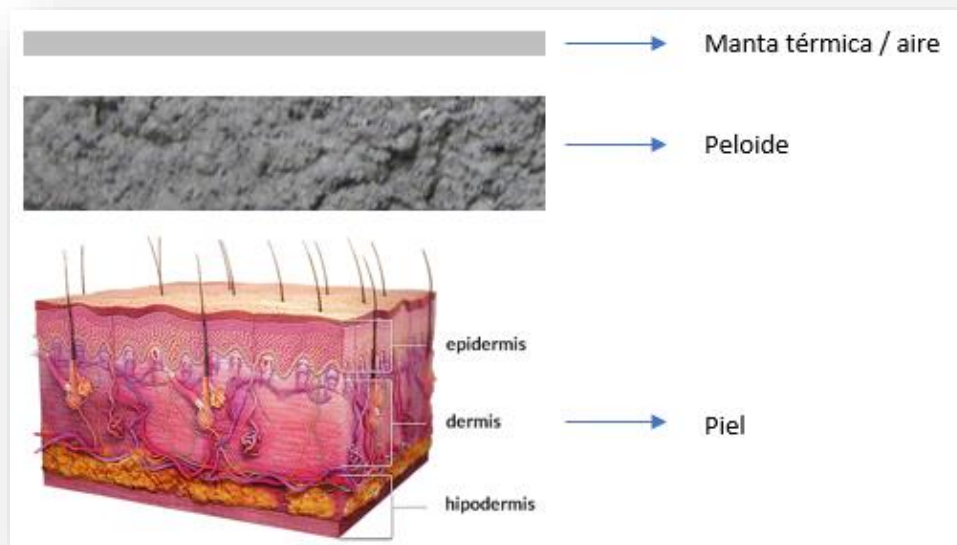


Figura 1: Componentes presentes durante la aplicación de un peloide.

Fuente: elaboración propia adaptado de (Gómez Pérez, 2012)

La Piel: el espesor de la piel varía entre 0,5 y 4 mm a lo largo de todo el cuerpo dependiendo de la zona estudiada. Su principal función es actuar como barrera protectora. La piel se encarga de aislar y proteger al organismo, a la vez que contribuye en el mantenimiento de sus estructuras. Pero también es función de este órgano actuar como sistema de comunicación con el medio que le rodea y, gracias a que posee una membrana semipermeable es posible el paso de ciertas sustancias a través de ella, hecho que va a permitir el intercambio de iones entre la piel y el peloide. Por otro lado, en la piel se encuentran los receptores sensoriales, a través de los cuales percibimos la temperatura, la presión y otras sensaciones. Es por ello, que la piel también se encarga de la regulación de la temperatura corporal. Para lograr estas funciones, este órgano se compone de tres capas que se describen brevemente a continuación:

- ✚ Epidermis: es la capa más externa, está compuesta por células muertas que se originan en las capas más inferiores de la misma y se van renovando continuamente. Estas células muertas se acumulan sobre la superficie de la piel formando una capa de queratina que debe eliminarse periódicamente. La epidermis está formada a su vez por cuatro capas, una más en las palmas de las manos y plantas de los pies.
- ✚ Dermis: está cubierta por la epidermis y en ella se encuentran las fibras nerviosas responsables de las sensaciones, las glándulas sebáceas que protegen y lubrican la piel, las glándulas sudoríparas que regulan la temperatura corporal y eliminan toxinas, las células adiposas que proporcionan aislamiento térmico y protegen, los folículos pilosos y las fibras de colágeno y elastina que se encuentran en la capa más profunda de la dermis. Su función es protectora, de sostén y constituye un enorme depósito de agua, sangre y electrolitos.
- ✚ Hipodermis o tejido subcutáneo graso: es la capa más profunda, se compone de los vasos sanguíneos y linfáticos y los lipocitos que se encargan de la producción de grasa.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

El Pelloide: esta fase la forma el fango o peloide aplicado sobre la piel que, es una mezcla heterogénea, termodinámicamente inestable y que está constituida por una fase líquida y otra sólida. Las formas de aplicación pueden ser variadas. Podemos hablar de aplicaciones parciales o totales, en pincelación o como emplasto, pero lo que se pretende es conseguir que exista un intercambio de calor y sustancias entre esta fase y la inmediatamente inferior. Por ello, en la interfase formada por el peloide y la piel, la transpiración juega un papel de gran importancia. Y va a ser en esta interfase en donde tendrán lugar los intercambios de los diferentes elementos e iones, tanto presentes en el cuerpo humano como en el peloide. Los peloides han resultado ser aptos en tratamientos de enfermedades reumáticas degenerativas como la artrosis o la espondilitis y el reumatismo de partes blandas, afecciones de la piel (psoriasis, acné, etc.), como tratamiento en infecciones de heridas quirúrgicas de pared abdominal y con fines estéticos (Basualdo, 2007).

Aire o camisa térmica: cuando esta fase es el aire se va a producir un intercambio de calor con el ambiente mayor que si se utiliza una camisa o manta térmica. El motivo por el que se suele poner una camisa térmica es que ésta ayuda a retener el calor para conseguir que el efecto de la temperatura se prolongue en el tiempo, evitando así las pérdidas calóricas y, además, produciendo una oclusión que facilita la penetración de los iones presentes en el peloide. La camisa térmica puede estar constituida por diferentes materiales plásticos o puede tratarse de una manta eléctrica.

La aplicación del peloide se realiza habitualmente en caliente a una temperatura que oscila entre 39 y 45°C (312,15 y 318,15 K). Por ello, cuando el peloide es aplicado sobre la superficie cutánea se va a producir transferencia de calor entre ambos, pero también entre el peloide y la fase inmediatamente superior, que puede ser el aire o la camisa térmica. En este último caso la transferencia de calor es más prolongada al impedirse su pérdida por efecto de la envoltura de la manta térmica.

En el caso particular del Centro Termal de Copahue, luego de la aplicación del peloide en los tratamientos de peloterapia, se cubre la superficie dérmica tratada con una envoltura plástica (Figura 2).



Figura 2: Tratamiento en Peloterapia con envoltura plástica.

Fuente: Gentileza de la Dra. Lorena Vela

El intercambio de calor producido con la piel es la principal acción de los peloides (efecto termoterápico) y, por lo general, se produce del peloide hacia el organismo ya que se suelen aplicar estos productos a una temperatura superior a la corporal, para conseguir así unos efectos terapéuticos determinados. Por el contrario, existen algunos casos en los que los peloides se aplican en frío para producir una transferencia de calor inversa, es decir, del organismo hacia el peloide, o porque eventualmente no resulta conveniente su aplicación en caliente, tal como puede suceder en zonas donde aparecen várices. La temperatura a la que se aplica el peloide va a depender de los efectos que se quieran obtener en función de la dolencia a tratar (Gómez Pérez, 2012).

1.2 Características Generales del Centro Termal Copahue

Copahue se encuentra ubicado al Noroeste de la provincia del Neuquén, en el departamento Ñorquín, a 376 km de la capital de la provincia.

El Complejo Termal de Copahue consta de un predio de aproximadamente 12 hectáreas rodeado de formaciones rocosas con la Cascada del Gigante de fondo, múltiples fumarolas, olletas, respiraderos, vertientes y una serie de lagunas con aguas de variada composición. El centro termal, llamado Complejo de Balneoterapia Rolando Guevara, consta de un edificio o nave central con sus múltiples sectores y una serie de construcciones separadas del mismo por las lagunas o piletas, a saber: Baño 3, Baño 5, Baño 6, Baño 7, Baño 8, Baño 9, Circuito de vapor grupal o comunitario, llamado así por sus dimensiones, Laguna del Chanco y Laguna Verde, con vestuarios y duchas (Baschini et al., 2018). El Baño 9 en particular corresponde al sector de peloterapia, donde se utiliza el fango sulfurado, madurado de manera natural y obtenido de la Laguna Sulfurosa. El fango de color gris plomo es recolectado y trasladado desde su origen hasta el sector en contenedores donde, luego de fraccionarlo, es aplicado manualmente por los auxiliares termales (Baschini et al., 2018). La Laguna Sulfurosa o Laguna Madre, no es apta para baños de inmersión ya que su temperatura es próxima a los 70 °C y en algunos de sus borbotones puede alcanzar hasta 90°C. En su fondo se deposita el peloide gris. Los peloides de Copahue, son una mezcla natural de agua mineral con materias orgánicas e inorgánicas, resultante de procesos geológicos biológicos enriquecidos por numerosos hervideros. Según lo mencionado por Basualdo J y col. (2007), el 44% de la masa de fango de Copahue constituye su fase sólida. Entre los elementos hallados en el examen químico del material sobresalen azufre, silicio, oxígeno y aluminio (Basualdo, 2007).

Existen tres lagunas principales: Laguna Verde, Laguna Sulfurosa y Laguna del Chanco. En los alrededores se ubican varias vertientes, cada una con su nombre y sus mineralizaciones particulares fruto de largos recorridos a través de la tierra dotándolas de características únicas y efectos terapéuticos a través de las llamadas curas hidropínicas o de bebida. Los nombres particulares de las utilizadas son Agua de Copahue, de Limón, del Mate, Sulfurosa y Ferruginosa; dos de ellas son indicadas en nebulizaciones para actuar directamente sobre la mucosa respiratoria (Baschini et al., 2018).

Un apartado especial será para otra vertiente llamada Agua de Volcán, que no se ubica en el predio descrito sino lindando al cráter del volcán. Accorinti y col. (1995) han estudiado las aguas del Volcán Copahue y han podido aislar algunos de sus componentes activos con propiedades antibióticas (Accorinti, 1995).

La superficie total del complejo es de 10.500 m², de los cuales 6.000 m² se encuentran cubiertos por construcción y presenta una capacidad para realizar 2.600 prestaciones termales diarias (Baschini et al., 2018).

Capítulo 2: Polímeros para Peloterapia

Como se mencionó anteriormente, en el Centro Termal Copahue se emplea polímeros durante ciertos tratamientos con fangos, de manera tal de conservar el calor como así también, de evitar manchar otro tipo de cobertores que se utilizan, tales como toallas de tela.

Los polímeros están constituidos por macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas llamadas monómeros, mientras que el vocablo “plástico”, deriva del griego plastikos, que se traduce como moldeable.

A lo largo de este capítulo, se realizará la caracterización mediante FTIR Y DSC del material actualmente utilizado como envoltura en los tratamientos dérmicos de Peloterapia y del material propuesto como su sustituto en dichos tratamientos. Además, se dará información sobre la estructura, propiedades, desarrollo industrial, procesos productivos asociados a la síntesis, aplicaciones, degradación y los aspectos ambientales de cada material antes mencionado.

2.1 Polímero actualmente utilizado en Peloterapia

2.1.1 Caracterización mediante FTIR

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra, mediante la detección de grupos funcionales en las moléculas. Se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie, de la energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Cuando la energía de la radiación electromagnética coincide con la frecuencia de vibración del enlace, se dice que las ondas están en fase y se produce una interacción positiva, en ese momento se produce la absorción de energía por parte del enlace o del sistema. Por lo tanto, del mismo modo que en los análisis de espectroscopia UV-Visible, un espectro de Infrarrojo se obtiene al hacer pasar radiación a través de una muestra que será absorbida en cierta cantidad. Cada pico presente en dicho espectro evidencia la energía asociada a la frecuencia vibracional de una parte de la molécula (Serrano, 2009).

La región del IR se encuentra a menores valores de número de onda con respecto a la del visible, entre 12800 y 10 cm^{-1} aunque los instrumentos de medida más comúnmente utilizados operan en la zona de los 4000 a 200 cm^{-1} . Como estas radiaciones no son lo suficientemente energéticas como para producir transiciones electrónicas, sólo se generan vibraciones en las moléculas, es decir movimiento en los enlaces entre los átomos. Los procesos de absorción de radiación electromagnética provocan modificaciones del estado vibracional de las moléculas. Debido a esto, los espectros vibracionales se consideran una propiedad física única y característica de cada molécula y se pueden usar como “huella dactilar” en la identificación de muestras desconocidas mediante la comparación con espectros de referencia (Serrano, 2009).

Así, es posible establecer la estructura de una sustancia mediante la comparación del espectro IR con el correspondiente a una sustancia patrón. Cuando dos espectros coinciden a lo largo de todo el rango de frecuencia, es posible asegurar que se trata del mismo compuesto.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica pero también para compuestos inorgánicos. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

La interacción entre la radiación y la materia puede provocar tres fenómenos: absorción, transmisión y reflexión. Las técnicas convencionales de IR miden la absorbancia o transmitancia de la muestra cuando incide una radiación electromagnética. Un espectrómetro infrarrojo emite un interferograma el cual representa la lectura de luz de “salida” en función de la posición del espejo, tal como se muestra en la Figura 3. El espectrofotómetro IR aplica el método de transformada de Fourier,

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

el cual convierte los datos en bruto obtenidos por el equipo en un espectro de fácil lectura. Un ejemplo de un interferograma transformado en un espectro infrarrojo se presenta en la Figura 4 (Salinas, 2021).

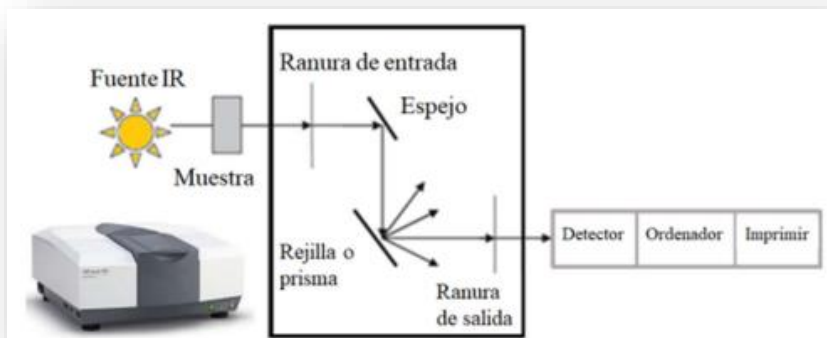


Figura 3: Esquema de funcionamiento de un espectrofotómetro infrarrojo.

Fuente: (Salinas, 2021)

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se utilizan los procedimientos de la primera y segunda derivada. La primera derivada provoca en una banda un incremento mejorando su observación. La segunda derivada origina, para cada banda u hombro en el espectro de FTIR, bandas negativas, lo que mejora su resolución. La ventaja del ajuste por derivadas se puede apreciar de mejor manera en espectros complejos de FTIR en donde se dificulta su interpretación cualitativa o cuantitativa (Salinas, 2021).

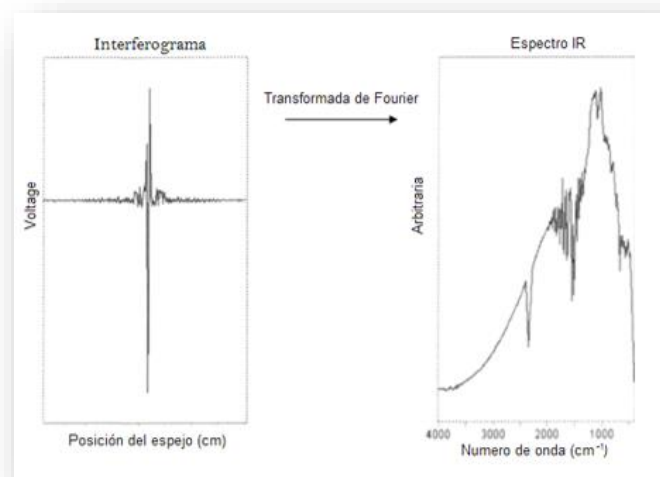


Figura 4: Interferograma convertido en un espectro infrarrojo mediante la Transformada de Fourier.

Fuente: (Salinas, 2021)

Experimental

Para analizar las interacciones químicas en el polímero convencional, se utilizó un equipo de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu IRTracer-100 (Figura 5). Cada espectro es el promedio de 40 barridos a una resolución de 0.25 cm^{-1} de $4000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$.



Figura 5: Equipo Shimadzu IR Tracer-100 utilizado para la espectroscopía infrarroja.

Dpto. de Mecánica UNCo

Se logró adquirir el polímero convencional que actualmente se utiliza como cobertura o manta térmica en el centro Termal de Copahue. Se cortó una muestra rectangular del polímero y se colocó en el accesorio para láminas que posee el equipo (Figura 6).

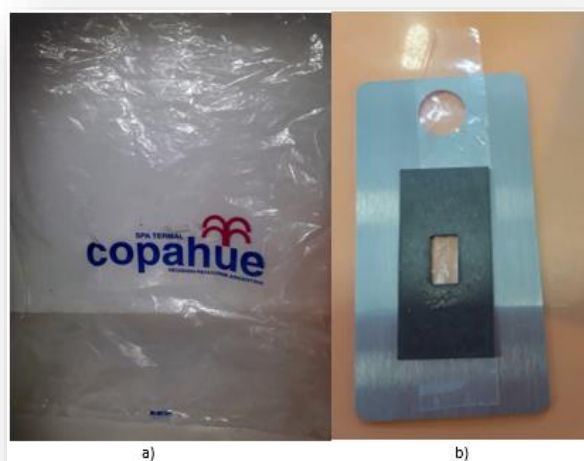


Figura 6: a) Polímero convencional utilizado actualmente como cobertura en tratamientos de peloterapia. b) Muestra de polímero colocada en el accesorio del equipo FTIR.

Resultados y Discusión

En el Gráfico 1 se presentan los resultados de espectroscopía Infrarroja del polímero convencional, presentando señales características del Polietileno (PE) que se resumen en la Tabla 1 (Velandia Cabra, 2017). Sin embargo, no es posible asegurar si se trata de Polietileno de Baja Densidad (PEBD) o Polietileno de Alta Densidad (PEAD), ya que son químicamente iguales y por ende, las bandas de absorción en el infrarrojo son idénticas (Velandia Cabra, 2017). Por esta razón, se realizó el análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), para caracterizar al material según su densidad.

Tabla 1: Principales señales observadas en el espectro infrarrojo del polímero convencional.

Frecuencia (cm ⁻¹)	Enlace
2918	Movimiento de tensión de los enlaces C-H
1465	Movimiento de tensión de los enlaces C-C
719	Movimiento de flexión de -CH ₂

Fuente: Elaboración propia, basada en el Gráfico 1.

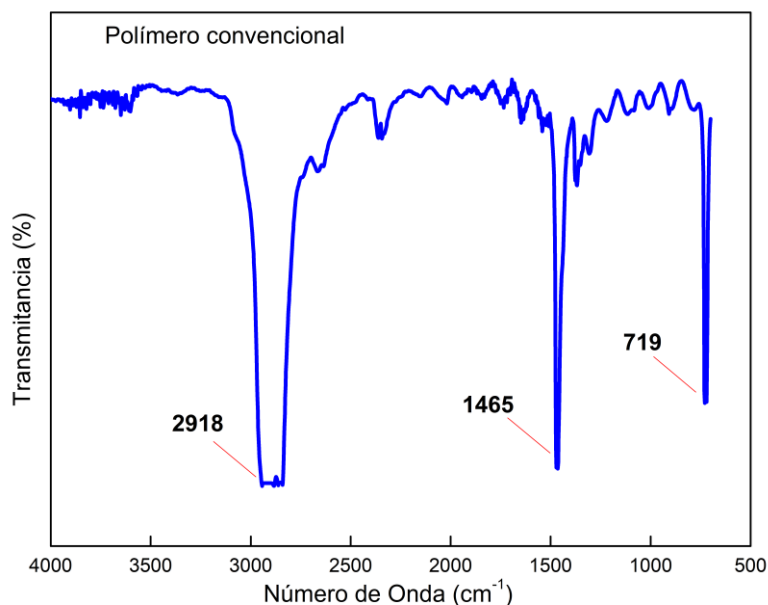


Gráfico 1: Espectro Infrarrojo del polímero convencional utilizado en tratamientos de peloterapia.

Fuente: Elaboración propia.

2.1.2 Caracterización DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica fundamental del análisis térmico. Puede emplearse en muchas industrias para aplicaciones farmacéuticas y poliméricas, en nanomateriales y productos alimenticios. Es una técnica que evalúa el efecto de la temperatura sobre la variación de la capacidad calorífica (Cp) de un material. Se toma una muestra de una masa conocida y se la somete a calor o frío para luego analizar los cambios que se producen en su capacidad calorífica a medida que se modifica el flujo de calor. Esto permite detectar transiciones como puntos de fusión, transiciones vítreas, cambios de fase y curado. Registra continuamente la energía necesaria para

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

establecer una diferencia de temperatura nula entre una muestra y un material de referencia, ambas probetas son sometidas a idénticas condiciones de temperatura, en un ambiente enfriado o calentado a velocidad controlada. Cada celda, tanto la de la muestra como la celda donde está el material de referencia, posee su propia fuente de calor.

El registro de datos de un DSC es el flujo de calor por unidad de tiempo o como función de la temperatura. La velocidad de calentamiento típica es de 10°C/min. Altas velocidades de calentamiento implican mayor flujo de calor por lo que el espectro se hace más sensible, pero produce una menor definición de valores de temperatura.

Experimental

Las propiedades térmicas del polímero convencional se analizaron mediante Calorimetría de Barrido Diferencial. El análisis se llevó a cabo mediante un DSC Q20 V24.11 Build 124 (Figura 7), en una atmósfera de nitrógeno 50,0 mL/min y aire 50,0 mL/min, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.



Figura 7: a) Equipo Calorímetro Diferencial de Barrido. b) Celdas de referencia y de la muestra.
Empresa Zoxi, Parque Industrial de Nqn.

Para la preparación de la muestra se cortó una fina tira del polímero convencional de masa de 8.94 mg que luego se introdujo en una cápsula hermética de aluminio con tapa (TA Instruments Tzero). Luego, con la prensa Tzero se le colocó la tapa a la cápsula para sellarla y encapsular la muestra (Figura 8).

Para la medición de la muestra el instrumento elevó la temperatura, desde la del ambiente hasta 200 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. De esta manera se obtuvo la curva de fusión de la muestra de polímero.

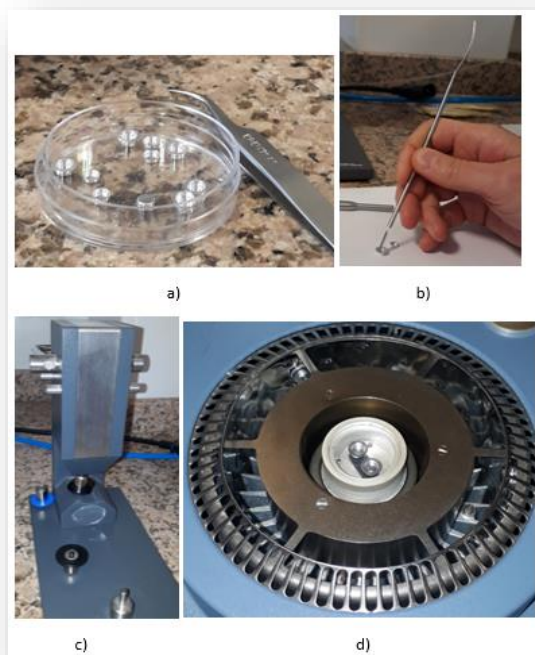


Figura 8: a) Cápsulas herméticas de aluminio equivalentes a TA Instruments T zero. b) Muestra introducida en la cápsula. c) Prensa utilizada para el encapsulamiento de la muestra. d) Muestra y material de referencia colocados en el equipo.

Resultados y Discusión

La muestra del polímero convencional presenta una señal en el termograma correspondiente al proceso endotérmico de fusión del material. Esta señal nos indica que el inicio del punto de fusión comienza alrededor de los 60 °C y el punto final a 140 °C, con el pico máximo de fusión en 120,51 °C (Gráfico 2). En función de los resultados obtenidos del termograma DSC y de la espectroscopía infrarroja, es posible establecer que el polímero actualmente utilizado en el Centro termal de Copahue es PEBD.

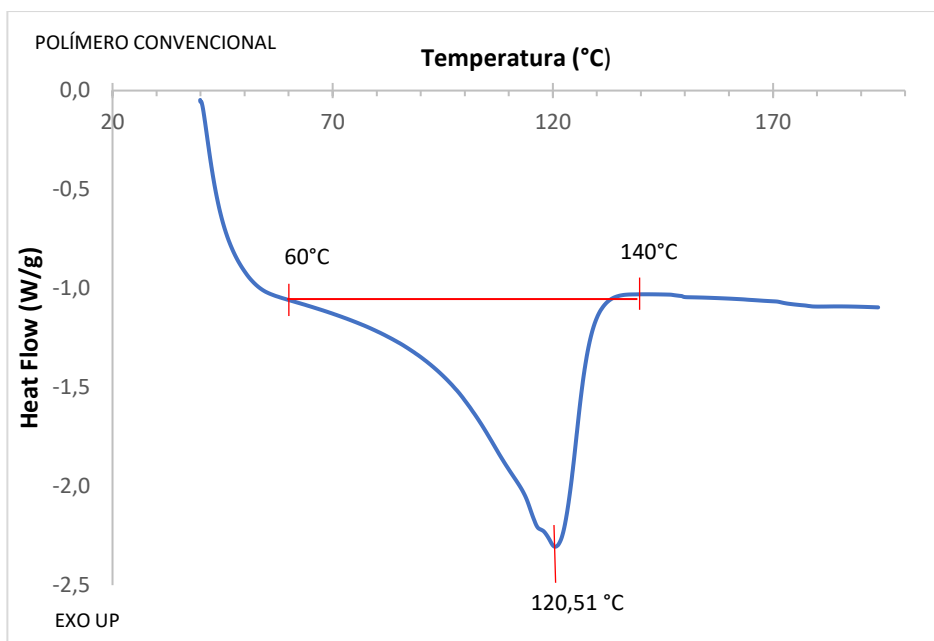


Gráfico 2: Termograma DSC del polímero convencional. Proceso endotérmico.

2.1.3 Estructura y propiedades del PEBD

Antiguamente llamado “polimetileno”, el PE pertenece al grupo de los polímeros de las poliolefinas. El PE es el plástico más popular del mundo con el que se hacen las bolsas de almacén, los frascos de champú, los juguetes, entre otros productos.

Una molécula del PE no es más que una cadena larga de átomos de carbono, con dos átomos de hidrógeno unidos a cada átomo de carbono (Figura 9). Su representación más sencilla es la mostrada en la Figura 10 a) y b), sólo con la cadena de átomos de carbono, de miles de átomos de longitud (Rodríguez Gómez, 2013).

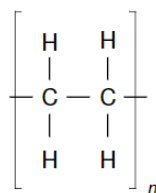


Figura 9: unidad repetitiva del PE.

Fuente:(Ramírez Rayle, 2010).

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

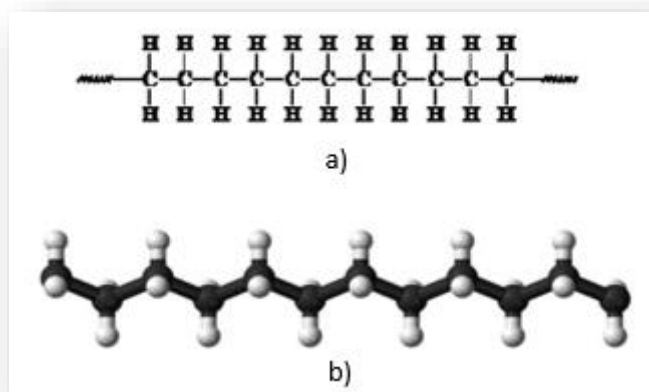


Figura 10: a) Cadena de PE, b) Imagen en tercera dimensión de la cadena de polímero.

Fuente:(Rodríguez Gómez, 2013)

Al extraer un átomo de hidrógeno de un carbono cercano al extremo de una cadena, se forman ramificaciones cortas; mientras que, si el átomo de hidrógeno se elimina cerca de la mitad de una cadena, las ramificaciones son largas. Es más probable que se formen ramificaciones cortas que largas porque los extremos de las cadenas son más accesibles. La ramificación afecta las propiedades físicas del PE. Las cadenas no ramificadas se pueden empacar mejor que las cadenas ramificadas. En consecuencia, el polietileno lineal llamado polietileno de alta densidad (PEAD) es un plástico relativamente rígido Figura 11; mientras que el PE ramificado o polietileno de baja densidad (PEBD) es un polímero mucho más flexible (Figura 12) (Rodríguez Gómez, 2013).

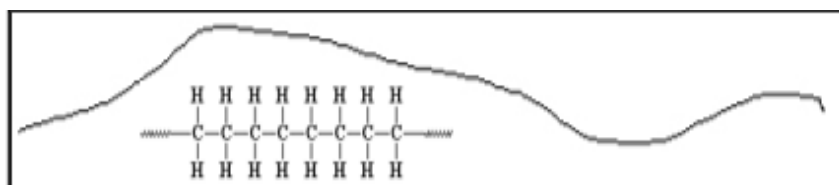


Figura 11: Molécula de PEAD

Fuente: [Tecnología de los Plásticos \(tecnologiadelosplasticos.blogspot.com\)](http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com)

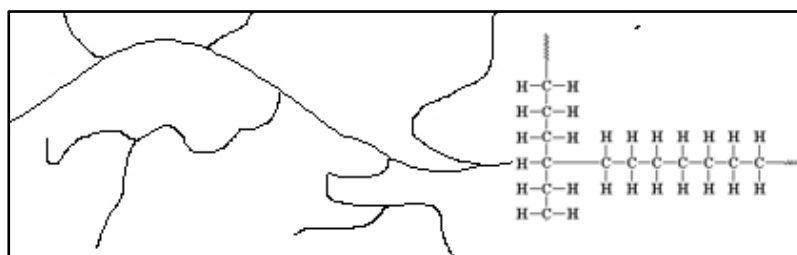


Figura 12: Molécula de PEBD

Fuente: [Tecnología de los Plásticos \(tecnologiadelosplasticos.blogspot.com\)](http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com)

Además de poseer una cristalinidad baja o prácticamente amorfo, las propiedades elementales del PEBD, se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2: Propiedades del PEBD

Masa molecular, g/mol	3-40x10 ⁴
Densidad a 20°C, g/cm ³	0.910-0.935
Temperatura de fusión, °C	98 -115

Fuente: elaboración propia adaptado de (Ramírez Rayle, 2010, p.136)

2.1.4 Síntesis del PEBD

El Polietileno ramificado, también conocido como PEBD, puede ser producido mediante polimerización por radicales. Esta polimerización se emplea para sintetizar polímeros a partir de monómeros vinílicos, es decir, pequeñas moléculas conteniendo dobles enlaces carbono-carbono (C=C). Entre los polímeros obtenidos por polimerización por radicales libres tenemos el poliestireno, el polimetacrilato de metilo, el poliacetato de vinilo y el PEBD.

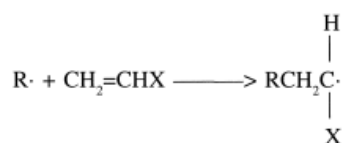
Como ocurre en otras reacciones en cadena, la polimerización por radicales libres es una reacción rápida que consta de las etapas de reacción en cadena características: iniciación, propagación y terminación. En la polimerización por radicales libres, la activación del doble enlace puede realizarse no sólo mediante la adición de determinadas moléculas que actúan como iniciadores químicos, es decir, de una molécula que genere radicales en condiciones suaves (temperatura < 100 °C, luz ultravioleta), que es el caso más frecuente en la práctica, sino también por acción del calor (activación térmica) necesitándose temperaturas elevadas o de determinadas radiaciones (fotoquímica o radioquímica).

En la polimerización radicalaria los iniciadores pueden ser orgánicos e inorgánicos. Entre los primeros destacan peróxidos, como el peróxido de benzoilo, que, al descomponerse térmicamente, generan radicales libres muy estables. Entre los iniciadores inorgánicos destacan los persulfatos y sistemas redox como Fe²⁺/ H₂O₂.

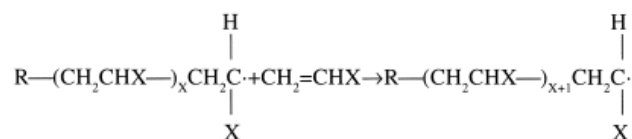
En términos generales la iniciación (I) por descomposición de un iniciador puede representarse por la reacción:



Una vez generados los radicales R·, la iniciación de la polimerización consiste en el ataque de R· al monómero que se convierte en una especie activa monomérica.

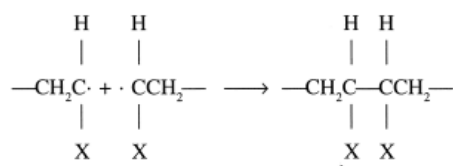


Posteriormente, en la etapa de propagación, la especie monomérica activa interacciona con otros monómeros y crea nuevas especies activas cuyas unidades repetitivas (meros) aumentan progresivamente. La reacción general en esta etapa sería:

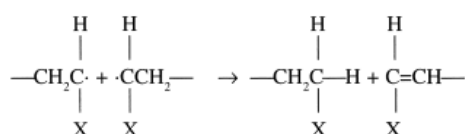


Como consecuencia de esto, la cadena polimérica crece por el extremo en el cual se encuentra el centro activo hasta que éste se desactiva en la etapa final de terminación.

En la etapa de combinación se unen dos cadenas moleculares para dar una sola de mayor longitud. Es un proceso que ocurre sin energía de activación ya que se trata del apareamiento de dos electrones.



La dismutación o desproporción es la etapa de terminación, tiene lugar la transferencia de hidrógeno de una especie activa a otra, desactivándose ambas, que crea en la donadora del hidrógeno un doble enlace. Es, por ello, un proceso con energía de activación cuya velocidad depende de la temperatura. La contribución de este mecanismo es más importante al aumentar la temperatura.



Polimerización radicalaria del PEBD

Iniciación: la reacción de polimerización se inicia cuando algunos radicales son generados por el calentamiento del catalizador peróxido de benzoilo, donde se rompe el enlace débil O-O. Luego, el radical benzoiloxi se añade al enlace C=C del etileno para generar un radical carbono. Un electrón del enlace C=C se aparea con el electrón impar en el radical benzoilo para formar un enlace C-O, y el otro electrón permanece en el segundo carbono (Figura 13).

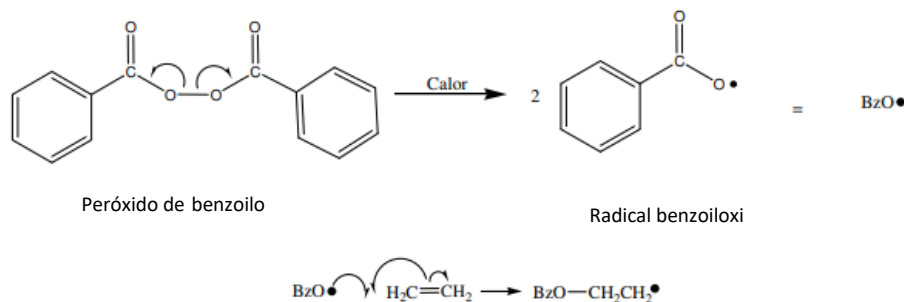


Figura 13: Mecanismo de formación de radicales libres a partir de peróxido de benzoilo.

Propagación: la polimerización ocurre cuando se adiciona el radical formado sobre el carbono en la etapa de iniciación, a otra molécula de etileno para producir otro radical. La repetición de cientos o miles de veces de este proceso constituye el crecimiento del polímero (Figura 14).

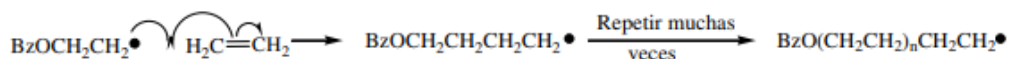


Figura 14: Mecanismo de propagación de los radicales libres.

Terminación: se finaliza eventualmente el proceso en cadena por una reacción que consume el radical, la combinación de dos cadenas en crecimiento es una de las reacciones de terminación de la cadena (Figura 15).



Figura 15: Finalización de la propagación al consumirse el radical.

2.1.5 Desarrollo industrial del PEBD

Una de las ramas de la Ingeniería Química es la Ciencia de los Materiales, y dentro de ésta los materiales poliméricos han ganado gran reconocimiento. Esto se debe a que fácilmente pueden sustituir a todo tipo de materiales como la madera, algodón, papel, lana, acero y cemento, en la gran mayoría de aplicaciones de ingeniería, debido a sus propiedades mecánicas y térmicas, además de otros factores como la facilidad con la que se fabrican, aunque vayan a ser destinados, como ocurre en muchas ocasiones, a formas realmente complejas.

El desarrollo industrial de los materiales poliméricos se aceleró debido a la Segunda Guerra Mundial (1939-1945), cuando los Estados Unidos se vieron privados de su suministro de caucho natural desde el sureste de Asia. A partir de ello, se puso en marcha un programa de investigación para encontrar caucho sintético. Para esta época, en 1944, se funda la cámara Argentina de la Industria Plástica. La Industria Plástica se dedica a la elaboración de productos plásticos a partir de la transformación de materias primas de origen petroquímico.

El gas natural es la principal materia prima utilizada para la obtención de polímeros en la Argentina. A partir de este insumo se elaboran los Polietilenos y el PVC (policloruro de vinilo), mientras que los subproductos de la refinación de petróleo son usados para la producción de PP (polipropileno) y PS (poliestireno). El PET (tereftalato de polietileno) es el único de los materiales que requiere de insumos importados (ácido tereftálico y monoetilenglicol) (Figura 16) (Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas, 2016).

La industria utiliza procesos de transformación que le permiten convertir la materia prima en producto final. Los principales procesos empleados para la elaboración de productos poliméricos son cinco: extrusión, inyección, soplado, calandrado y termoformado (Centro de Estudios para la Producción (CEP), 2004). A partir de estos procesos mencionados (Tabla 3), se obtiene una diversidad de productos que pueden ser agrupados en cinco categorías: semiterminados; envases y embalajes; tuberías, sanitarios y otros materiales para la construcción; artículos de uso doméstico; otros.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Tabla 3: Procesos de transformación: características generales.

Extrusión	Inyección	Soplado	Calandrado	Termoformado
<p>En este proceso los pellets se cargan en una tolva, luego pasan a una cámara de calentamiento, donde son fundidos por un tornillo de revolución continua. Al final de la cámara, el plástico es empujado a través de una pequeña abertura o matriz con la forma del producto. Al salir de la matriz el plástico extruido es enfriado por sopladores o por inmersión de agua.</p>	<p>En este mecanismo los pellets se introducen en un cilindro, donde se los calienta. Luego, cuando el plástico se reblandece, un tornillo sinfín lo inyecta a alta presión en el interior de un molde de acero para darle forma. El molde y el plástico se enfrían mediante unos canales interiores por los que circula agua.</p>	<p>Proceso que consiste en estirar el plástico para luego endurecerlo contra un molde. Se divide en dos categorías principales: soplado por extrusión y soplado por inyección.</p>	<p>Consiste en hacer pasar el material plástico a través de unos rodillos que producen, mediante presión, láminas de plástico flexibles de diferente espesor.</p>	<p>Proceso por el cual se le da forma a una lámina de plástico, utilizando calor y presión para empujar al plástico ablandado dentro de un molde.</p>

Fuente: CEP en base a información de CAIP y *Modern Plastics Encyclopedia* (Centro de Estudios para la Producción (CEP), 2004).

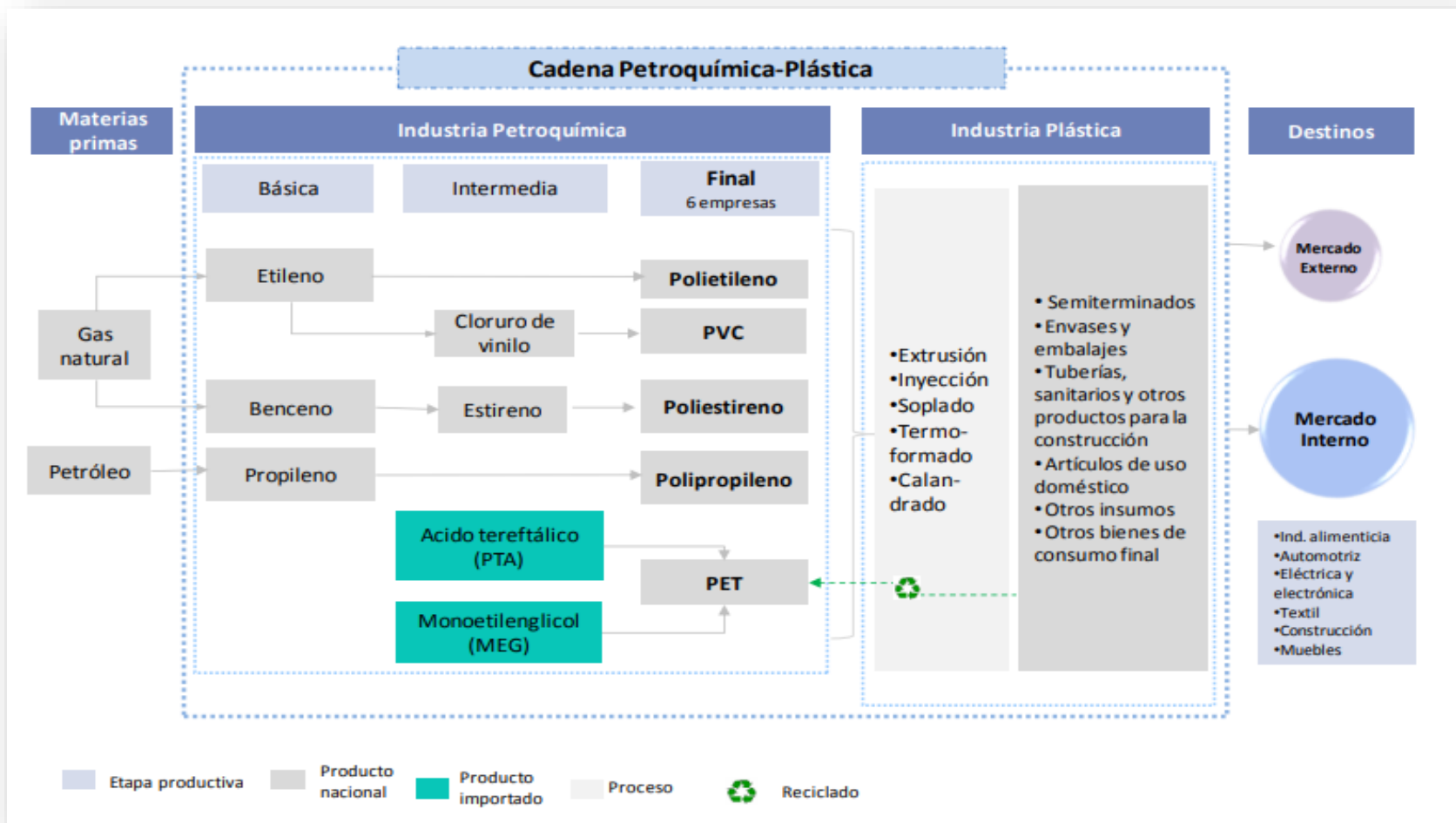


Figura 16: Esquema productivo del sector de manufacturas de plástico– elaborado con información disponible a Abril de 2019.

Fuente: Secretaría de Política Económica y Planificación del Desarrollo-Presidencia de la Nación. Con base en IPA https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/sspmicro_cadenas_de_valor_petroquimica_plastica_1.pdf

2.1.6 Proceso productivo asociado a la síntesis del PEBD

El PEBD se obtiene a través de la polimerización del etileno a altas presiones. Existen dos procesos para la producción de PEBD que, son similares. La diferencia entre ellos es básicamente el tipo de reactor utilizado: un reactor tipo autoclave o bien un reactor tubular.

La presión de reacción se encuentra típicamente en el rango de 150 -200 MPa para el proceso con reactor autoclave y 200-350 MPa para el reactor tubular. En el presente trabajo la descripción de los procesos unitarios asociados a la obtención de PEBD se enfoca sólo en la polimerización en un reactor tubular.

El etileno puro a 5 Mpa entra en contacto con el etileno reciclado que posee una baja presión y es comprimido a 25 MPa. Luego, se mezcla con etileno recirculado que se encuentra a presión intermedia, se le aumenta la presión a la corriente hasta la presión de reacción (150 -300 MPa) y se alimenta al reactor. La presión es controlada de manera automática por una válvula de control de flujo en la salida del reactor.

El iniciador es inyectado en la alimentación antes de entrar al reactor. Se puede usar un amplio intervalo de iniciadores que consisten principalmente en uno o dos peróxidos. Este sistema en particular, que se está describiendo, consiste en un iniciador de peróxido de benzoilo, como se detalló en 2.1.4.

La polimerización se inicia a una temperatura de 140 -180 °C, la cual se incrementa rápidamente hasta 300 °C a medida que la reacción se lleva a cabo. Para alcanzar la alta velocidad requerida para una efectiva transferencia del calor de reacción hacia la camisa de enfriamiento, la presión de salida es reducida de manera intermitente. Esta acción también ayuda a controlar la reacción y a mejorar las propiedades del polímero.

La mezcla proveniente del reactor es llevada a un enfriador para reducir la temperatura del polímero a un valor adecuado para alimentar la máquina extrusora para su "paletización". El polietileno es entonces separado de la mayor parte del monómero sin reaccionar en un separador a 27 MPa. Este valor de presión se elige para lograr un equilibrio entre la eficiencia de la separación y el ahorro de energía respecto a la compresión. De esta manera el monómero restante es retirado en el separador que opera a baja presión, el cual alimenta la máquina extrusora para fabricar los gránulos o "pellets", los cuales son secados y almacenados en un lugar sin humedad hasta que son cargados en cajas o bolsas para su transporte y/o almacén.

La inyección del iniciador en diferentes posiciones a lo largo del tubo produce pequeños cambios en la temperatura, aumentando la conversión del proceso. De esta manera, se puede alcanzar conversiones mayores que las obtenidas en la polimerización en un reactor autoclave, pero a expensas de un alto costo debido a la energía para compresión.

Aunque se han alcanzado conversiones de hasta 35% (comparados con 20% para el proceso en reactor tipo autoclave), la conversión máxima que se puede obtener depende de la calidad requerida del producto, ya que la calidad de éste se va deteriorando a medida que se incrementa la conversión (Figura 17 y 18) (Ramírez Rayle, 2010).

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

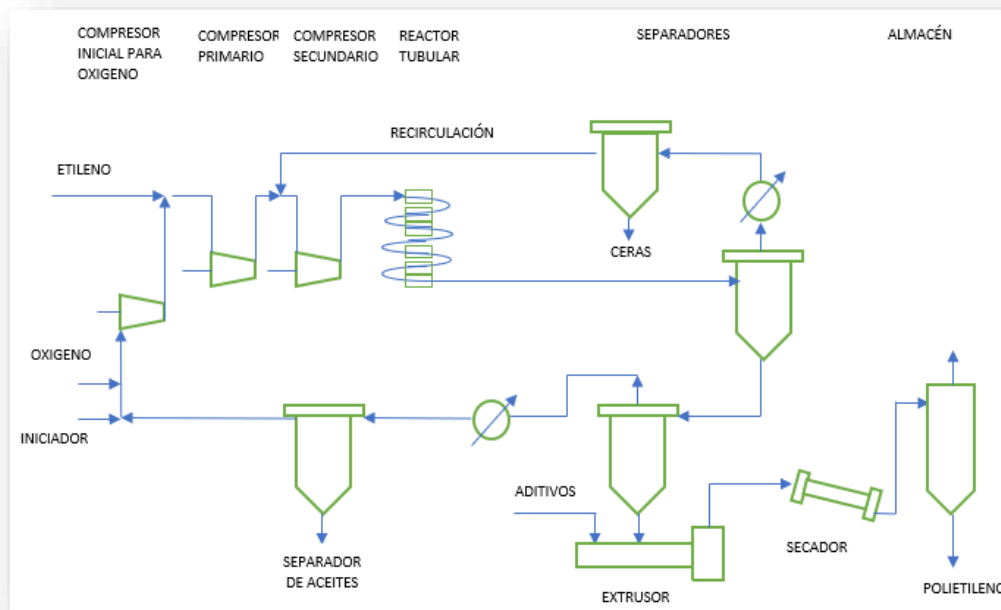


Figura 17: Obtención de PEBD por medio de la polimerización de etileno en un reactor tubular.
Fuente: Elaboración propia basada en (Ramírez Rayle, 2010).

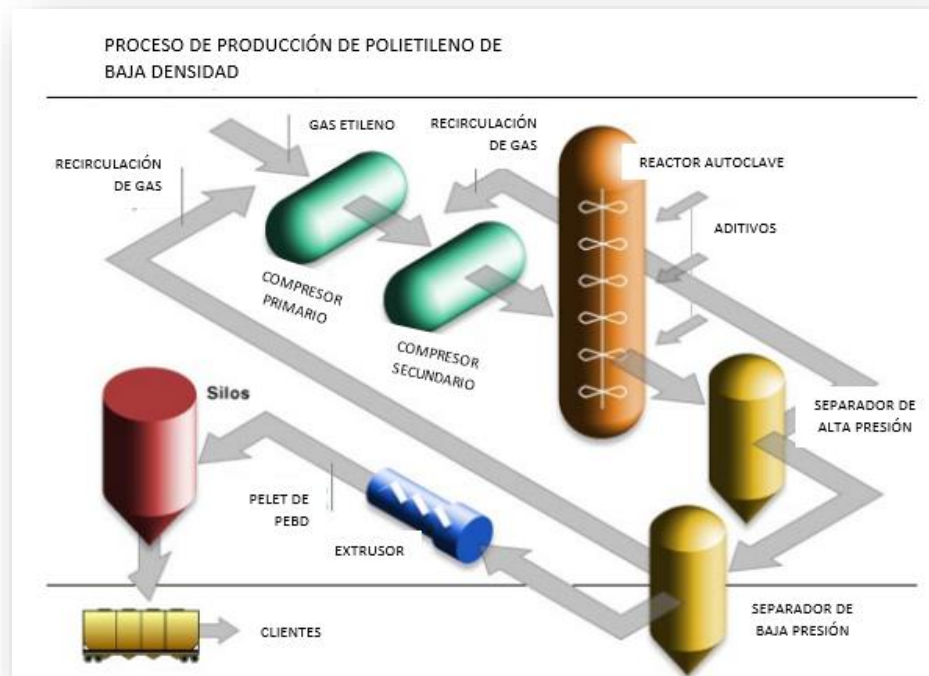


Figura 18: Proceso Productivo de PEBD en reactor autoclave. Planta de Polímeros.
Fuente: (DIQUIMA, Tecnología Química Industrial)

Procesos asociados a la fabricación de productos de PEBD

Considerando que en las aplicaciones de peloterapia la fabricación de la película de PEBD es la aplicación de interés, a continuación, se describen los principales métodos para fabricarlas (Bárbara Margarita Ramírez Rayle, 2010).

La **extrusión** es el método más adecuado para producir película con la mayor parte de los plásticos fundibles. El proceso consiste en un cabezal de extrusión con una boquilla o “dado de ranura” por donde se fuerza el paso del material para producir la película. La película extrudida puede fabricarse con o sin estirado (Figura 19).

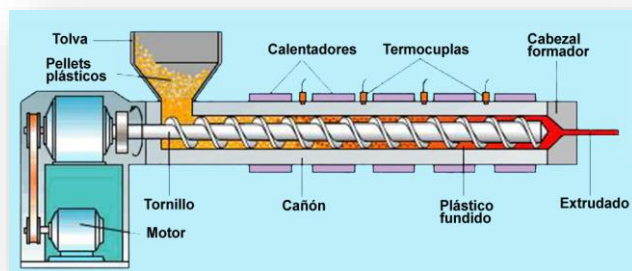


Figura 19: Esquema de una extrusora.

Fuente: <https://blog.fdtecsl.com/peletizadoras-pequenas-pruebas-plasticos/extrusora-esquema>.

El proceso de **calandrado** se utiliza para fabricar películas, láminas y telas recubiertas. Se inicia mezclando resina del polímero en polvo con plastificantes líquidos y aditivos. La masa pastosa se alimenta a una serie de rodillos de amasado en este proceso (Figura 20).

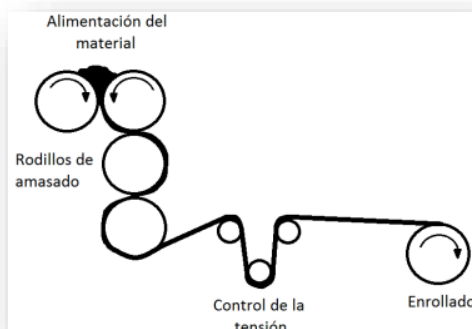


Figura 20: Proceso de calandrado.

Fuente: (Bárbara Margarita Ramírez Rayle, 2010).

Estos rodillos generan calor y fuerzas cortantes y la mezcla de resina y plastificante se funde produciendo una masa homogénea. Otra serie de rodillos forma la película, la estira, la grava y la lámina con las telas cuando así se requiere.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Generalmente, los procesos anteriores son combinados para que un producto tome la forma definitiva, por ejemplo, para la fabricación de películas, láminas, film se usan los procesos de extrusión y calandrado (Centro de Estudios para la Producción (CEP), 2004).

El PEBD se utiliza en aplicaciones donde se requiere transparencia y flexibilidad, ya que es de fácil procesamiento y presenta barrera a la humedad. Su mayor aplicación es como película para bolsas de diversa índole, por ejemplo, para transporte de productos del supermercado, bolsas para basura. Este material es también muy utilizado en el sector de envase y embalaje, destacando su utilización en botellas, envases industriales, laminaciones, película para forro, recubrimientos, sacos y costales, tapas de botellas y otros. En la construcción, se puede encontrar en tuberías y en la agricultura tecnificada como película para invernaderos.

En la industria eléctrico-electrónica se utiliza como aislante para cables y conductores, cable de alta frecuencia y material dieléctrico. También se fabrican con él juguetes pequeños, entre otros productos (Bárbara Margarita Ramírez Rayle, 2010).

2.1.7 Degradación del PEBD

El PE es un polímero termoplástico que se puede fundir y moldearse varias veces. No polar, inodoro, insípido y que se caracteriza por una alta resistencia química a ácidos y álcalis, aislamiento eléctrico, elevada rigidez, ductilidad, baja permeabilidad al vapor de agua y muy baja absorción de agua, combinada con la facilidad con la que se pueden procesar, hacen que todos los grados de densidad del PE sean una elección atractiva para una diversidad de artículos.

El PE está formado por repeticiones etileno (hidrocarburo), lo cual lo hace ser, un polímero muy estable en la naturaleza, razón por la cual, cuando se utiliza como material de envoltura en peloterapia, y luego se desecha, pasa a generar un enorme problema de contaminación ambiental. Para llevar a cabo su degradación química se utilizan diferentes métodos, por ejemplo: pirólisis, oxidación y degradación catalítica, si bien no hay evidencia de la utilización de estos métodos con los plásticos de envoltura que son desechos de Copahue.

Pirólisis: consiste en la descomposición térmica de un material en ausencia de oxígeno, por lo que dichas sustancias se descomponen mediante calor, sin que se produzcan las reacciones de combustión. Según Scott 1990, para esta metodología se investigó sobre la influencia de la temperatura y el tiempo de residencia (tiempo de exposición al calor del plástico) sobre la pirólisis del PEBD, usando un reactor llamado de lecho fluidizado a una temperatura mayor de 700°C, obteniendo principalmente hidrocarburos de 2 a 5 carbonos (Scott et al., 1990). En Aguado 2002, llevaron a cabo un estudio cinético de la pirólisis PEBD, utilizando un reactor llamado de lecho cónico empleando un intervalo de temperatura de 400 a 600°C. Los productos de degradación de los dos polietilenos fueron una mezcla de compuestos aromáticos, de hidrocarburos alifáticos, metano, eteno y 1-buteno (Aguado et al., 2002).

Hay más investigaciones sobre la degradación del PE mediante la técnica de pirólisis, las variantes son, por ejemplo, el tamaño de partícula de las muestras, el calor del sistema empleado, la transferencia de masa y el peso molecular del polímero (Westerhout et al., 1998; Williams & Williams, 1999).

La pirólisis es un método que permite obtener una gama de productos de hidrocarburos, por lo cual, hasta el momento es poco selectiva a un producto en particular. Además, la reacción de degradación se lleva a cabo en reactores o equipos económicamente caros, no es tan fácil su adquisición y mantenimiento. Sin embargo, desde el punto de vista industrial, es la metodología de degradación más utilizada.

Degradación oxidativa: consiste en la degradación oxidativa por medio de la luz y la temperatura provocando el deterioro de las propiedades mecánicas y finalmente, a la fragmentación del polímero. Los aditivos pro-oxidantes representan una solución prometedora para el problema provocado al ambiente por los residuos de PE. Los pro-oxidantes aceleran la foto-termo-oxidación y la consecuente rotura de la cadena de polímero haciéndolo más susceptibles a la biodegradación. En Karlsson 1997, utilizaron dimetil ditiocarbamato como agente pro-oxidante para el estudio de la degradación del PEBD obteniendo ácidos dicarboxílicos y cetoácidos (Karlsson et al., 1997). Algunos agricultores utilizan este producto de degradación como abono orgánico biodegradable (Feuilloley et al., 2005; Koutny et al., 2006). Esta técnica de degradación del PE depende de los agentes pro-oxidantes para obtener algún tipo de producto o productos específicos, es decir, está en función de la formación de radicales libres para iniciar la degradación, por lo cual si se cuenta con una gama amplia de estos agentes será una metodología de degradación óptima.

Degradación Catalítica: consiste en la degradación del PE usando catalizadores (sustancias químicas que incrementan la velocidad de degradación). Se ha investigado el efecto catalítico sobre la degradación térmica del PE. Utilizaron como catalizador sílica-alúmina y una temperatura de 420°C. Los productos de degradación fueron principalmente hidrocarburos menores a cuatro carbonos. También se han utilizado zeolitas como catalizadores obteniéndose hidrocarburos de 3 a 15 carbonos, principalmente alcanos (Manos et al., 2000). Se empleó NiMo/Al₂O₃, una temperatura de 430 °C y una presión de 8,7 MPa, obteniendo un rendimiento de conversión del 77 al 81 %. Los productos de degradación fueron principalmente aceites (Joo & Curtis, 1996). También se ha llevado a cabo estudios de degradación del PEBD usando TiO₂ para formar nanocompuestos y esto hace más susceptible la degradación fotocatalítica del polímero (Zan et al., 2006). Por medio de esta técnica de degradación catalítica se obtiene un porcentaje alto de polímero degradado, sin embargo, esto depende de la temperatura y del catalizador empleado.

Degradación microbiana: hasta hace poco se pensaba que los plásticos generados durante las últimas cinco décadas poseían características que los hacían parecer inertes y resistentes al ataque microbiano. Sin embargo, ahora se sabe que la degradación microbiana de plásticos ocurre pero que es dependiente de factores propios de los microorganismos, factores ambientales y el tipo de plástico.

El tiempo de degradación, en cualquier caso, es lento. Se ha observado que una gran variedad de microorganismos posee la capacidad de degradar plásticos. El crecimiento de estos depende del pH, la temperatura, la disponibilidad de los minerales necesarios para su crecimiento, la concentración de agua, la humedad y la capacidad de adaptarse a diferentes fuentes de carbono al utilizarlos como sustratos.

Entre estos microorganismos se han reportado algunas bacterias y actinobacterias (aerobias o anaerobias) y hongos. Entre las bacterias identificadas como degradadoras de materiales plásticos se encuentran Halobacterium, Haloarcula, Halobacter, Natranobacter, Halococcus, Natranomonas y Clostridium (Francis et al., 1997)

El proceso de biodegradación de los polímeros puede involucrar daño mecánico a los componentes del polímero debido al crecimiento bacteriano, efectos directos de las enzimas sobre su integridad y efectos ocasionados por productos metabólicos que pueden cambiar el pH o las condiciones redox (Lynd et al., 2002; Ximenes et al., 2005). Por ejemplo, la bacteria Rhodococcus rubber después de 30 días de incubación degradó un 8% una muestra de PE (Gilan et al., 2004). Por otra parte, el hongo Penicillium simplicissimum solo pudo degradar un 0.5 % después de 9 meses de incubación (Yamada-Onodera et al., 2000) en las condiciones analizadas.

La degradación del PE por medio de microorganismos sería la opción ideal, esto es, porque la misma naturaleza se encargaría de transformar todos los desechos del plástico a otros productos que

pueden tener otra aplicación, sin embargo, aún falta mucho más por conocer los mecanismos de degradación para poder acelerar el proceso.

2.1.8 Aspectos Ambientales

El uso de plásticos derivados de petróleo constituye una industria de auge a nivel mundial. Sin embargo, conlleva una problemática ambiental una vez que ya es utilizado, ya que pasa a formar parte de las 200.000.000 toneladas de desechos anuales a nivel mundial (Jeanpier Carlos, 2022).

En la actualidad la industrialización del plástico presenta beneficios, y a su vez, los mismos se transforma en residuos contaminantes. La población se ha visto necesitada por adquirir estos polímeros para uso diario. Sin embargo, sus propiedades fisicoquímicas como mecánicas son consideradas como ventajas y desventajas en los mismos, haciendo que sean materiales de gran preocupación, ya que, la mayoría de polímeros son de difícil degradación y se acumulan en territorios contaminando gran parte de la superficie y el ambiente que nos rodea (Jeanpier Carlos, 2022).






La presencia de los plásticos en el medioambiente está ocasionando problemas a la flora y fauna terrestre y acuática, debido a que éstos permanecen en el ambiente por largo tiempo.

La Organización de las Naciones Unidas lucha por mantener los océanos limpios de plásticos, se estima que para 2050 habrá más plásticos que peces en los océanos, a menos que la población deje de utilizar artículos de un solo uso elaborados con este material, principalmente las bolsas y las botellas ([La importancia de certificar materia prima compostable Vs Productos Compostables Adapt](#)).

En Argentina en el año 2020 se aprobó el reglamento para la reducción progresiva y la prohibición específica de los plásticos de un solo uso en los parques nacionales y áreas protegidas. La iniciativa se alinea con distintos esfuerzos internacionales que tienden a la eliminación de la presencia en los ecosistemas de estos componentes. La decisión alcanza elementos como botellas de bebidas, vajilla y utensilios plásticos descartables, varillas de soporte de globos y los soportes utilizados para el consumo de helados; hisopos y cotonetes realizados con plástico no compostable; bolsas plásticas no reutilizables o no compostables; envoltorios y productos cosméticos y de higiene oral con micro perlas o microesferas de plástico (Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible. Argentina.gob.ar, 2020).

Ciclo de Vida del Polietileno (PEBD)

Se conoce como análisis del ciclo de vida, a la metodología que toma en cuenta todas las etapas del ciclo de la vida de un producto químico, así como los impactos ambientales de los productos secundarios, solventes, servicios auxiliares, etc. utilizados durante su vida. Sus elementos son (Figura 21):

-  Materias primas.
-  Formulación, manufactura y procesamiento.
-  Empaque y distribución.
-  Uso del producto.
-  Reúso, reciclado, disposición.

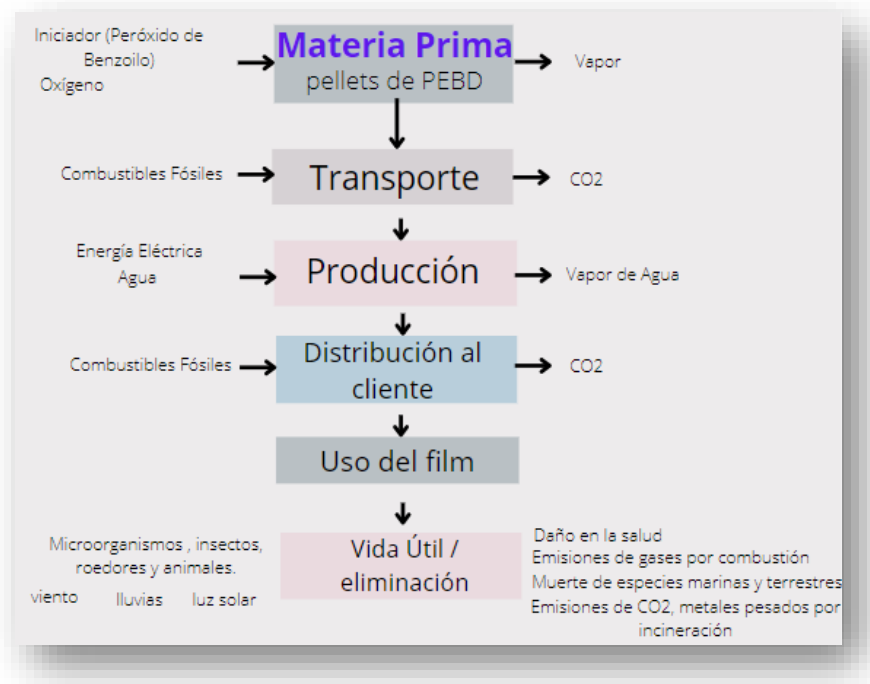


Figura 21: Límites del análisis del ciclo de vida del film con PLA.

Fuente: Elaboración Propia basado en (Servicios de Consultoría Ambiental, 2020).

2.1.9 Aspectos Financieros del PEBD

Todos los insumos, obtenidos a partir del procesamiento del petróleo o del gas natural, llegan a la industria transformadora en forma de pellets - commodity cuyo precio interno depende de las variaciones del precio internacional del petróleo y del tipo de cambio (Centro de Estudios para la Producción (CEP), n.d.).

En el gráfico 3a, se muestra el consumo aparente (producción + importación - exportación) de plástico durante 2020 en Argentina, donde el PEBD encabezó los niveles de producción, importación, exportación y consumo aparente en ese año, con un 39% del consumo aparente total de plástico. Durante un período de 6 años, desde 2015 y hasta 2020, el PEBD se ha mantenido en niveles de consumo entre 346.110 y 432.477 toneladas por año (Gráfico 3b). En Argentina existe un productor ubicado en Bahía Blanca, que a partir de etileno como materia prima produce PEBD. Su nombre es PBB Polisar SA, que desde 2005 fue adquirida en su totalidad por Dow Chemical, quien pasó a ser la única controlante del polo Petroquímico de Bahía Blanca (Cámara de la Industria Química y Petroquímica, 2014).

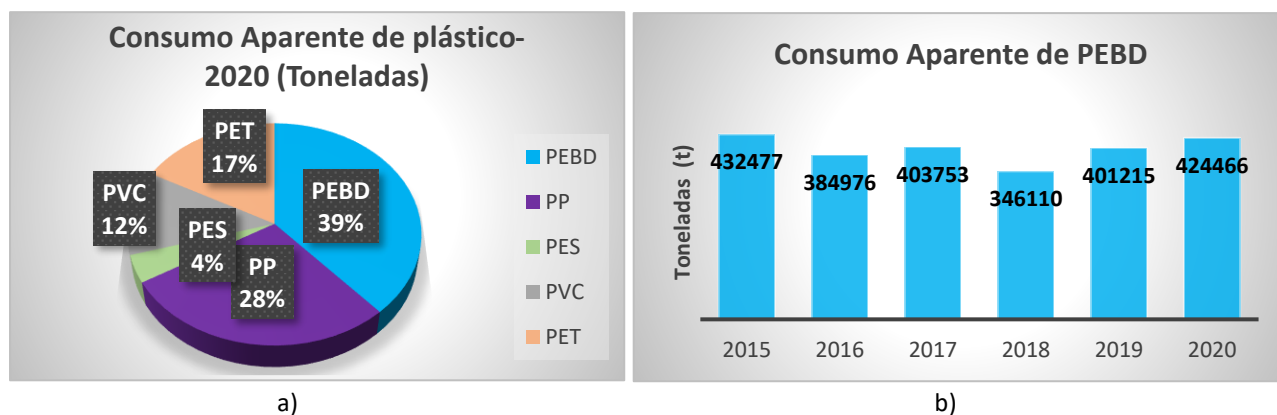


Gráfico 3: a) Consumo Aparente de materias plásticas durante 2020. b) Consumo Aparente de PEBD por año.
Fuente: Elaboración propia en base a los datos del anuario IPA 2021 (Anuario IPA, 2021).

2.2 Polímero con potencial uso en Peloterapia

2.2.1 Caracterización FTIR

Experimental

Para analizar las interacciones químicas en el polímero compostable, se utilizó el mismo equipo Shimadzu de espectroscopía FTIR IRTracer-100, descrito en la sección 2.1.1. Cada espectro es el promedio de 40 barridos a una resolución de 0.25 cm^{-1} de 4000 a 500 cm^{-1} .

Se pudo conseguir un polímero comercial compostable, del cual se cortó una muestra rectangular y se colocó en el accesorio para láminas que posee el equipo Shimadzu de espectroscopía infrarroja IR Tracer-100 (Figura 22a y b). Su adquisición en el mercado resulta relativamente sencilla, aunque aún no se comercializa en tanta cantidad como el PEBD.



Figura 22: a) Polímero compostable con potencial uso como cobertura en tratamientos de peloterapia. b) Muestra de polímero colocada en el accesorio del equipo FTIR.

Resultados y Discusión

La muestra del polímero compostable, presenta en el análisis FTIR (Gráfico 4) las señales características del Ácido Poliláctico (PLA): (Jhonny Medina, 2014; Jimenez-Bonilla et al., 2012; Ruiz-Silva et al., 2019) en 3375 cm^{-1} estiramiento OH, cuya banda es mayor al resto debido a los puentes hidrógenos que están presentes. También se observan a 2960 cm^{-1} estiramientos asimétricos de -CH alcanos, la banda del carbonilo ($1683\text{-}1759\text{ cm}^{-1}$) es característica de este compuesto polimérico y puede atribuirse a una posible tensión debido a la presencia de dos grupos ésteres en el mismo. La señal en 1024 cm^{-1} y 1257 cm^{-1} corresponde al estiramiento simétrico y asimétrico de -C-O-C por la formación de enlaces éster. Las bandas en 1458 y 1409 cm^{-1} correspondientes a las flexiones simétricas de los grupos CH y CH_3 (Tabla 4).

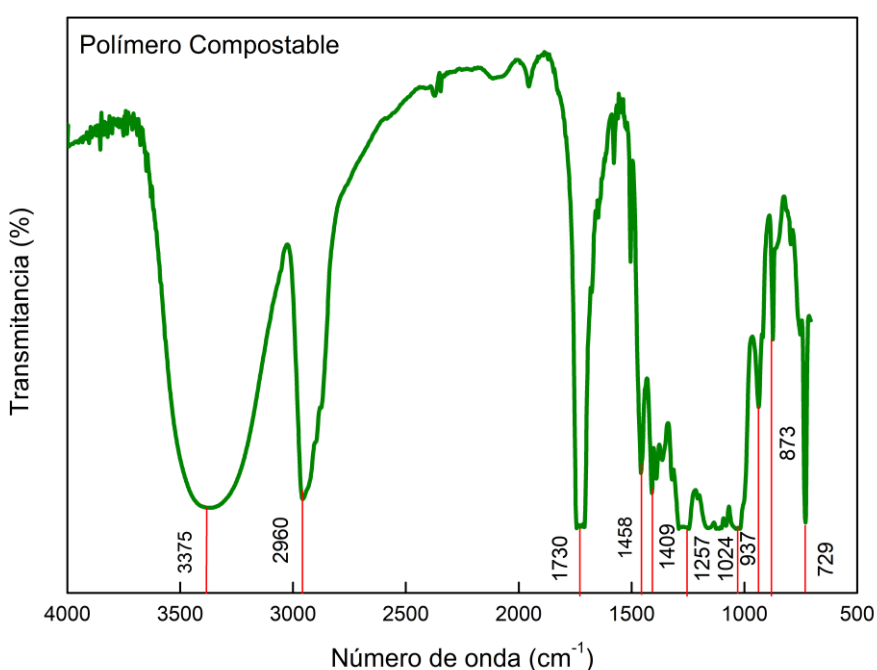


Gráfico 4: Espectro Infrarrojo del polímero compostable.

Tabla 4: Principales señales observadas en el espectro infrarrojo del polímero compostable.

Frecuencia (cm^{-1})	Enlace
3375	Estiramiento OH
2960	Estiramientos asim. -CH alcanos
1683-1759	Banda de estiramiento del C=O
1458	Flexiones simétricas de CH y CH_3
1257	Estiramiento asim. -C-O- del grupo ácido
1024	Estiramiento -C-O-
873	Deformación de O-H
729	Vibración esquelética

Fuente: Elaboración propia basado en gráfico 5. Datos obtenidos de (Jhonny Medina, 2014; Ruiz-Silva et al., 2019; Jimenez-Bonilla et al., 2012).

En función de los resultados de espectroscopía Infrarroja, es posible establecer que el polímero con potencial uso para la cobertura del paciente en la zona tratada con peloides en el Centro termal de Copahue, podría ser PLA. Sin embargo, para poder asegurarlo, se realizó, además, un análisis de Calorimetría de Barrido Diferencial en un equipo DSC.

2.2.2 Caracterización DSC

Experimental

Las propiedades térmicas del polímero compostable que se propone en este proyecto como reemplazo del que actualmente se utiliza en tratamientos de peloterapia, se analizaron mediante Calorimetría de Barrido Diferencial. El análisis se llevó a cabo en el equipo y condiciones detalladas en la sección 2.1.2.

Para la preparación de la muestra se cortó una fina tira del polímero compostable de masa de 18,64 mg que luego se introdujo en una cápsula hermética de aluminio con tapa (TA Instruments T zero). Luego, con la prensa Tzero se le colocó la tapa a la cápsula para sellarla y encapsular la muestra.

Para la medición de la muestra el instrumento se calentó desde temperatura ambiente hasta 200 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Resultados y Discusión

Mediante el ensayo de Calorimetría de Barrido Diferencial, se obtuvo la curva de fusión de la muestra de polímero.

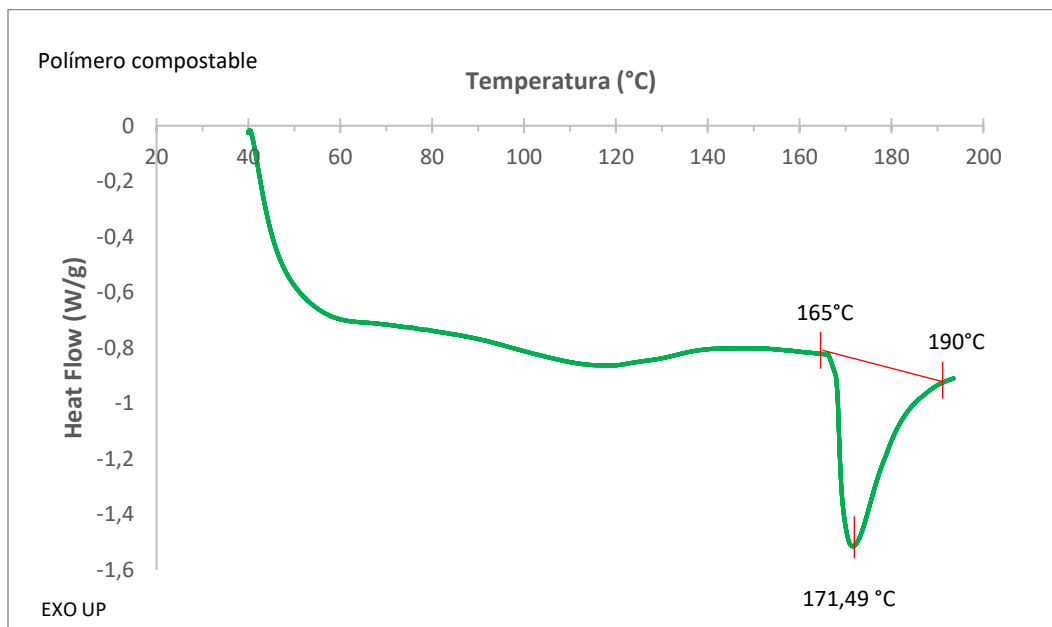


Gráfico 5: Termograma DSC del polímero compostable. Proceso endotérmico.

La muestra del polímero compostable presenta una señal en el termograma correspondiente al proceso endotérmico de fusión del material (Gráfico 5). Esta señal nos indica que el inicio del punto de fusión comienza alrededor de los 165 °C y finaliza a 190 °C, con el pico máximo de fusión en 171,49 °C. Este pico de fusión es endotérmico y relativamente ancho, lo cual indica una variabilidad en la

temperatura de fusión. Se observa además una Tg de aproximadamente 60°C. Siendo coincidentes estos valores con los descritos en (Labeaga et al., 2018; Riera & Campozaño, 2022) para PLA.

En función de los resultados obtenidos del espectro FTIR (Gráfico 4) y del termograma DSC (Gráfico 5), es posible confirmar que el polímero con uso potencial en peloterapia, es PLA.

2.2.3 Estructura del PLA

El PLA pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos cuyo monómero es el AL que se muestra en la Figura 23. Se obtiene a partir del ácido láctico (AL) o (ácido 2- hidroxipropanóico), que es un ácido orgánico natural producido mediante la fermentación de azúcares obtenidos a partir de recursos renovables como almidón de maíz, de papa y otras materias primas ricas en azúcares como caña de azúcar y la remolacha.

El almidón es el principal polisacárido de reserva de la mayoría de los vegetales, se trata de una mezcla de, la amilosa (20%) y la amilopectina (80%). Ambos están formados por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa unidas entre ellas por enlaces α -1-4 lo que da lugar a una cadena lineal y en el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces α -1-6. En la Figura 24, se muestran las estructuras de la amilosa y de la amilopectina.

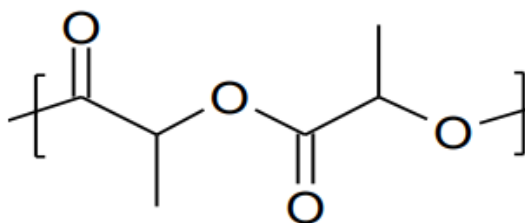


Figura 23: Estructura del PLA

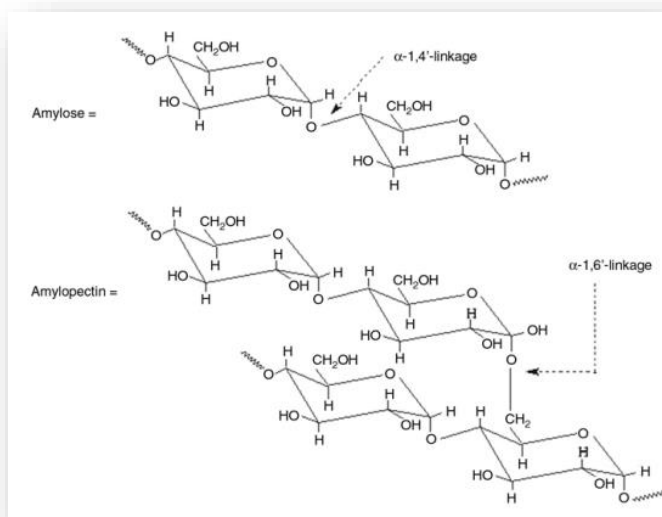


Figura 24: Estructura de la Amilosa y la Amilopectina

Fuente: (Lu et al., 2009)

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

El maíz es uno de los cereales que más se produce y consume a nivel mundial. Se utiliza principalmente para fines alimentarios, además de la producción de biocarburantes, para extraer almidón, aceite y otras sustancias destinadas a usos industriales (Intriago et al., 2020).

Para la extracción de almidón del maíz existen diferentes métodos, como son la molienda seca de forma artesanal, la húmeda usada por grandes industrias para refinar y mejorar la obtención del almidón. Autores como Medina, Mackenzie y Bermúdez (1990) explican que por lo general a nivel industrial el almidón se obtiene generalmente por vía húmeda, en donde el maíz se macera en agua sulfurada (pH 4) a 50°C durante 35-45 horas, con lo cual se hidrata la proteína y simultáneamente se reducen los enlaces disulfuro lo que permite la liberación de los gránulos de almidón de la red proteica (Intriago et al., 2020).

Uno de los productos de fermentación del almidón es el AL, el cual tiene aplicaciones desde la industria de alimentos hasta como monómero para la síntesis de polímeros (Jimenez-Bonilla et al., n.d.).

El AL puede obtenerse mediante un proceso químico o mediante un proceso biotecnológico. La mayor parte del PLA (en torno al 90%) se obtiene a partir de AL que ha sido sintetizado mediante este segundo proceso, ya que la síntesis química da lugar a la mezcla racémica del ácido. El proceso de síntesis empleando bacterias, dependiendo del tipo de microorganismo, conducirá a uno u otro isómero. Por ejemplo, para obtener el isómero L del AL se emplean bacterias de los géneros *Aerococcus* o *Carnobacterium*, mientras que para producir isómeros D se emplean bacterias del género *Leuconostc*. Los procesos de fermentación para obtener ácido láctico a partir de bacterias pueden clasificarse en procesos heterofermentativos, donde se producen cantidades equimoleculares de AL, ácido acético, etanol y dióxido de carbono. Y procesos homofermentativos, donde a partir de la materia prima se obtiene exclusivamente AL (Labeaga et al., 2018).

2.2.4 Propiedades del PLA

En la sección 2.2.2 se determinó que el polímero de envoltura con potencial uso en las aplicaciones de Peloterapia es PLA, este Bioplástico es biobasado, biodegradable (Figura 25) y además compostable. Posee numerosas aplicaciones, además presenta propiedades (Tabla 5), desde el estado amorfo hasta estado cristalino que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros (-D) y L (+), los pesos moleculares y la copolimerización (Riera & Campozano, 2022). Cuando el PLA tiene una alta pureza estereoquímica, tiende a formar una estructura altamente cristalina y la copolimerización de diferentes isómeros de lactida puede producir una variedad de características de PLA (Riera & Campozano, 2022). El PLA puede estar compuesto por los tres estereoisómeros de lactida: L-lactida, D-lactida y meso-lactida y dependiendo de sus constituyentes, se tendrán características diferentes para el polímero. La estereoquímica del polímero tiene un efecto sobre el punto de fusión, la velocidad de cristalización y el grado final de cristalización.

Comúnmente, el PLA estereoquímicamente puro ya sea en L o D, posee un alto punto de fusión de alrededor de 180 °C, una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 60 °C con una entalpía de fusión de 40-50 J/g (Riera & Campozano, 2022).

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

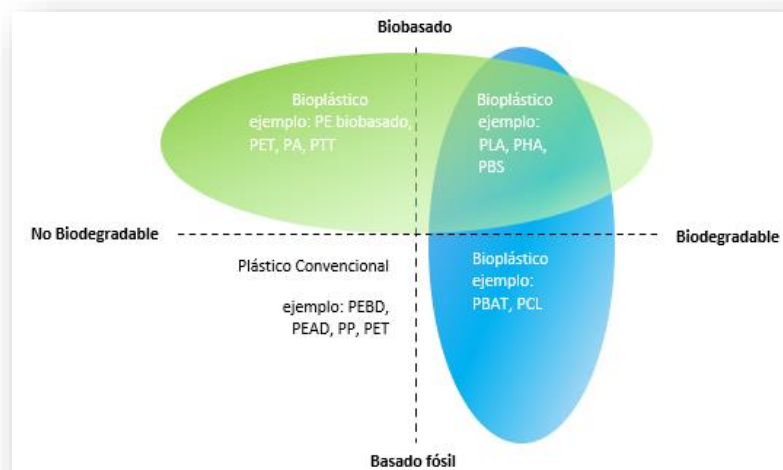


Figura 25: Clasificación de plásticos.

Fuente: Elaboración propia adaptado de (Ramos Martín Javier, 2019).

Tabla 5: Propiedades del PLA.

Masa Molecular (Kda)	% Cristalinidad	Viscosidad h (dL/g)	Densidad r (g/cm ³)
L-PLA. 50 a 756	15 a 74	0,61 a 8,2	1,25
D.L. PLA. 21 a 550	0 (amorphe)	0,25 a 2,01	1,29

*Kda: kilodaltons

Fuente: (Amado Alejandra, 2014)

BioPlástico: “European Bioplastics define los bioplásticos como plásticos que son de base biológica, biodegradables o ambos”(Vazquez et al., 2016). Son macromoléculas que se han desarrollado de organismos, de forma directa o procesada de forma indirecta. Los bioplásticos pueden ser biobasados o biodegradables o pueden reunir ambas características, debido a que en su constitución total proviene de:

- ✚ Materia prima de origen renovable y es biodegradable
- ✚ Materias primas de origen renovable y no es biodegradable, o
- ✚ Materias primas de origen petroquímico y es biodegradable

Los plásticos **Biobasados** son aquellos que se fabrican a partir de la biomasa (la materia orgánica que compone a los seres vivos), de recursos naturales renovables, generalmente plantas, algas y microorganismos (Vázquez et al., 2016). Para obtener estos plásticos se requieren las siguientes etapas de procesamiento químico:

- ✚ Se procesa químicamente el almidón extraído de plantas (caña de azúcar, maíz, etc.) mediante el proceso de fermentación se produce ácido láctico, monómero del cual proviene el PLA.

- ✚ Se extrae los monómeros y precursores los cuales se generan o se almacenan en el interior de las células de algunas plantas y microorganismos (Jeanpier Carlos, 2022) (Vazquez et al., 2016).

Los plásticos **Biodegradables** Son aquellos que están fabricados a partir de fuentes naturales o de poliésteres sintéticos que se degradan a través de un proceso de degradación química llevado a cabo por agentes biológicos como: enzimas, bacterias y microorganismos, esencialmente pudriéndose como la materia vegetal (Vazquez et al., 2016).

Estos plásticos pueden provenir de combustibles fósiles o recursos renovables, ya que, la biodegradación no depende del material de origen sino de la estructura química del plástico. (Jeanpier Carlos, 2022; Vazquez et al., 2016).

La biodegradación de un material puede ser parcial (donde se altera la estructura química y se pierden algunas propiedades físicas del material), o total, donde se produce una mineralización completa del material con la producción de moléculas más simples como agua, sales minerales, CO₂ (en condiciones aerobias) o metano (en condiciones anaerobias) (Labeaga et al., 2018).

Un material biodegradable no es necesariamente **compostable** porque también debe descomponerse durante un ciclo de compostaje. Por otro lado, un material que se rompe, en un ciclo de compostaje, en pedazos microscópicos que no son totalmente biodegradables, no es compostable (Gutiérrez, 2018).

Con frecuencia, los estudios suponen que los polímeros naturales son biodegradables y respetuosos del ambiente. Sin embargo, los materiales biodegradables no son necesariamente compostables (Figura 26), y las normas internacionales que regulan estos aspectos en materiales plásticos son muy claros (Figura 27) (EN 13432, 2000; ASTM D5338 - 98, 2003; ISO 14855-1:2005, 2005; EN 14995, 2006; ISO 14855-2:2007). La tendencia actual es hacia el desarrollo de materiales compostables, ya que garantizan no solo que los materiales son biodegradables, es decir, se descomponen en pequeños fragmentos, sino también que los productos de la degradación no representan un peligro para el ambiente en términos de su ecotoxicidad, es decir, son compostables.

Compostar un plástico significa degradar la materia con la que fue elaborado en abono orgánico que permita enriquecer suelos con nutrientes, sin embargo, los polímeros compostables se degradan en componentes antes mencionados sin dejar residuos tóxicos visibles o distinguibles (Jeanpier Carlos, 2022). De acuerdo con la norma ASTM D6400 (2004), los métodos para la evaluación de la ecotoxicidad (compostabilidad) de polímeros se basan principalmente en el uso de plantas, fauna del suelo (lombrices de tierra), fauna acuática (Daphnia), algas (verde algas) y microbios (bacterias luminiscentes) (María Paula Guarás & Gutiérrez Sabrina Hernández).



Figura 26: Símbolos indicativos de materiales Biodegradables/Compostables/Eco-amigable

Fuente: (María Paula Guarás & Gutiérrez Sabrina Hernández).

Los productos fabricados con un material biodegradable deben cumplir con las siguientes características para ser compostables (Riera & Camposano, 2022):

Desintegración: es la degradación física que sufre el material al desintegrarse en un 90% en fragmentos menores a un tamaño de 2 x 2 mm, en un intervalo según especificaciones de la norma, usualmente (12 semanas).

Biodegradación inherente: es la degradación química que debe cumplir con un nivel de conversión del carbono orgánico en dióxido de carbono (CO₂), en un intervalo de 180 días a una temperatura de 58°C. La mayoría de las normativas definen como un compostaje industrial cuando existe una degradación del 90% con las condiciones mencionadas.

Ecotoxicidad: se compara el desarrollo de plantas en un compost control (muestra que se obtiene de residuos orgánicos que no contienen material de estudio) con una muestra de compost del mismo residuo orgánico que contiene 10% de material de estudio añadido al comienzo del compostado. En la evaluación no debe presentar diferencias significativas en las plantas en ambas muestras. Este aspecto es muy exigente en la norma australiana (AS 4736), donde se involucra la prueba de lombriz, en la cual se utiliza un compost con presencia de estos animales y estas deben sobrevivir a lo largo del ensayo.

Características químicas: el producto compostable debe tener concentraciones de metales pesados (As, Se, Cr, Cu, Zn, Mo, Ni, Pb, Cd, Hg) inferiores al 50 % de las establecidas en un inicio. En este aspecto se destaca la normativa europea EN 13432 más que la estadounidense, ya que, incluye más elementos en la lista de restricciones. A nivel mundial, existen instituciones que certifican mediante logos que un producto cumpla los estándares de compostabilidad o biodegradabilidad. Algunos ejemplos son: BPI (Instituto de productos biodegradables) en Estados Unidos, Vincotte en Europa, entre otros. Estos establecimientos permiten a los clientes identificar los productos cumplan las especificaciones necesarias de compostabilidad y biodegradabilidad. Estos logos muestran las indicaciones del tipo de tratamiento y las condiciones climáticas que requieren para su disposición y así conocer si es un material apto para un proceso de biodegradación o compostaje en el hogar, en la industria, cultivo, agua, etc (Jeanpier Carlos, 2022).

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL






Organismo de Certificación	Logo	Prueba de acuerdo con la norma
Din Certco (Germany) and IBAW International Biodegradable Polymers Association and Working Group		EN 13432/DIN V 54900
AIB Vinçotte (Belgium)		EN 13432 ISO 14851 ISO DIS 17566.2; ISO 11266; ASTM D.5988-96
Jätelaitosyhdistys (Finland)		EN 13432 ISO 14851
US Composting Council and BPI Biodegradable Product Institute		ASTM D6400
BPS Biodegradable plastic Society (Japan)		GreenPla certification Program ISO 14851 OECD 301CJIS K 6950, 51, 53

Figura 27: Sistemas de etiquetado y certificación de compostabilidad.

Fuente: (Gutiérrez, 2018).

2.2.5 Síntesis de PLA

El AL puede polimerizarse para convertirse en PLA por tres métodos tradicionales: la policondensación directa, condensación deshidratante azeotrópica y la policondensación por apertura del anillo ROP (Figura 28).

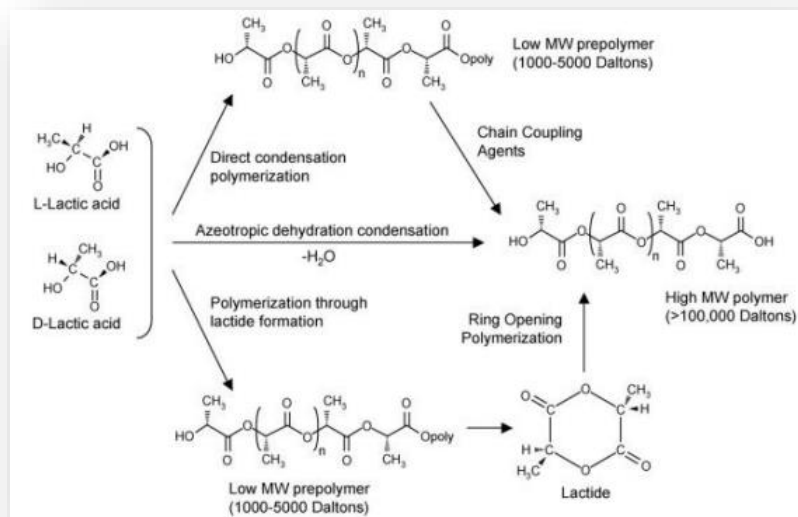


Figura 28: Mecanismos de obtención del PLA.

Fuente: (Labeaga et al., 2018; Lim et al., 2008)

Policondensación Directa

En el método de Policondensación Directa el AL es polimerizado mediante condensación debido a la presencia de grupos hidroxilo y carbonilo. Es el método más barato, pero es muy complicado obtener un PLA de alto peso molecular y libre de disolvente por este camino, además de tener lugar muchas reacciones paralelas. Además, se obtiene un polímero vítreo quebradizo por lo que es necesario el uso de agentes de acoplamiento de cadena para aumentar el peso molecular, lo que incrementa su coste y la complejidad del proceso. El proceso tiene lugar en tres etapas: en primer lugar, se debe eliminar el agua obtenida al producirse los oligómeros a partir de los monómeros de AL. La segunda etapa, el paso determinante, es la reacción química entre los oligómeros, que dependiendo del catalizador que se emplee, dará lugar a un PLA de un peso molecular determinado. Por último, en la tercera etapa se debe eliminar nuevamente el agua que se ha vuelto a producir en la condensación de los oligómeros. El polímero que se obtiene debe ser enfriado por debajo de su temperatura de fusión para favorecer su cristalización (Labeaga et al., 2018).

Condensación deshidratante azeotrópica

Mediante esta vía, se obtiene PLA de alto peso molecular sin la necesidad de emplear agentes de acoplamiento. Para ello, se emplean grandes cantidades de catalizador para aumentar la velocidad de reacción. Los residuos del catalizador, pueden ser un inconveniente ya que pueden causar problemas posteriores, por ejemplo: la degradación no deseada, velocidades incontroladas o incluso toxicidad que hace que no se pueda emplear para aplicaciones médicas. Para evitar estos problemas, se puede desactivar el catalizador mediante la adición de ácidos o por precipitación y filtración (Jaime Rampérez Barraón, 2021).

Polimerización por Apertura de Anillo

Es el método más empleado para obtener PLA de alto peso molecular. Este proceso consta de tres etapas: policondensación, despolimerización y por último la polimerización por apertura de anillo. Requiere varios pasos de purificación lo que encarece el método (Jaime Rampérez Barrajon, 2021). Este proceso es continuo y económico para la producción de polímeros a base de AL. El proceso comienza con una reacción de condensación continua del AL en medio acuoso para producir un prepolímero de bajo peso molecular. Posteriormente el prepolímero se convierte en una mezcla de estereoisómeros de la lactida, mediante una catálisis de estaño permitiendo una reacción intramolecular de ciclización más selectiva. La mezcla de lactida es entonces purificada mediante una destilación en vacío. Finalmente, el PLA de alto peso molecular se forma a partir del método ROP en presencia del catalizador con estaño. Este sistema elimina el uso costoso y contaminante de disolventes (www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/Polimerizacion.htm, 2022).

Para sintetizar PLA, se puede partir de cuatro diferentes reactivos (Báez, 2010):

- 1) D-lactida (D-LA), 2) L-lactida (L-LA), 3) la mezcla racémica D,L-lactida (D, L-LA) y 4) meso-lactida (meso-LA)

Todas estas moléculas son susceptibles de polimerizarse mediante el mecanismo de polimerización por apertura de anillo ROP. Así, se pueden obtener cuatro diferentes polímeros dependiendo del reactivo del que se parte:

- 1) poli(D-lactida) (PDLA), 2) poli(L-lactida) (PLLA), 3) poli(D,L-lactida) (PDLLA) y 4) poli(meso-lactida) (PmesoLA)

La ROP implica que el anillo del que se parte sea susceptible para abrirse por una especie activa que lo ataque nucleofílicamente o electrofílicamente según sea el caso. Para tal fin es necesario contar con un iniciador, o molécula que favorezca la apertura del anillo, al respecto se sabe que la lactida puede interactuar con ácidos de Lewis (atractor de un par de electrones) (Báez, 2010).

Debido a lo anterior se han estudiado una diversidad de compuestos metálicos que tienen la propiedad de polimerizar la lactida; el compuesto más usado es uno de Estaño (Sn), el 2-etilhexanoato de estaño (II) (Figura 29)(Báez, 2010), comúnmente llamado Octato de Estaño $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, éste ha sido avalado por la Administración de Alimentos y Drogas de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés de Food and Drug Administration) como iniciador en la polimerización para obtener poliésteres biodegradables. En presencia de un alcohol primario o secundario, que a partir de ahora llamaremos coiniciador, este carboxilato de estaño tiene la característica de presentar una reacción de transferencia, en donde se produce una nueva especie de alcóxido de estaño (Figura 30), que experimentalmente se ha observado es la especie activa en la reacción de iniciación y propagación en la polimerización de lactonas (Figura 31).

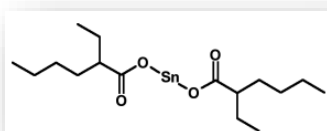


Figura 29: Estructura del 2-etilhexanoato de estaño (II) $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$.

Fuente: (Báez, 2010)

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

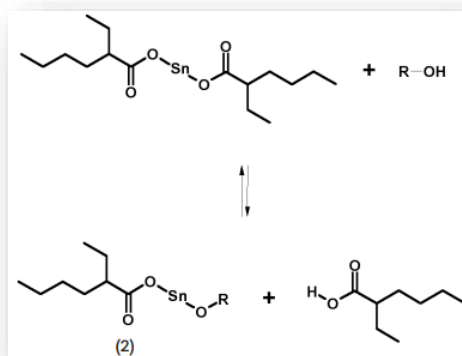


Figura 30: *Reacción de transferencia para Sn(Oct)₂ y formación del alcóxido de Estaño (2).*
Fuente: (Báez, 2010)

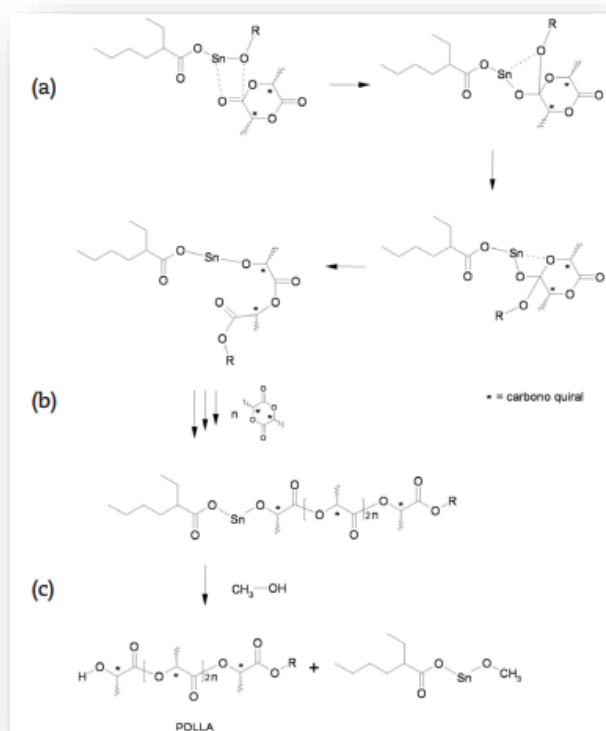


Figura 31: *(a) Iniciación, (b) propagación y (c) terminación de la polimerización de la lactida iniciada por el alcóxido de estaño.* **Fuente:** (Báez, 2010)

La razón por la que el PLA sea un polímero tan versátil es que posee átomos de carbono asimétricos por lo que pueden obtenerse tres isómeros distintos: el L (PLLA), el D (PDLA) ópticamente activos y la mezcla racémica de los dos isómeros DL (PDLLA) ópticamente inactiva.

A continuación (Figura 32), se muestran las estructuras de los posibles isómeros y se hace un breve resumen de sus propiedades químicas (Labeaga et al., 2018; Madhavan Nampoothiri et al., 2010)

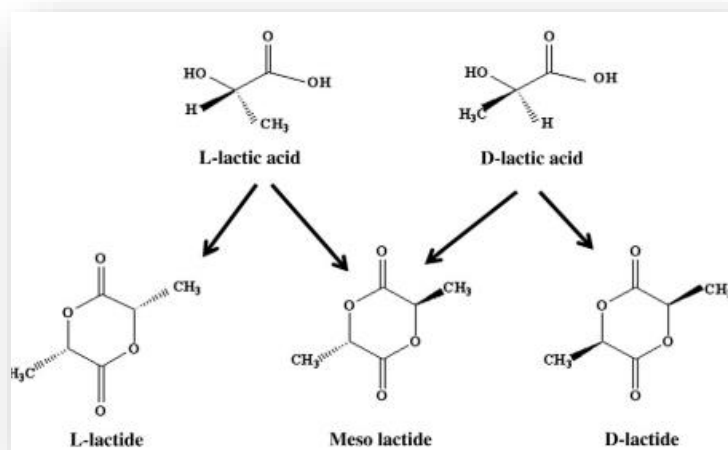


Figura 32: Isómeros del AL
Fuente: (Labeaga et al., 2018)

PLLA: el isómero L posee una estructura muy cristalina lo que hace que tenga una temperatura de fusión bastante alta (en torno a los 180°C), mejores propiedades mecánicas que los otros isómeros, y dificultad para ser hidrolizada. El PLLA de alto peso molecular puede aguantar hasta 5 años sin ser reabsorbido cuando se implanta en un organismo vivo, por lo que se emplea, por ejemplo, como fijador de huesos (comercializado bajo el nombre de Fixsorb).

PDLLA: la mezcla racémica de los isómeros D y L del AL da lugar a un polímero completamente amorfo y, por lo tanto, se degrada muy fácilmente por la acción combinada de procesos de hidrólisis y enzimáticos. Esto hace que su tiempo de degradación esté en torno a un año y, por esta razón, se ha estudiado su empleo en películas para administrar medicamentos o en ingeniería de tejidos.

PDLA: también da lugar a un polímero cristalino, pero el isómero D, a diferencia del isómero L, no es compatible con el organismo humano, por lo que no se ha profundizado tanto en su desarrollo (Labeaga et al., 2018).

2.2.6 Desarrollo Industrial del PLA

Los polímeros termoplásticos exhiben muchas propiedades ideales para su uso en envases y otros productos de consumo, como su peso ligero, baja temperatura de proceso (en comparación con los metales y vidrios), propiedades de barrera variables para adaptarse a las aplicaciones de uso final, buena capacidad de impresión, termosellado y facilidad de conversión en diferentes formas. Hoy en día, la mayoría de los plásticos se derivan de recursos no renovables de petróleo crudo y gas natural. Si bien algunos plásticos se reciclan y reutilizan, la mayoría se desecha (Lim et al., 2008).

Los bioplásticos surgieron a partir de la necesidad de reemplazar los plásticos procedentes del petróleo y reducir así su impacto en el ambiente. Los principales problemas que se pretenden solucionar con el empleo de los bioplásticos son los siguientes:

- ✚ Pueden tardar miles de años en descomponerse, lo que supone que son los principales contribuyentes a la acumulación de residuos en vertederos y perjudican en gran medida al medio marino.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

- ✚ Los plásticos convencionales provienen del petróleo, el cual es una fuente no renovable que está incrementando su costo al aumentar su escasez.
- ✚ Se emplean productos químicos tóxicos y cancerígenos como el bisfenol A (BPA), el cual forma parte del grupo de Disruptores Endocrinos (DE) en su producción.
- ✚ Tienen una gran huella de carbono en su producción y reciclaje.

La producción de bioplásticos produce menos cantidad de dióxido de carbono que la producción de los plásticos convencionales. Los procesos para obtener y producir la biomasa para fabricarlos influyen notablemente a aumentar su huella de carbono, también muchos bioplásticos producen monóxido y dióxido de carbono en su compostaje. Pese a esto, el impacto sobre el medio ambiente es notablemente más bajo que el de los plásticos convencionales y la subida de los precios del petróleo ha provocado que su precio sea más competitivo.

Durante el último tiempo ha habido un interés sostenido en la investigación de los polímeros compostables derivados de fuentes renovables como una de las soluciones para aliviar los problemas de eliminación de desechos sólidos y disminuir la dependencia de los plásticos derivados del petróleo (Ramos Martín Javier, 2019).

El PLA es un poliéster alifático compostable derivado del maíz como se describió en la sección 2.2.4. Fue descubierto en 1932 por Carothers (perteneciente a la marca Dupont) y desde entonces se ha seguido investigando en nuevas formas de obtención y optimización de sus propiedades (Labeaga et al., 2018).

Cargill fue una de las primeras compañías que desarrolló los polímeros de Poli (Ácido Láctico). Se comenzó a investigar la tecnología de producción de PLA en 1987, y comienza a producirlo en planta desde 1992. En 1997 Cargill se asoció con la empresa Dow Chemical Company, creando LLC de los polímeros de Cargill (CDP), instalado en Blair, Nebraska (Cabrera Pájaro, 2014).

2.2.7 Proceso productivo asociado a la síntesis del PLA

Para la obtención de PLA con alto peso molecular se lleva a cabo la apertura del anillo L-lactida por el método ROP en presencia de catalizador de estaño (ácido de bis-2-etilhexanoico) como se detalló en la sección 2.2.5, de esta manera se elimina el uso costoso y contaminante de disolventes. Este proceso utiliza el AL como materia prima principal. Las etapas para su elaboración son las siguientes (Figura 33) (Servicios de Consultoría Ambiental, 2020).

- ✚ Recepción y almacenamiento de materiales: insumos y materias primas son analizadas para asegurar sus características de propiedad y así empezar la producción.
- ✚ El agua utilizada en el generador de vapor es analizada también para que sea apta en la obtención de vapor de producción, este vapor es usado para calefaccionar los dos reactores y eyector (generador de vacío).
- ✚ Prepolimerización: el ácido láctico ingresa al reactor reaccionando a una temperatura de 140°C y un vacío de 25 mmHg, dando lugar por policondensación a la lactida y liberación de agua. Ésta última es enviada en forma de vapor a la torre de vacío. Aquí, el AL es pre-polimerizado por la alta temperatura y baja presión
- ✚ Destilación al vacío: la lactida generada junto con otros componentes son enviados a un tanque de almacenamiento temporal, luego es bombeado al destilador por vacío donde se separan. Aquí se genera un ácido láctico residual donde es recirculado a un tanque de almacenamiento para su venta como subproducto. La lactida útil se bombea a un tanque de almacenamiento de monómero para luego ser bombeado al siguiente reactor.

- + **Polimerización:** en este reactor el monómero (lactida) es mezclado con el catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ donde se transforma en PLA de alto peso molecular a una temperatura de 140°C y presión atmosférica. El catalizador líquido es bombeado mediante bomba centrífuga, en solución de metanol al 5%, este catalizador es recuperado, almacenado y recirculado hacia el reactor.

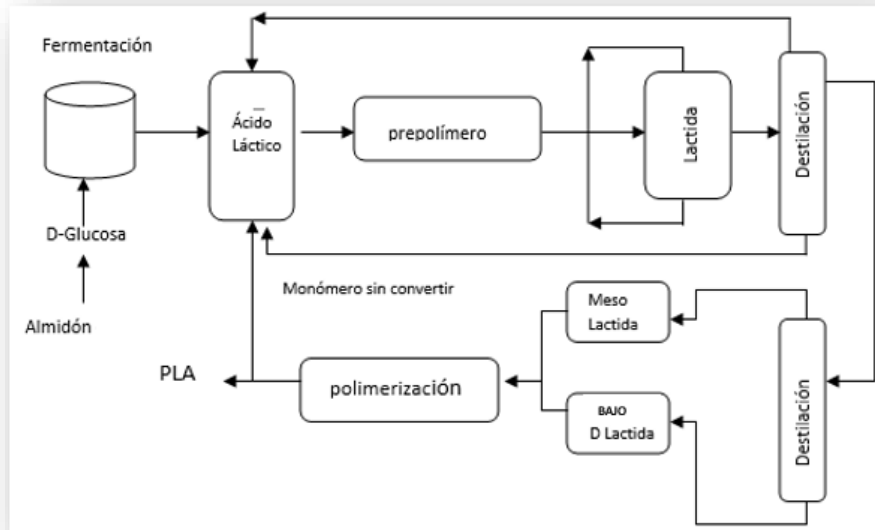


Figura 33: Proceso de obtención de PLA sin presencia de disolventes.
Fuente: elaboración propia (Cabrera Pájaro, 2014).

Proceso productivo asociado a la producción de film de PLA

Hoy en día, los principales métodos de conversión de PLA se basan en el procesamiento de fusión. Este enfoque consiste en calentar el polímero por encima de su punto de fusión, dándole la forma deseada y enfriamiento para estabilizar sus dimensiones.

El PLA debe secarse (Figura 34) lo suficiente para evitar una hidrólisis excesiva (caída del peso molecular) que puede comprometer las propiedades físicas del polímero. Se recomienda que las resinas se sequen hasta un contenido de humedad de 250 ppm (0,025 %, m/m) o inferior antes de la extrusión (Figura 35) (Lim et al., 2008).

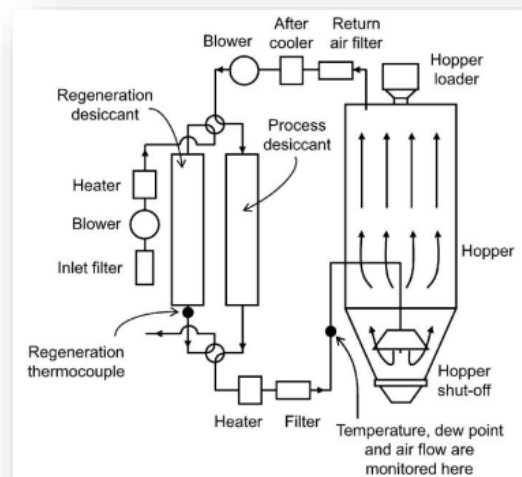


Figura 34: Secador tipo desecante regenerativo de doble lecho de circuito cerrado típico para secar PLA antes de la extrusión.

Fuente:(Lim et al., 2008)

Extrusión: el biopolímero obtenido es bombeado mediante bomba de engranaje a la extrusora donde se transforma en pellets.



Figura 35: Máquina extrusora de plásticos

Fuente: (Análisis de Ciclo de Vida Comparativo Entre Sorbetes de Ácido Poliláctico y Polipropileno Para La Empresa Neo-Plast, n.d).

Ciclo de Vida del Ácido Poliláctico (PLA)

El análisis de ciclo de vida se realizó para obtener una comparación cualitativa entre los films de diferente composición, PLA (Figura 36) y PEBD que se analizaron en la sección 2.1.10 como materia prima. Comprendiendo la mayoría de las etapas del ciclo de vida, desde que se obtiene la materia prima hasta la disposición final del film.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

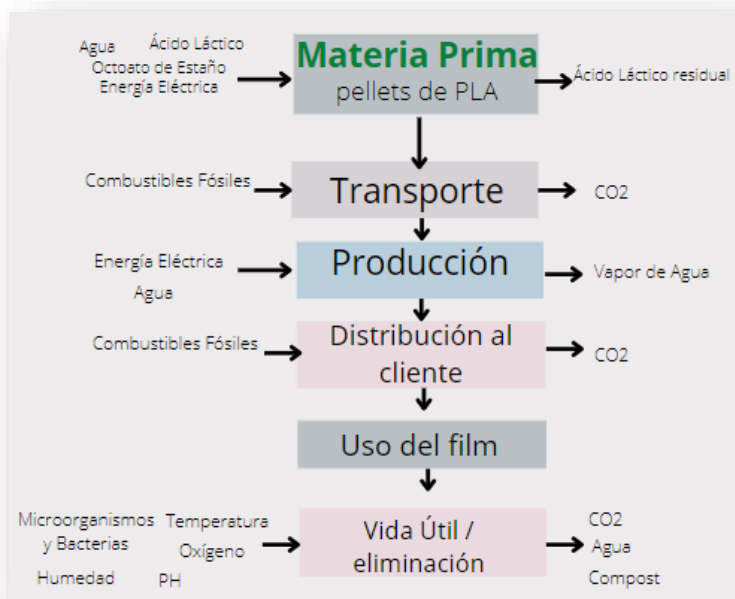


Figura 36: Límites del análisis del ciclo de vida del film con PLA.

Fuente: Elaboración Propia adaptado de (Análisis de Ciclo de Vida -Empresa Neo-Plast, 2020).

Los productos de PLA se emplean principalmente en tres sectores, textil (Japón principalmente), biomedicina y envasado de alimentos. A parte de estos sectores, también se realizan otros productos como botellas, tenedores y cucharas, films y papeles recubiertos. En el ámbito de la medicina, gracias a las propiedades biocompatibilidad con el cuerpo humano se emplea como fijador de huesos en forma de tornillos, para dar puntos de sutura y en cápsulas para liberar medicamentos. Actualmente el PLA es el producto más importante del mercado en el sector de envases biodegradables. Presenta mejores propiedades mecánicas que el PS y tiene propiedades similares a las del PET. Estudios de mercado demuestran que el PLA es un producto factible en el ámbito del envasado, su empleo no ha cesado de crecer por Europa, Estados Unidos y Japón, se emplea principalmente como envases de productos frescos como frutas y vegetales. Se emplea también, en la fabricación de bolsas (Ramos Martín Javier, 2019).

2.2.8 Degradación del PLA

Hay diferentes métodos para conseguir la degradación del PLA como se muestra en la Figura 37:

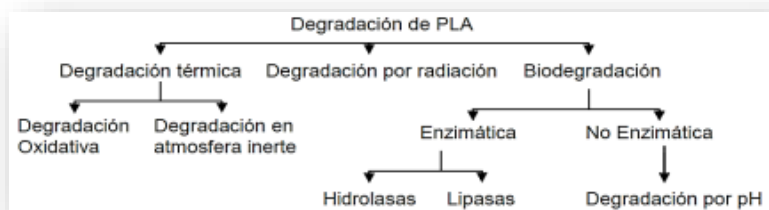


Figura 37: Diferentes métodos de degradación del PLA.

Fuente: (Amado Alejandra, 2014)

Debido a las características del PLA, existen diversas rutas para la degradación de este material, entre ellas se encuentran, la degradación hidrolítica que se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso, y la degradación que se produce en el polímero debido a la acción de enzimas y/o microorganismos como bacterias, hongos y algas (Medina et al., n.d.). Su biodegradación enzimática tiene lugar a través de la hidrólisis (Figuras 38 y 39) de los enlaces ésteres (Hamaide et al., 2014) que posee el polímero y posteriormente por degradación enzimática.

Actualmente, la comunidad científica investiga el potencial de diferentes microorganismos para su eliminación, especialmente con familias de pseudomonas y con medios de compostaje, obteniéndose resultados de hasta 27% de degradación del polímero de PLA en tan sólo 15 días (Labeaga et al., 2018).

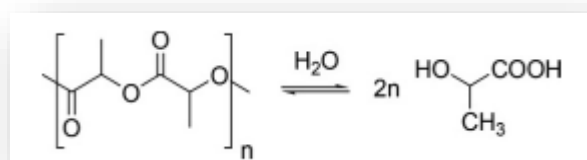


Figura 38: Hidrólisis del PLA

Fuente: (Hamaide et al., 2014)

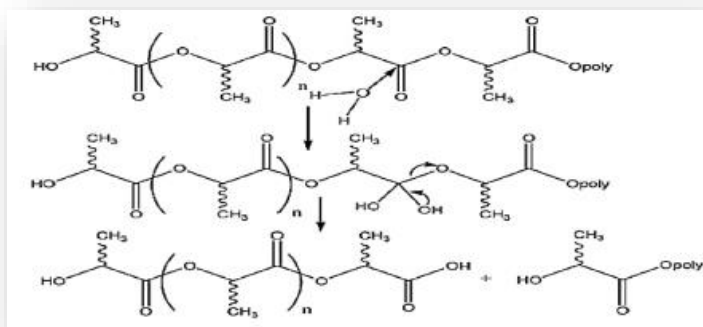


Figura 39: Mecanismo de Hidrólisis del PLA.

Fuente: (Amado Alejandra, 2014)

Biodegradación: Los polímeros biodegradables se definen como aquellos que se degradan en el medio biológico, a través de la hidrólisis enzimática o no enzimática. Aproximadamente, el PLA tiene una vida media de degradación en el ambiente que van desde 6 meses a 2 años, dependiendo del tamaño y forma del artículo, su relación de isómeros y la temperatura.

La biodegradación enzimática se realiza en tres pasos:

1. Degradación por difusión de agua en el material (inicialmente en las zonas más amorfas) seguida por hidrólisis aleatoria.
2. La fragmentación del material a oligómero.
3. Hidrólisis más extensa acompañada por fagocitosis, difusión y metabolismo.

Durante la primera etapa de degradación, el peso molecular disminuye rápidamente con poca pérdida de peso. Por el contrario, en la segunda etapa, se observa que la disminución en el peso molecular es menor, así como una importante pérdida de peso y la iniciación de la formación de monómero. Durante la tercera y última etapa, cuando se experimenta una pérdida de peso total, aproximadamente el 50% del polímero se convierte a monómero. La hidrólisis de los oligómeros solubles continúa aún más, hasta que todo se convierte en AL. El PLA sufre hidrólisis enzimática y no enzimática cuando se expone a ambientes acuosos, lo que resulta en la pérdida de masa a través de la degradación heterogénea en masa sin generación de subproductos perjudiciales.

Cuando el peso molecular es de 10.000-40.000g/mol, los microorganismos del medio ambiente continúan el proceso de degradación mediante la conversión de estos componentes de bajo peso molecular a dióxido de carbono, agua y humus (Amado Alejandra, 2014).

2.2.9 Aspectos Ambientales

La producción de biopolímeros es un tema que ha cobrado interés, debido a las ventajas que estos ofrecen frente a los plásticos de origen petroquímico. Uno de los biopolímeros con aumento en su demanda durante los últimos años, es el PLA. Este se caracteriza por ser un material no tóxico, biodegradable, compostable, con potencial de uso y beneficio ambiental, en comparación con los plásticos sintéticos. Con base en la información consultada, se considera que el PLA es un biopolímero capaz de reemplazar en un futuro próximo a algunos polímeros sintéticos y con ello, contribuir con la





disminución del impacto ambiental, causado por la acumulación de plásticos en los ecosistemas (Riera & Campozano, 2022).

2.2.10 Aspectos Financieros del PLA

Actualmente, los bioplásticos todavía representan menos del 1% de los más de 390 millones de toneladas de plástico que se producen anualmente. Después de estancarse en 2020, principalmente debido al COVID-19, la producción global de plástico ha vuelto a aumentar desde 2021. Este desarrollo está impulsado por el aumento de la demanda combinado con la aparición de aplicaciones y productos más sofisticados. Según los últimos datos de mercado recopilados por *European Bioplastics* en cooperación con el *nova-institute*, la capacidad global de producción de bioplásticos aumentará de alrededor de 2,2 millones de toneladas en 2022 a aproximadamente 6,3 millones de toneladas en 2027 (*European Bioplastics (2022) Bioplastics market data* [en línea] Disponible en: <http://www.european-bioplastics.org/market/>[Consulta: Abril 2023]). Encontrándose el PLA como el más comercializado, durante el 2022 registró una capacidad de producción de 20,7 % y se espera que en 2027 aumente a 37,9 % (*Global Production Capacities of Bioplastics 2022-2027, 2022*).

A escala industrial, la planta con mayor capacidad de producción de PLA es *NatureWorks* ubicada en los EEUU con 150.000 Tn. Le sigue la empresa *Total Corbion* de Tailandia, con una capacidad instalada de 70.000 Tn. También se registran plantas instaladas en China, con una producción total que supera las 20.000 Tn (Riera & Campozano, 2022). Para el año 2025 se espera que la utilización de AL para la producción de PLA, alcance el 50% del total de AL disponibles en el mercado global. Los principales productores de estos polímeros biodegradables, buscan nuevas formas de integrar las cadenas desde los residuos y desechos agrícolas hasta los polímeros de PLA con el fin de reemplazar los plásticos basados en recursos fósiles (Riera & Campozano, 2022). En Argentina, existen una serie de empresas (Tabla 6), como *plastimi*, *papeleno*, *SuperBol* que tienen una gran trayectoria en la fabricación de productos plásticos, pero que, sin embargo, lo biodegradable y compostable es un desarrollo nuevo y novedoso.

Tabla 6: Compañías Fabricantes de films en Argentina.

Empresa	Locación	
	Posadas, Misiones	Fabricantes de embalajes y envases de PE, PP y compostables. 40 años trayectoria
		Es la línea sustentable de Plastimi, bio plásticos a base de almidón 100% biodegradable y compostable
	Parque Industrial, Córdoba	Fabricantes de bolsas de PE con aditivo oxo-biodegradable y compostables (polímero vegetal). 20 años trayectoria
	C.A.B.A, BsAs	Fabricantes de bolsas de Polietileno, BD Y AD, Polipropileno PP y Biocompatibles. 40 años trayectoria

	<p>C.A.B.A, BsAs</p>	<p>No son fabricantes, comercializan los productos de las anteriores empresas</p>
--	----------------------	---

Fuente: Elaboración propia en base a datos de la web 2023.

Capítulo 3. Influencia de los polímeros en las propiedades térmicas de los fangos

3.1 Propiedades termo terapéuticas de los fangos

Como se menciona en la sección 1.1, los fangos se emplean como agentes terapéuticos termales en numerosos balnearios y centros termales desde la antigüedad. Bajo la denominación de fangos se incluyen diferentes tipos de sedimentos o depósitos minerales que contienen en su composición principalmente silicatos (micas, minerales arcillosos, feldespatos, etc.), pero también carbonatos, sulfatos, sulfuros, etc., así como proporciones variables de sustancias orgánicas, los cuales, mezclados con diferentes aguas mineromedicinales, de mar o de lago salado, forman cataplasmas o emplastos para usos medicinales. Los fangos pueden estar constituidos por precipitados de las aguas mineromedicinales, por sedimentos finos procedentes de procesos erosivos en la corteza terrestre (arcillas y limos), o por turbas; existen por lo tanto diferentes tipos de fangos en función de su composición y su origen (Mourelle et al., 2006).

Las propiedades térmicas de los fangos son las más importantes desde el punto de vista terapéutico, ya que los peloides se utilizan como agentes termoterápicos, es decir, se aplican a una temperatura elevada y sus efectos principales son debidos a la cesión de calor que producen sobre la zona de aplicación. Por lo que, es fundamental la conservación del calor y, por tanto, es esencial conocer las magnitudes que se describen a continuación (Gómez Pérez, 2012).

Capacidad calorífica: es una propiedad indicativa de la habilidad de un material para experimentar cambios de temperatura bajo el suministro de calor. La capacidad calorífica es una propiedad extensiva, ya que su magnitud depende de la cantidad de material, de la temperatura y de la presión. Su fórmula es la siguiente:

$$C = c \cdot m$$

En donde **c** es el calor específico y **m** la masa. Las unidades en las que se expresa son J/K.

Calor específico: es la capacidad calorífica de la unidad de masa se denomina calor específico (C_p), y se define como la cantidad de calor necesario para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de una sustancia. Es indicativo de la capacidad de un material para almacenar energía interna en forma de calor y se expresa en $J/(g \cdot ^\circ C)$.

El calor específico depende de la composición del peloide, siendo más bajo cuanto mayor es el porcentaje de sólido en la mezcla, mientras que un alto contenido en materia orgánica (turba) así como la cantidad de agua en la mezcla, aumenta el valor de esta propiedad. Los materiales con un calor específico elevado requieren más energía para ser calentados y es por ello que mantienen esa energía a una temperatura determinada durante más tiempo que los materiales con un menor calor específico. En los peloides se buscan calores específicos altos junto con una baja conductividad térmica

para prolongar el efecto termoterápico durante su aplicación. Los calores específicos entre los que se encuentran los peloides oscilan entre 1 y 4 J/(g °C) (Gómez Pérez, 2012).

Según lo descripto en Baschini et al., 2018, el calor específico de los peloides del sistema geotermal Copahue, ronda los 3,09 J/g °C, inferior al del agua (4,18 J/g °C), pero muy apropiado para su utilización como agente termoterápico.

Conductividad térmica: Esta propiedad mide la capacidad de los materiales para conducir el calor. Se expresa en W/(m.K). Por lo general, los peloides poseen una baja conductividad térmica, es decir, son malos conductores del calor, lo cual depende del contenido de agua, ya que ésta posee elevada capacidad retentiva. De esta manera retienen el calor y lo van cediendo lentamente, consiguiendo así un efecto térmico más duradero, propiedad generalmente deseable para su aplicación.

3.2 Curvas de enfriamiento de peloide con envolturas

Para que una pasta de arcilla o un peloide sea apropiado para su uso en peloterapia se requieren ciertas propiedades como una cinética de enfriamiento lenta, alta capacidad de absorción, alta capacidad de intercambio catiónico, buena adhesividad, facilidad de manejo y sensación agradable cuando se aplica a la piel. De todas estas propiedades, la cinética de enfriamiento es una de las más importantes, ya que el calor aportado por el peloide es también un agente terapéutico, y por lo tanto para muchas aplicaciones terapéuticas el peloide debe mantenerse a una temperatura superior a la temperatura corporal durante el tiempo de aplicación al paciente (Mourelle et al., 2006).

Entre los parámetros que permiten evaluar el comportamiento térmico de un peloide se encuentra su cinética de enfriamiento y su calor específico. La cinética de enfriamiento muestra la velocidad con la cual el material pasa de un valor de temperatura elevado, y adecuado para su aplicación, a un valor de temperatura similar a la corporal, eso es, frecuentemente, el tiempo que tarda en pasar de los 45 °C en el momento de la aplicación, a los 37 °C correspondientes a la temperatura corporal (Baschini et al., 2018).

Para el análisis de la cinética de enfriamiento se ha partido de los estudios de Jackson y Taylor (1986) y Stout (1968), mencionados en (Mourelle y otros., 2006). Las curvas de enfriamiento realizadas responden a una función del tipo:

$$T = A + B \cdot e^{-kt} \quad (1)$$

Donde:

- T es la temperatura de la muestra
- A es una constante relacionada con la temperatura mínima
- B es la constante relacionada con la diferencia entre la temperatura máxima y la temperatura mínima
- t el tiempo de enfriamiento
- k es un parámetro que depende de las propiedades térmicas del sistema

Para una temperatura dada, k se relaciona con las pérdidas caloríficas (P) y con la capacidad calorífica del sistema Cs a esa temperatura mediante:

$$k = \frac{P}{C_s} \quad (2)$$

Donde C_s es la capacidad calorífica del sistema y viene expresada en términos de dos contribuciones: por un lado, la capacidad calorífica del recipiente C_r y por otro la de la muestra en el interior de este C_m .

La cesión de calor de los peloides al usuario se rige por la ley del enfriamiento de Newton, donde la velocidad de pérdida de temperatura de un cuerpo caliente (peloide) es proporcional a la diferencia entre su propia temperatura y la del medio ambiente o foco frío. En nuestro caso el foco frío es el propio paciente que mantiene fisiológicamente su temperatura constante a unos 37 °C.

La ecuación de Newton se cumple cuando la diferencia de temperaturas entre el foco caliente y el frío no es demasiado grande tal como ocurre en los peloides-pacientes.

Según lo descrito por (Armijo, 2007) la ley de Newton se rige por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{dT}{dt} = -k(T - T_0) \quad (3)$$

- ✚ T es la temperatura instantánea del cuerpo que se enfría, el peloide en nuestro caso.
- ✚ T_0 es la temperatura del foco frío, en este caso el paciente.
- ✚ k es una constante que define el ritmo de enfriamiento.

La solución a esta ecuación diferencial es:

$$T(t) = T_0 + A e^{-kt} \quad (4)$$

- ✚ A es la amplitud térmica: diferencia entre la temperatura inicial del cuerpo caliente, el peloide (T_i), y la del foco frío, el paciente (T_0).

$$A = T_i - T_0 \quad (5)$$

Conociendo la velocidad de enfriamiento k para un peloide en particular, también es posible obtener el valor de C_p , tal como se describe a continuación:

Experimental

Se realizaron las curvas de enfriamiento para las muestras de peloide LS (Laguna Sulfurosa) utilizando ambos polímeros como material envolvente, cada una de estas determinaciones fue realizada por duplicado y los resultados informados corresponden a un valor promedio. Para lo cual se colocó en dos tubos de PP de 50 ml, 45 g del peloide LS, respectivamente. El peloide proviene de la Laguna Sulfurosa y su % de agua líquida fue de 53,24 %.

Se calentó cada muestra en un baño de agua hasta una temperatura de 45 °C (Figura 40a) luego se les hizo una envoltura externa con los polímeros y se los sumergió en el baño termostático a 36 °C, utilizando el equipo Testo 175 T3 2010 con sensor Termopar Cu-CuNi, se registraron mediciones cada 10 segundos hasta alcanzar la temperatura constante (aproximadamente 36 °C) (Figura 40b).

Para hallar los parámetros correspondientes de la curva de enfriamiento del Peloide LS, se procedió al análisis mediante dos métodos distintos:

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Por un lado, siguiendo el desarrollo propuesto por (Ferrand & Yvon, 1991) se obtiene experimentalmente la curva *temperatura vs tiempo* y su gráfica se ajusta a una linealización. De esta manera resulta posible obtener k , que es la velocidad de enfriamiento para cada ensayo.

Otra manera es seguir el desarrollo de Armijo (Armijo, 2007), donde el valor de k de la ecuación (1) será igual a $1/tr$ donde tr , en mecánica y electricidad se denominan tiempo de relajación, y así lo usaremos aquí, y se define como el tiempo necesario para que una magnitud en decrecimiento exponencial disminuya su valor inicial, T_i , en un 63,22 % de la amplitud A (Ver ecuación (6)). Los detalles de ambos métodos de análisis se exponen en el Apéndice A.

$$T(t) = T_i + A e^{-t/tr} \quad (6)$$

Esta ecuación no tiene máximos ni mínimos ni puntos de inflexión porque sus derivadas primera y segunda solo se anulan para t igual a infinito, su curva representativa debe tener una tangente con pendiente negativa en el origen. La temperatura T_r , alcanzada al llegar al tiempo de relajación tr será:

$$T_r = T_i + A/e \quad (7)$$

El cálculo del calor total cedido por un material vendrá dado por la ecuación:

$$Q_{\text{total}} = -m C_p A \quad (8)$$

Y el calor proporcionado entre el principio del enfriamiento cuando la temperatura es T_i y al alcanzar el tiempo de relajación, cuando es T_r será:

$$Q_1 = -m C_p (T_i - T_r) \quad (9)$$

Que puede expresarse como (Armijo, 2007):

$$Q_1 = -m C_p A (1 - 1/e) \quad (10)$$

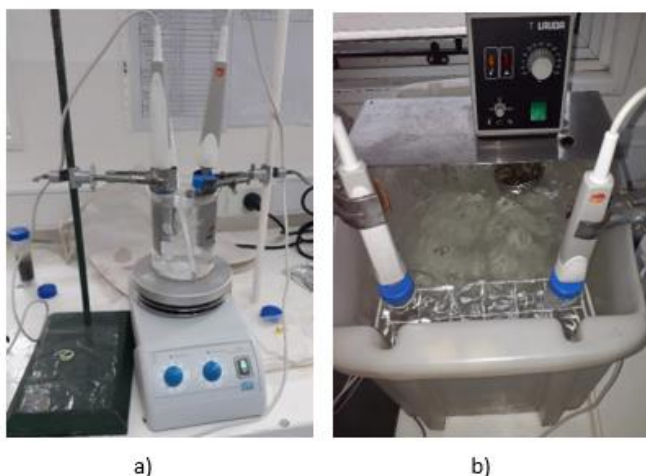


Figura 40: a) Equipo calentador donde se llevó a 45°C ambos tubos con sus respectivos sensores. b) Baño termostático regulado en 36°C.

Determinación del valor p del equipo

Para la determinación de la constante p asociada a las pérdidas caloríficas del equipo utilizado se prepararon como referencia 3 pastas a modo de comparación. Una de ellas es una pasta de Bentonita al 20 %m/m (Ferrand & Yvon, 1991). También se hizo la prueba al 40% m/m de bentonita (CATAE) para asimilarse más a los peloides de Copahue (que presentan un 60 % en agua). Y la otra es una pasta de TiO_2 al 50% (Cara et al., 2000) ya que el peloide LS utilizado presentó un porcentaje de agua líquida de 53,24%.

Por un lado, se obtuvo experimentalmente la curva *temperatura vs tiempo* y su gráfica se ajustó a una linealización según (Ferrand & Yvon, 1991). Por otro lado, se utilizó el método del tiempo de relajación (tr) propuesto en (Armijo, 2007). De ambos métodos podemos obtener el valor de k , ya sea como la pendiente de la expresión matemática de la curva linealizada, o como $k = 1/tr$, respectivamente.

$$p = cp.m.k \quad (11)$$

Siendo Cp ($J/g \text{ } ^\circ C$) el calor específico de la pasta de referencia, m la masa (g).

El calor específico de la pasta se puede calcular como (Cara et al., 2000; Ferrand & Yvon, 1991):

$$Cp = Xa.Ca + Xb.Cb \quad (12)$$

Donde Xa es la fracción de la pasta de referencia y Xb es la del agua, siendo Ca y Cb los calores específicos de la pasta y el agua, respectivamente.





Tomando los valores de $Cp_{agua} = 4,18 \frac{J}{gr^\circ C}$, $Cp_{bentonita} = 0,77 \frac{J}{gr^\circ C}$ (Cara et al., 2000), $Cp_{TiO_2} = 0,15 \frac{J}{gr^\circ C}$ obtenidos de bibliografía (Moreno Rodríguez, 2022), es posible determinar la capacidad calorífica de la pasta y de la ecuación (11) la constante p , del equipo.

Luego, el valor de p obtenido es utilizado para determinar el valor de Cp de la muestra de peloide LS, con la ecuación 11 despejada:

$$Cp = \frac{p}{m.k} \quad (13)$$

Resultados y Discusión

En los Gráficos 6,7 y 8 se muestran las curvas de enfriamiento obtenidas para las siguientes muestras:

-  Peloide: Sistema peloide sin envoltura
-  PLA simple: sistema peloide + 1 envoltura de PLA
-  PLA doble: sistema peloide + 2 envoltura de PLA
-  PE simple: sistema peloide + 1 envoltura de PEBD

Las curvas de enfriamiento obtenidas para la pasta de bentonita al 20%, 40% y para la pasta de TiO_2 50% se muestran en el Apéndice A.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

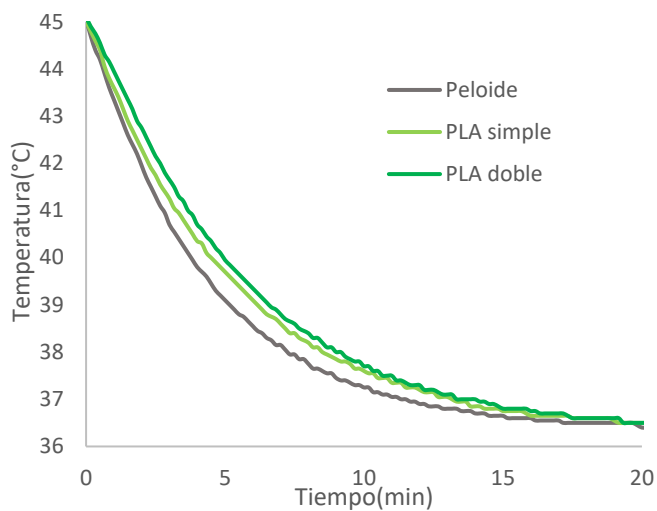


Gráfico 6: Curvas de enfriamiento de peloide sin envoltura, con cobertura simple y doble de PLA.

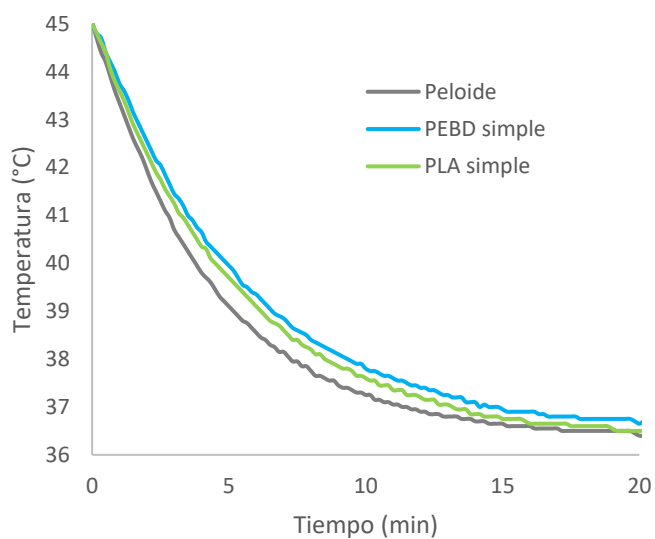


Gráfico 7: Curvas de enfriamiento de peloide LS, PEBD simple y PLA simple.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

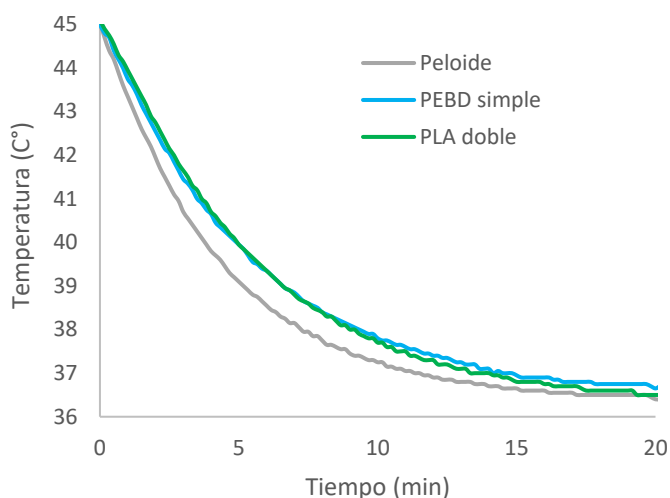


Gráfico 8: Curvas de enfriamiento de peloide sin envoltura, y con coberturas simple para PEBD y doble para PLA.

El valor de C_p del Peloide (Tabla 7), se obtuvo utilizando la ecuación 13 y se calculó con los dos métodos propuestos (linealización y tiempo de relajación) para cada valor de p obtenido con las tres pastas de referencia, cuyos cálculos se presentan en el Apéndice A.

Tabla 7: Determinación del calor específico del Fango LS, obtenido con el Método de linealización y de tiempo de relajación t_r .

		Peloide LS						
P del equipo (J/°C)		34,12*	30,02**	28,37***		30,33*	31,37**	27,43***
Parámetro	Método de Linealización				Método de t_r			
Masa (gr)		44,73	44,73	44,73		44,73	44,73	44,73
A (°C)		8,05	8,05	8,05		8,05	8,05	8,05
k (min ⁻¹)		0,23	0,23	0,23		0,26	0,26	0,26
t_r (min)		-	-	-		3,83	3,83	3,83
C_p (J/g°C)		3,27	2,87	2,72		2,60	2,69	2,35

* p obtenida con bentonita 20% m/m

** p obtenida con bentonita 40 % m/m

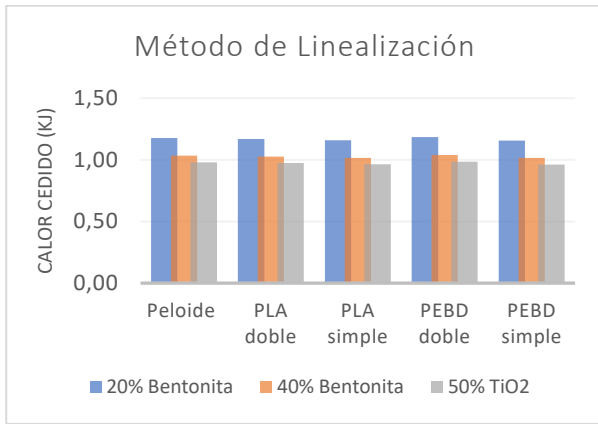
*** p obtenida con TiO2 50% m/m

En la Tabla 8 se muestran los valores para el cálculo del calor cedido Q_{total} con la ecuación 8, para lo cual se tuvo en cuenta los valores de C_p (J/g°C) de la Tabla 7.

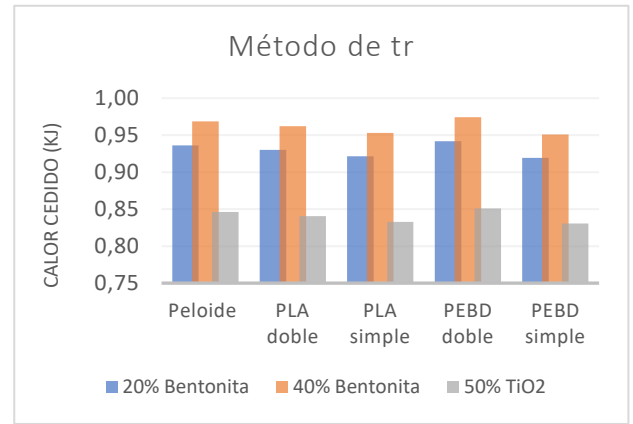
Tabla 8: Calor cedido Q_{total} por el sistema peloide-envoltura.

C_p (J/g°C)			3,27	2,87	2,72		2,6	2,69	2,35
Muestra	Masa (gr)	A (°C)	Q_{total} (KJ)			Método de t_r	Q_{total} (KJ)		
Peloide	44,7304	8,05	1,1775	1,0334	0,9794		0,9362	0,9686	0,8462
PLA doble	44,1619	8,1	1,1697	1,0266	0,9730		0,9300	0,9622	0,8406
PLA simple	44,2967	8	1,1588	1,0171	0,9639		0,9214	0,9533	0,8328
PEBD doble	44,1669	8,2	1,1843	1,0394	0,9851		0,9416	0,9742	0,8511
PEBD simple	44,1906	8	1,1560	1,0146	0,9616		0,9192	0,9510	0,8308

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL



a)



b)

Gráfico 9: Calor cedido por el sistema peloide-envoltura. Para el método de a) linealización y b) tiempo de relajación.

Teniendo en cuenta el % de agua líquida que presentó el peloide LS al momento de su utilización en las experiencias, se decidió elegir para realizar la tabla 9 y el Gráfico 10, los Cp hallados con el valor p del equipo obtenido para la pasta de referencia de 50% m/m TiO₂. Teniendo en cuenta estos valores del calor cedido (Tabla 8) y los tiempos necesarios para alcanzar la temperatura de 37°C podremos obtener unas velocidades de cesión de calor en (J/min) ecuación (14), para cada muestra y para cada método utilizado.

$$\text{Velocidad de cesión de calor} \left(\frac{\text{J}}{\text{min}} \right) = \frac{\text{Calor cedido (KJ)} * 1000}{t_{37} \text{ (min)}} \quad (14)$$

Tabla 9: Velocidad de cesión de calor del sistema peloide-envoltura.

P del equipo (J/°C)		28,37***			24,14***			
Muestra	Método de Linealización	Calor Cedido (KJ)	t ₃₇ (min)	Vel. De Cesión de Calor (J/min)	Método de t r	Calor Cedido (KJ)	t ₃₇ (min)	Vel. De Cesión de Calor (J/min)
Peloide	Método de Linealización	0,9794	12	81,6181	Método de t r	0,7454	12	62,1138
PLA doble		0,9730	13,33	72,9914		0,7405	13,33	55,5486
PLA simple		0,9639	13,17	73,1888		0,7336	13,17	55,6988
PEBD doble		0,9851	17,83	55,2495		0,7497	17,83	42,0465
PEBD simple		0,9616	14,17	67,8607		0,7318	14,17	51,6440

*** p obtenida con TiO₂ 50% m/m

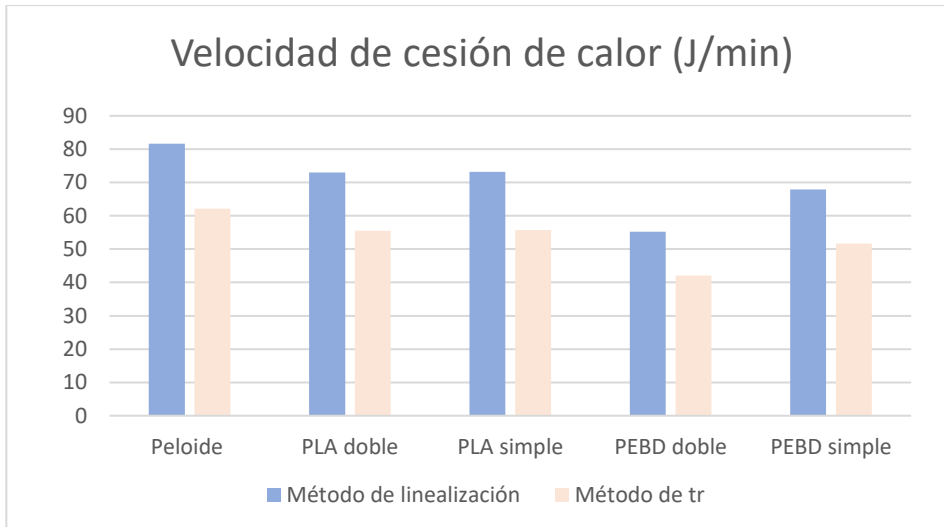


Gráfico 10: Velocidad del calor cedido por el sistema peloide-envoltura, para p del equipo obtenida con TiO_2 .

Del Gráfico 9 a) y b), se concluye que, con el método de linealización propuesto por Ferrand & Yvon 1991 y el método del tiempo de relajación de Armijo 2007, y de las tres pastas utilizadas (50% m/m TiO_2 , 20% m/m y 40% m/m Bentonita), se observa que la menor pérdida de calor del sistema fango-envoltura plástica se da cuando se usa la pasta de 50% TiO_2 para el cálculo del valor p característico del equipo, lo cual es coherente debido a que esta pasta, presenta menor porcentaje de agua, o lo que es lo mismo, presenta mayor % de fase sólida que las pastas de Bentonita al 20% y 40%. Los valores de C_p calculados por ambos métodos, van desde 2,60 $J/g^{\circ}C$ a 3,27 $J/g^{\circ}C$, los cuales se encuentran dentro del rango esperado para peloides que es de entre 1 $J/g^{\circ}C$ y 4 $J/g^{\circ}C$ (Gómez Pérez, 2012).

De la tabla 9, se determinó que, para ambos métodos (linealización y tiempo de relajación):

- ✚ El peloide sin cobertura fue el que más rápidamente cedió calor, con una velocidad de enfriamiento de 81,62 J/min y 62,11 J/min , respectivamente.
- ✚ La velocidad de enfriamiento del sistema peloide más envoltura de PEBD simple, es un 16,86% menor que la velocidad con la que se enfría el peloide sin cobertura. Lo que indica cierta efectividad, del PEBD para conservar el calor en el sistema.
- ✚ La velocidad de enfriamiento del sistema peloide más envoltura de PLA doble es entre un 0,25% y 0,27% (método tr y linealización, respectivamente) menor al correspondiente al mismo sistema con PLA simple. Lo anterior se corrobora en el Gráfico 6, donde se observa que, con doble envoltura de PLA el sistema se enfría apenas más lentamente que con una envoltura simple de PLA.
- ✚ La velocidad de enfriamiento sistema peloide más envoltura de PLA simple, es sólo un 7,27% mayor que la velocidad con la que cede calor el mismo sistema, pero con PEBD simple como envoltura. Lo anterior se corrobora en el Gráfico 7, donde se observa que la curva de enfriamiento del sistema con envoltura de PEBD está apenas por encima de la curva correspondiente al PLA como envoltura. Indicando esto que el PLA como envoltura simple del sistema, conserva el calor de manera efectiva y similar al PEBD.
- ✚ La velocidad de enfriamiento del sistema peloide más envoltura doble de PLA, es un 7,04% mayor que la del mismo sistema, pero con PEBD simple como envoltura. Lo anterior se corrobora en el Gráfico 8, donde se observa que la curva de enfriamiento del sistema con envoltura de PEBD simple está apenas por encima de la curva correspondiente al PLA con doble envoltura. Indicando que, una doble PLA conserva el calor de manera efectiva y similar

al PEBD. Esto se debe a que una doble envoltura de PLA tiene el mismo espesor de película que la envoltura simple de PEBD.

Capítulo 4. Implicancias ambientales

Se han hecho varios intentos para definir de forma consensuada los términos degradación y biodegradación. Por degradación de un polímero se entiende aquel cambio en su estructura química que conlleve una modificación apreciable de sus propiedades. Lo que se pretende con los polímeros degradables es que se mantengan las propiedades durante el período de utilización del polímero y un posterior cambio de su estructura química para descomponerse en componentes compatibles con el ambiente.

La biodegradación se puede dar en diferentes ambientes, por lo que al definir un material como biodegradable es necesario aclarar en qué condiciones. Hay fuertes diferencias entre disponer el “biodegradable” en un relleno sanitario, en suelo, en una compostera industrial, en agua dulce o en agua marina (Sbarbati Nudelman, 2020).

En concreto, la biodegradación producto de la exposición ambiental implica la acción de microorganismos y tiene como consecuencia la degradación del polímero en fragmentos simples. En ocasiones estos fragmentos simples son nocivos al ambiente, por lo que se clasifica a este polímero como biodegradable pero no compostable.

Mientras que la degradación hidrolítica es la degradación química más frecuente en la que la causa de la degradación es el contacto del material con un medio acuoso; la penetración del agua dentro de la matriz polimérica produce el hinchamiento, rotura de los puentes de hidrógeno intermoleculares, hidratación de las moléculas y, finalmente, la hidrólisis de los enlaces inestables (Zapata et al., 2012).

4.1 Análisis de biodegradación en compost casero

El compostaje es un proceso biooxidativo que da lugar a un producto orgánico altamente estable. Se puede definir como la mineralización y humificación parcial de las sustancias orgánicas mediante reacciones microbianas (Laich et al., 2011). En este proceso intervienen muchos microorganismos de forma aeróbica, donde estos microorganismos actúan sobre la materia catalizando el proceso de degradación. Como el proceso de compostaje se basa en la actividad de microorganismos que viven en el entorno, entonces para que puedan vivir y desarrollar su actividad se necesitan unas condiciones óptimas de Temperatura, Humedad, oxigenación y pH (Alvelázquez & Rojas de Gascue, 2018). Los procesos modernos de compostaje se realizan a intervalos de temperatura mesofílicos y termofílicos, aunque se considera que los microorganismos mesófilos son más eficaces para la descomposición de la materia orgánica (Laich et al., 2011).

Durante el proceso de compostaje, se lleva a cabo una sucesión de poblaciones de microorganismos capaces de degradar o descomponer la materia orgánica compleja. La descripción de los microorganismos que intervienen en el proceso de compostaje es complicada, debido a que las poblaciones y las comunidades varían continuamente en función de la evolución de la temperatura, disponibilidad de nutrientes, concentración de oxígeno, contenido de agua, pH, acumulación de compuestos antibióticos, etc. Una amplia diversidad de microorganismos conforma las poblaciones

mixtas del proceso de compostaje. Las más importantes son bacterias, Actinomycetes y hongos filamentosos (Laich et al., 2011).

El compostaje ha sido identificado como la tecnología de tratamiento de residuos más relevante disponible para plásticos biodegradables. Durante este proceso la materia orgánica se transforma en CO₂, agua, calor y biomasa en condiciones aeróbicas por acción de microorganismos, lo cual se considera un mecanismo de reciclaje biológico (Sbarbati Nudelman, 2020).

Experimental

La biodegradación se puede dar en diferentes ambientes, por lo que, al definir un material como biodegradable es necesario aclarar bajo qué condiciones. Cada medio en el que se puede evaluar la biodegradabilidad tendrá condiciones únicas como Temperatura, presencia de oxígeno y presencia de determinados microorganismos (Sbarbati Nudelman, 2020).

En el caso particular del compostaje doméstico ocurre cuando microorganismos degradan la biomasa en condiciones aeróbicas a temperatura ambiente (<35°C). Esta metodología es ideal para el tratamiento de residuos orgánicos, ya que no tiene costo y genera un subproducto útil. Debido a una baja temperatura, la biomasa se degrada lentamente en comparación con el compostaje industrial (Sbarbati Nudelman, 2020). Se informa que la degradación de los materiales de poliéster como el PLA ocurre por adsorción de agua seguida de hidrólisis del enlace éster, fragmentación en oligómeros, solubilización de fragmentos de oligómeros, difusión de oligómeros solubles y mineralización final en CO₂ y H₂O. Por lo tanto, cualquier factor que aumente la tendencia a la hidrólisis de la matriz polimérica PLA incrementaría la degradación del polímero (Gutiérrez, 2018).

En este análisis, la prueba de biodegradación en compost del PLA Y PEBD se llevó a cabo en una pecera de vidrio que contenía 1422,4 gr de compost proveniente de alimentos, productos orgánicos de jardín (Figura 41). El proceso de compostaje se realizó bajo condiciones controladas de temperatura y humedad (aproximadamente T=23°C, HR=70%). La temperatura y humedad de la compostera se controló mediante el uso de una solución de cloruro de sodio saturada. Para evitar la pérdida de agua en el proceso de evaporación, se roció el compost con una cantidad de agua determinada en diferentes momentos del proceso. Se tomó registro de la Temperatura, Humedad relativa en % y del pH del compost durante el avance del proyecto como se muestra en la Figura 41. Para determinar la humedad del compost, se pesó una determinada cantidad de suelo en tres diferentes momentos de la experiencia (inicial, 60 y 120 días). Luego, se colocó la cápsula en una estufa a 60°C, durante 3 días. Posteriormente, se pesó la cápsula nuevamente en una balanza analítica, hasta alcanzar peso constante. En tanto, que para medir el pH y temperatura se utilizó un medidor digital Hobby Tronica (Figura 42).

El seguimiento de estos procesos se realizó mediante la observación macroscópica, microscópica, porcentaje de pérdida de masa y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).



Figura 41: Pecera de vidrio diseñada para realizar el análisis de biodegradación en compost.



Figura 42: Temperatura, pH y Humedad del compost.

Se realizaron dos experiencias distintas en la misma compostera, una cualitativa para visualizar de manera directa la evolución del proceso de biodegradación de los polímeros (PLA y PEBD) en compost (Ensayo de biodegradación en contacto directo) y otra cuantitativa para, además, registrar la masa de ambos polímeros en distintos períodos de tiempo en la misma compostera (Ensayo de degradación en sistema cerrado).

Ensayo de degradación en contacto directo-P1

Para poder analizar cualitativamente la evolución de la biodegradación del PEBD y PLA de una manera práctica, se utilizó la compostera rectangular de material de vidrio para tener paredes transparentes donde observar directamente los polímeros.

En la compostera de vidrio, se insertaron películas de ambos polímeros de forma rectangular, por un tiempo de 4 meses (Figura 43).

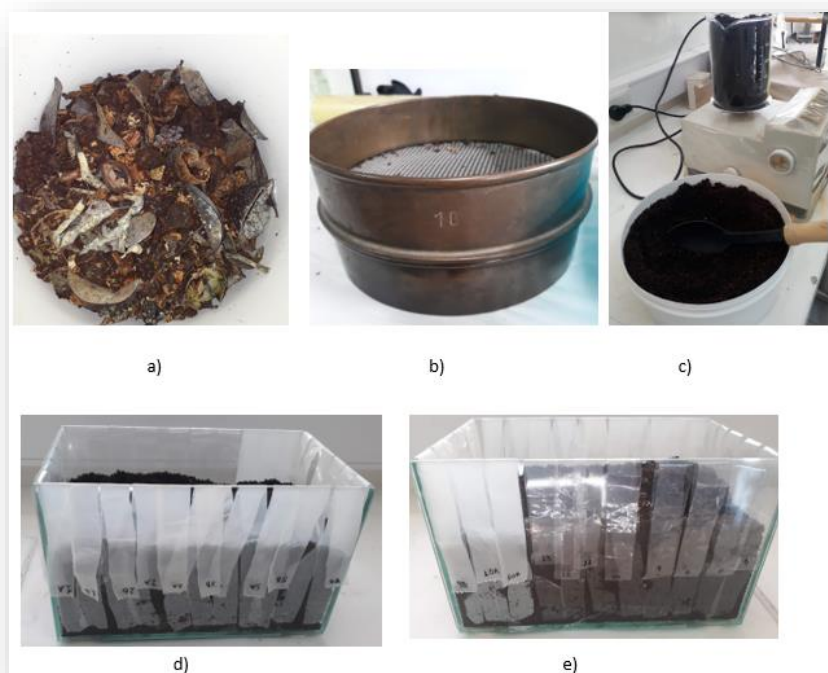


Figura 43: a) Compost, b) Tamiz malla 200 (74 μm), c) Compost tamizado, d) Tiras de PLA en compost e) Tiras de PEBD en compost.

Ensayo de degradación en sistemas cerrados-P2

El objetivo de esta investigación fue evaluar el proceso de biodegradación en compost de los dos polímeros en cuestión (PEBD Y PLA) de una manera cuantitativa, tomando registro de la masa en diferentes períodos de tiempo. Para lo cual, se diseñó un sistema de bolsitas tipo “saquitos de té” (Figura 44) de materiales conocidos no biodegradables como lo son el poliéster y el PP, para evitar que interfiera en la medición de la masa de los polímeros analizados, ya que tanto el poliéster como el PP son materiales no biodegradables, resistentes al agua, no absorben humedad y no producen moho.

Para evaluar la tasa de biodegradación se extrajeron muestras de los polímeros en un intervalo de tiempo predeterminado de entre 15 días y 100 días. En cada pesaje, realizado mediante balanza analítica, se procedió a retirar el resto del suelo y la suciedad mediante lavado con agua destilada y posterior secado en un desecador con silica gel (Figura 45). El grado de biodegradación de las muestras en cada etapa se evaluó midiendo la pérdida de masa, la morfología de la superficie y la apariencia de cada muestra en diferentes períodos de tiempo. Para el cálculo de la determinación del porcentaje de pérdida de masa, se consideró el peso inicial de cada muestra antes y después del proceso de degradación y se calculó con la ecuación:

$$\% \text{ Degradado} = \frac{M_i - M_f}{M_i} * 100 \quad (15)$$

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Donde M_i y M_f corresponden a la masa inicial de la muestra de polímero y a la masa después de transcurrido de un tiempo en el proceso de compostaje, respectivamente.





	CORDÓN: "colita de ratón" 100% polipropileno	
	TELA: "Gasa cristal" 100% poliéster	
	HILO de costura 100% poliéster	

Figura 44: Descripción de los materiales utilizados para la confección de los sacos contenedores.



Figura 45: Extracción de las muestras de polímeros y posterior pesaje.

Caracterización mediante espectroscopía FTIR y Microscopio

Se analizaron las muestras de PLA y PEBD extraídas del Compost p1 y Compost p2 en las diferentes instancias de tiempo establecidas de compostaje. Estas muestras fueron analizadas mediante espectroscopía FTIR y además se observaron en microscopio.

El análisis de espectroscopía FTIR se realizó con el fin de obtener la información sobre la estructura de los polímeros de PLA Y PEBD que permanecieron de los sistemas compost P1 y P2 durante los períodos de tiempo establecidos en días.

Se realizó, además, un análisis en el microscopio marca Nicol Eclipse para determinar la apertura entre hilos de la tela con la cual se confeccionaron los saquitos que luego se introdujeron en el compost, para corroborar que el tamaño de apertura fuera superior al tamaño de los microorganismos que actúan en el proceso de compostaje y asegurarnos de esta manera que no quede aislado el polímero de suelo del compost.

Resultados y Discusión

Se extrajeron las primeras tiras de polímeros, tanto del PEBD y PLA del sistema compost p1. Luego de un lavado con agua destilada se colocaron en vidrios reloj para observar dichas tiras (Figura 46).



Figura 46: a) primera muestra de PLA extraída del compost b) primera tira de PEBD extraída del compost.

La evolución cualitativa de la biodegradación del PLA y del PEBD, se observaron a través de las paredes de la compostera (Figuras 47 y 48, respectivamente).

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

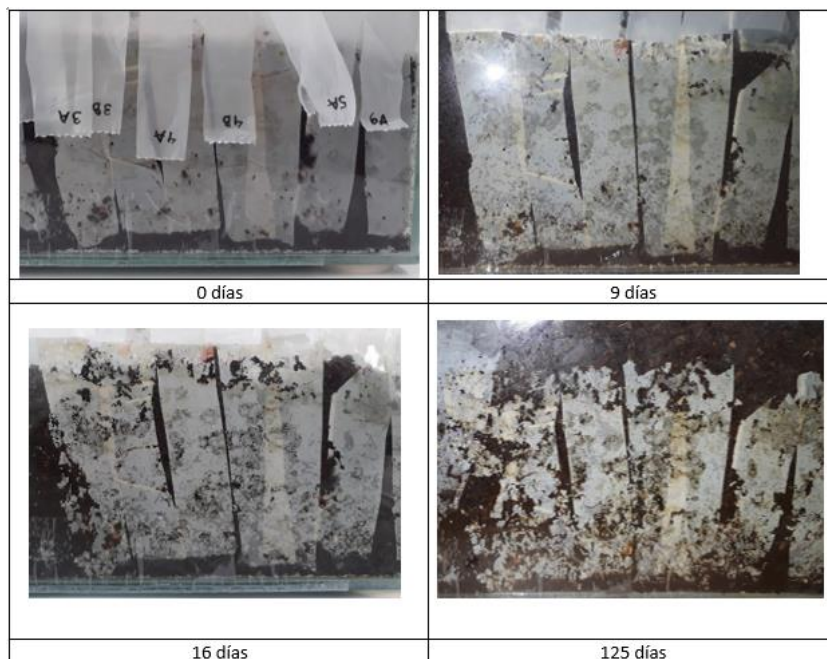


Figura 47: Evolución cualitativa de la biodegradación de PLA en compost p1.

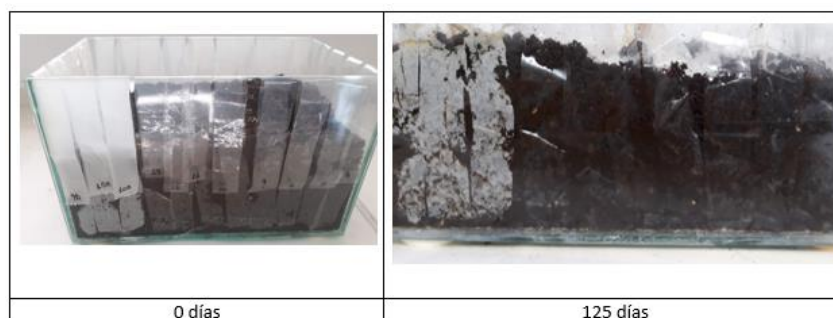


Figura 48: Evolución de la biodegradación de PEBD en compost p2.

Se extrajeron las muestras de polímeros, tanto del PEBD y PLA del sistema compost p2. Luego de un lavado con agua destilada se observó su apariencia y se tomó registro sólo del polímero compostable (Figura 49) ya que el PEBD no presentó variación alguna en su apariencia. Se registró la masa luego de cada período de tiempo establecido para la medición y así se calculó el % de biodegradación para ambos polímeros (Gráfico 11) mediante el uso de la ecuación 15.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL



Figura 49: Apariencia de la evolución del PLA en el sistema compost-p2.

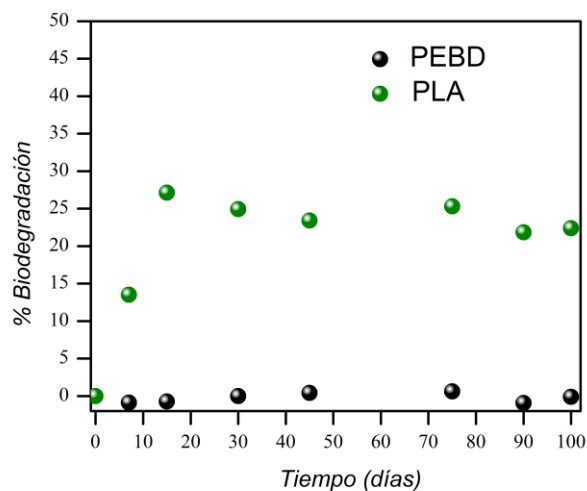


Gráfico 11: Avance de la Biodegradación en Compost p2 de PLA y PEBD.

Los Gráficos 12, 13 y 14, 15 muestran los resultados mediante espectroscopía FTIR medidos en % de Transmitancia y Absorbancia, para el sistema Compost p1 y Compost p2, respectivamente. La Figura 50 corresponde a la observación de la tela con la cual se realizaron los saquitos contenedores de las muestras poliméricas. La Figura 51 corresponde a la evolución en microscopio del PLA y PEBD extraídos del sistema Compost p1. Mientras que las Figuras 52 y 53 muestran la evolución de las muestras del PLA Y PEBD extraídas del sistema Compost p2 observada en microscopio, respectivamente.

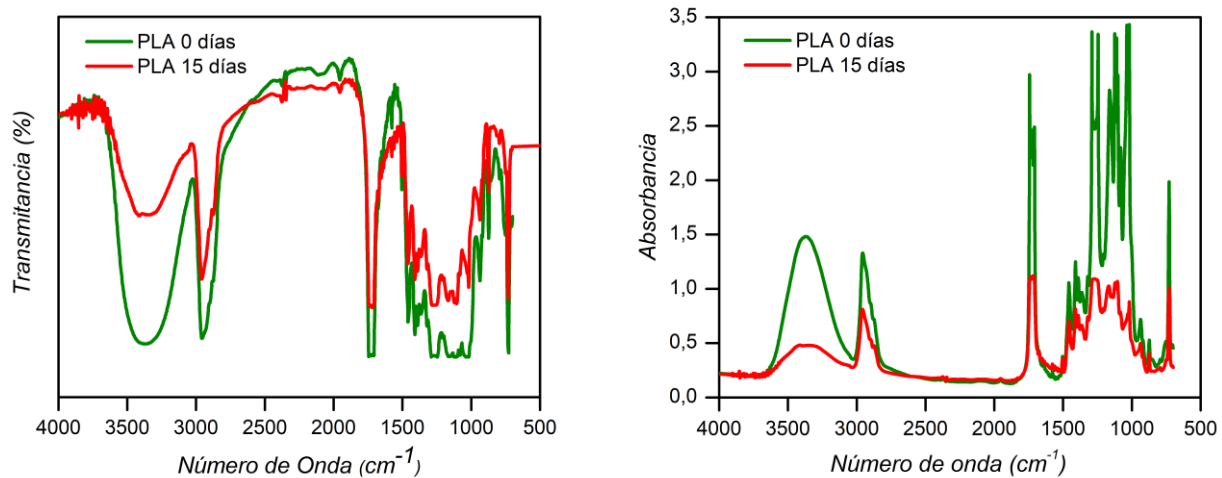


Gráfico 12: Espectros IR de Transmitancia del PLA y PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P1.

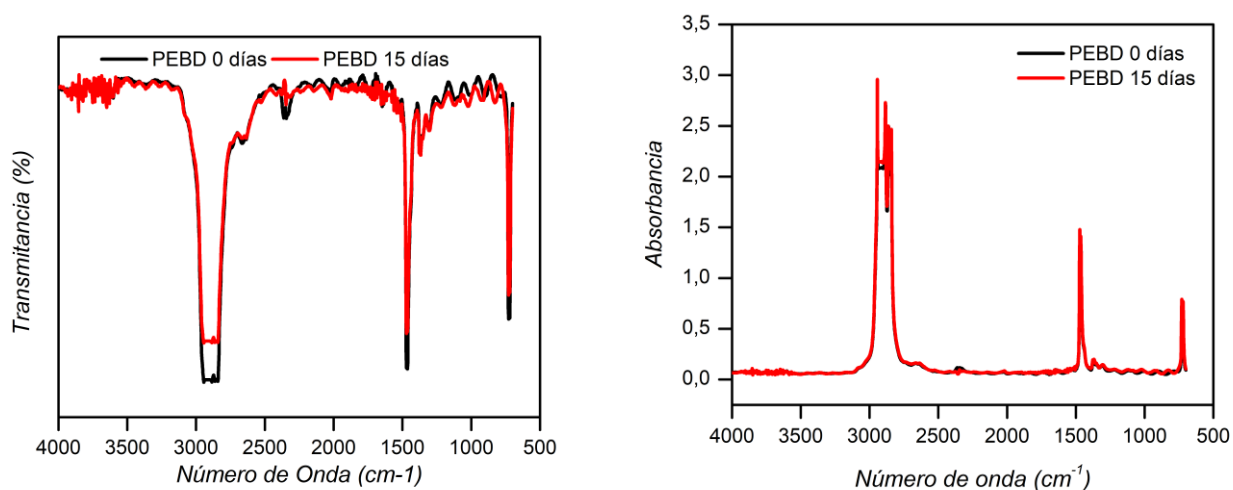


Gráfico 13: Espectros IR de Absorbancia del PLA y PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P1.

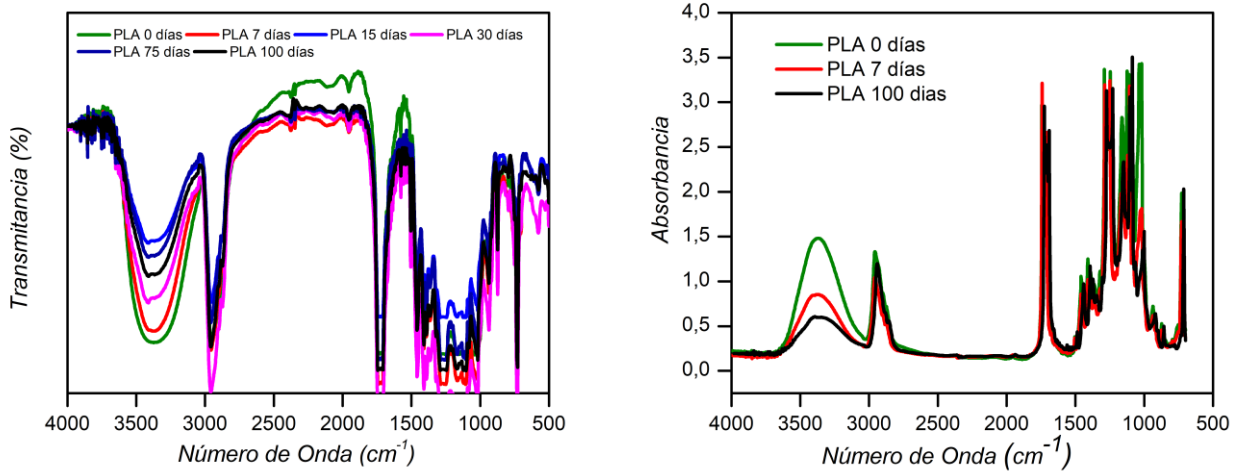


Gráfico 14: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del sistema Compost-P2.

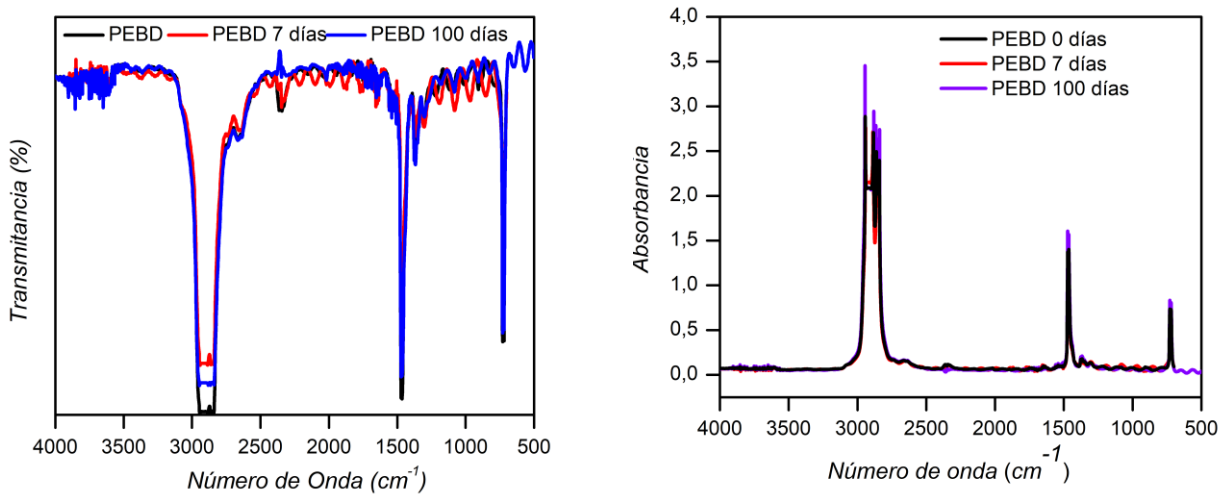


Gráfico 15: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PEBD luego de ser extraídos del sistema Compost-P2.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

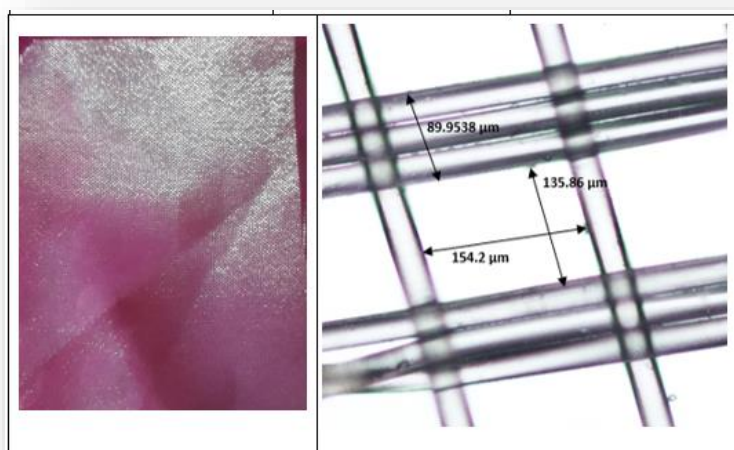


Figura 50: Observación al microscopio de la tela utilizada para el armado de los sacos contenedores.

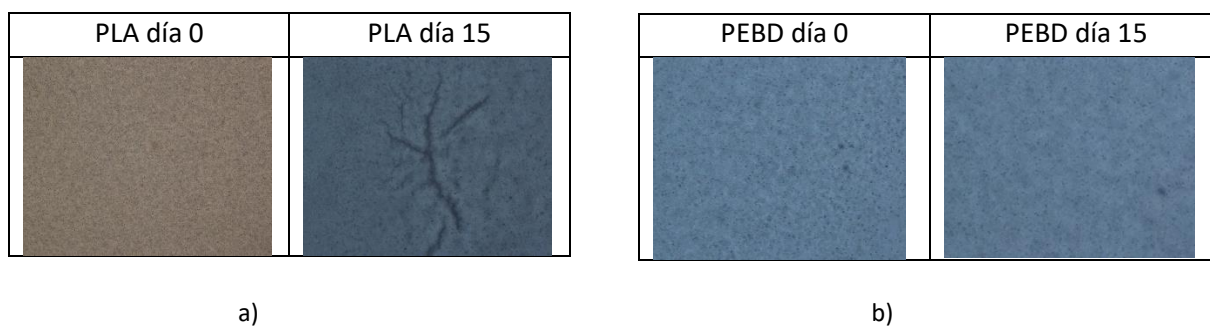


Figura 51: a) Evolución en microscopio del PLA y b) PEBD extraídos del sistema Compost P1.

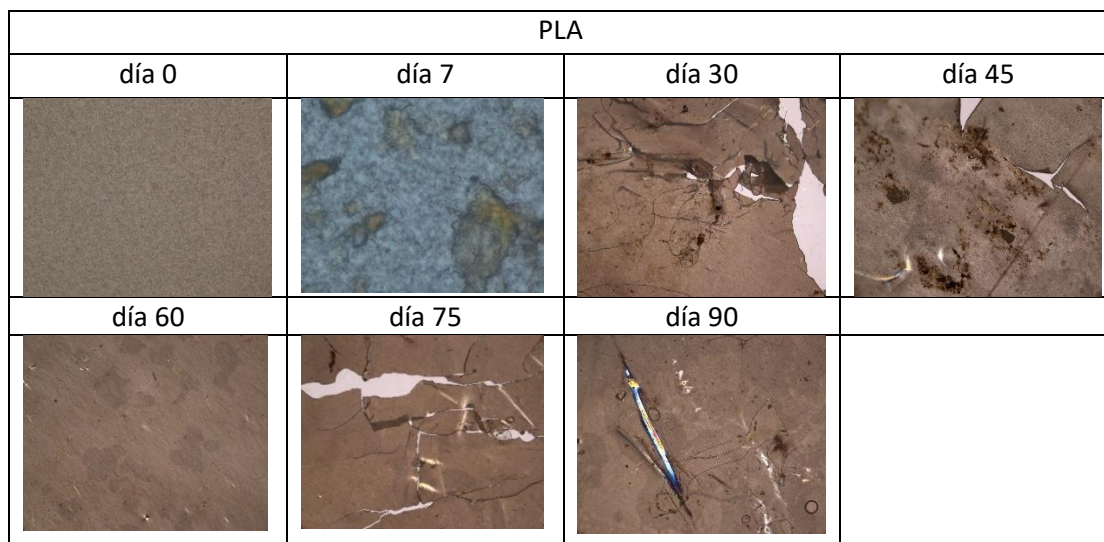


Figura 52: Evolución en microscopio del PLA extraído del sistema Compost 2.

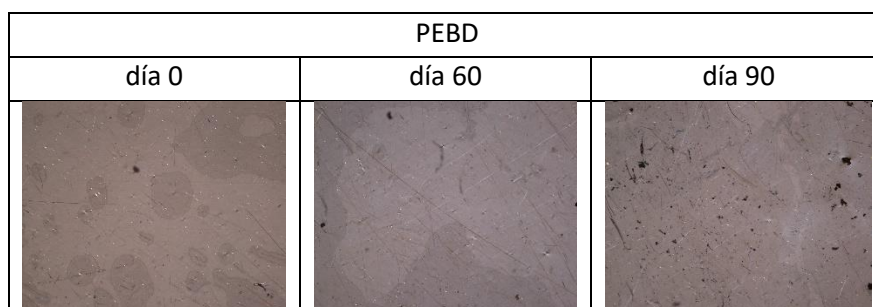


Figura 53: Evolución en microscopio del PEBD extraído del sistema Compost 2.

Se observa que a medida que transcurre el tiempo de contacto de los polímeros con el compost p1, las tiras de PLA van presentando rupturas y aparece una coloración amarilla-marrón, incluso desde la primera semana de contacto (Figura 46). Esto indicaría de manera cualitativa, la degradación de este tipo de polímero, que presenta una estructura muy diferente a la inicial debido a los procesos degradativos que ha sufrido. Del análisis en microscopio, se observa en el PLA, como se van formando las grietas en el polímero a los 15 días de haber estado en la compostera (Figura 50a).

En cambio, los sistemas de PEBD no presentaron perturbación en contacto con el compost: no se observaron rupturas en el material ni tampoco coloración alguna (Figura 47). Esto mismo fue corroborado con las imágenes en microscopio del PEBD donde no hay cambio alguno en las imágenes (Figura 50b).

En cuanto al análisis en microscopio de la tela utilizada para el armado de “saquitos” contenedores de muestras del sistema Compost p2 (Figura 49), se observa que la apertura del tejido (154,2 μm x 135,86 μm), permite claramente el ingreso de microorganismos del compost al sistema para que esté en contacto con las muestras a analizar.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

La evolución cuantitativa de biodegradación en Compost p2 la podemos ver en el gráfico 11, donde luego de analizar la pérdida de masa, observamos una notoria diferencia entre el % biodegradado del PLA, con respecto al PEBD. De manera coincidente con lo mencionado en (Labeaga et al., 2018), se pudo observar una biodegradación del PLA de 27,12 % a los 15 días de permanencia de la muestra en compost. Cada pesaje de muestras de PEBD presenta un error relativo porcentual menor que 1% por lo que se puede considerar que la biodegradación de este polímero en el compost p2 fue de 0 % durante los 100 días en que se llevó a cabo la experiencia de compostaje. El avance de la biodegradación observado en el microscopio mostró un claro agrietamiento y ruptura de las muestras de PLA desde el día 7 hasta el día 90, no así en el PEBD, en cuyas imágenes no se observa cambio alguno (Figura 51 y 52).

En los gráficos 12 y 14 se presentan los espectros infrarrojos realizados al PLA al inicio del proceso (día 0) y durante los períodos de análisis que, para el sistema de biodegradación en compost p1 finalizó a los 15 días, y para el sistema Compost p2 el tiempo de análisis finalizó a los 100 días, respectivamente. En ambos espectros es posible establecer que, durante el tiempo de contacto, continúan presentes las mismas señales, sin embargo, dichas bandas se ven modificadas. En el caso de la banda correspondiente al grupo -OH se reconoce una disminución de la misma, lo que puede atribuirse al estiramiento de dicho enlace. Se debe a que se está produciendo una pérdida de los grupos -OH presentes en los extremos de la cadena. Esto puede atribuirse al ataque de exoenzimas, las cuales hidrolizan los grupos extremos de las macromoléculas. Se observa que para las bandas del grupo funcional CO, el porcentaje de transmitancia en ambos procesos de compost disminuye (mayor absorbancia) en comparación al espectro obtenido al inicio del proceso, como se observa para la banda (1180 cm^{-1}). En el sistema Compost p1 hay un cambio notable en 1730 cm^{-1} propio al estiramiento del enlace carbonilo C=O del grupo éster. Esto es debido a las rupturas de la cadena que pueden formar grupos finales tipo carboxílicos, corroborando que el sistema compost p1 originó una degradación efectiva del polímero. Esta señal, además, presenta menor absorbancia que se observó para el sistema compost p1 únicamente. En el sistema Compost p2 se observa una disminución en la transmitancia en la banda en 2946 cm^{-1} que puede atribuirse al alargamiento de los grupos C-H.

En los Gráficos FTIR de transmitancia y absorbancia 13 y 15 se observa que los espectros del PEBD poseen las 3 bandas características del PEBD, en 2918 cm^{-1} y 1465 cm^{-1} debido a movimientos de tensión de los enlaces C-H y C-C, respectivamente y en 719 cm^{-1} debido a los movimientos de flexión de $-\text{CH}_2$. Esto demuestra que el PEBD no sufrió ningún cambio significativo en su estructura durante el desarrollo de los procesos.

4.2 Degradación en medio acuoso

La hidrólisis de PLA en medios acuosos comienza con la difusión de agua entre las cadenas de polímeros en la fase amorfa que son menos resistentes a la penetración de las moléculas de agua, seguido de la ruptura hidrolítica de los enlaces éster. Se propuso un modelo de cuatro etapas para la degradación hidrolítica que incluye la difusión de agua, el progreso de la hidrólisis que produce oligómeros, la migración y la difusión de los oligómeros (Rahmat et al., 2015).

El objetivo de este ensayo fue evaluar las posibilidades de degradación hidrolítica de PLA y PEBD en medios acuosos ácidos, debido al especial sistema que se encuentra en el Centro Termal Copahue,

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

donde las aguas presentan elevada acidez (tabla 10). Para lo cual se ensayaron dos sistemas, uno con una solución ácida natural (AV-agua del volcán) y otro sistema con una solución ácida artificial simulando las condiciones ácidas de las aguas que se encuentran en Copahue (H_2SO_4 -ácido sulfúrico).

Tabla 10: Características del agua de Volcán Copahue.

PARÁMETRO	VALOR	UNIDADES
pH (21°C)	1,17 ± 0,02	-
Conductividad (21°C)	78.500 ± 800	μs/cm
STD a 105°C	45.428 ± 200	ppm
STD a 180°C	33.420 ± 1200	ppm
Alcalinidad	0	mg/l de CaCO ₃
Dureza	39.238 ± 400	mg/l de CaCO ₃
Calcio	4.436 ± 80	mg/l de CaCO ₃
Potasio	360 ± 12	-
Hierro	634 ± 63	ppm
Cloruros	8.473 ± 160	ppm
Sulfatos	14.600 ± 600	ppm
Sulfuros	< 0,1 ± 0,1	ppm

Fuente: Datos disponibles del laboratorio.

Experimental

La degradación hidrolítica en medio acuoso ácido, se realizó sobre los dos sistemas mencionados anteriormente AV y H_2SO_4 , los cuales se armaron empleando el siguiente procedimiento:

Para el sistema H_2SO_4 , se cortaron tiras rectangulares de PLA y PEBD de 2 cm de ancho y 7 cm de largo, las cuales se colocaron en diferentes tubos de ensayo de vidrio (Figura 54), los cuales contenían 8 ml de una solución de H_2SO_4 (0.062 M) de pH 2.20. El armado de cada tubo se preparó por duplicado. Luego se taparon los tubos y se almacenaron en un ambiente de temperatura controlada de 20.5 °C, para un posterior análisis a los días 10, 16, 30, 60, 75, 90 y 120 días.

Para el sistema AV, se llevó a cabo el mismo procedimiento anterior con la diferencia que el análisis de estas fue a los días 15, 30 y 60 días.

Al igual que en la sección 4.1.1, el seguimiento de estos procesos se realizó mediante la observación macroscópica, microscópica, porcentaje de pérdida de masa y espectroscopía FTIR. Para el cálculo de la determinación del porcentaje de pérdida de masa, se consideró el peso inicial de cada muestra antes y después del proceso de degradación y se calculó con la ecuación (15).

Ensayo de degradación en agua del Volcán Copahue

El objetivo de este ensayo fue evaluar el proceso de degradación de los polímeros en un medio ácido particular como lo son las aguas del centro Termal Copahue. Los dos polímeros en cuestión (PEBD Y PLA) se analizaron de tanto, de manera cuantitativa como cualitativa, llevando un registro visual y de la masa en diferentes períodos de tiempo de entre 0 días y 60 días (Gráfico 16).

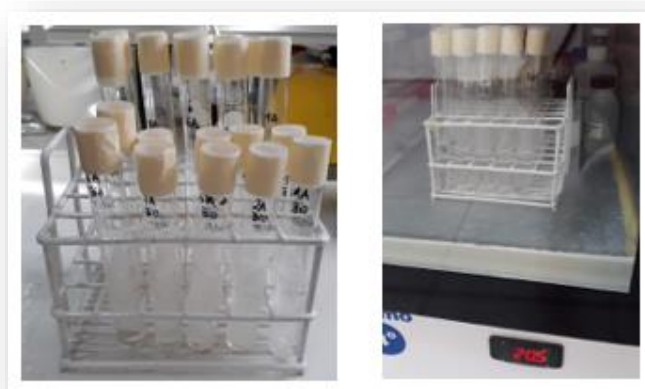


Figura 54: Armado y almacenamiento de los sistemas de degradación en medio acuoso AV y H_2SO_4 .

Ensayo de degradación en H_2SO_4 diluido

El objetivo de este ensayo fue evaluar el proceso de degradación de los polímeros en un medio artificial ácido, simulando las condiciones ácidas de las aguas que se encuentran en Copahue. Los dos polímeros en cuestión (PEBD Y PLA) se analizaron de tanto, de manera cuantitativa como cualitativa, llevando un registro visual y de la masa (Gráfico 17). Además, se realizó un seguimiento del pH y conductividad de la solución ácida luego de cada extracción de las muestras en diferentes períodos de tiempo de entre 0 días y 120 días (Gráfico 18 y 19). Para este último seguimiento se utilizó un conductímetro y un pHmetro (Figura 55a y b).

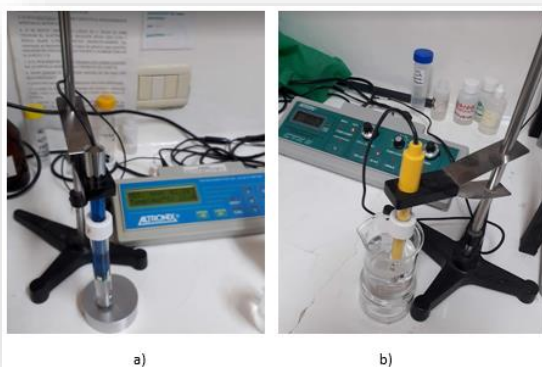


Figura 55: a) Conductímetro y b) pHmetro utilizado para las mediciones.

Caracterización con espectroscopía FT-IR, Microscopio y análisis Microbiológico.

Este análisis se realizó con el fin de obtener la información sobre la estructura de los polímeros que permanecieron en los sistemas AV y H₂SO₄ durante los períodos de tiempos establecidos en cada proceso. Se realizó un análisis en el microscopio óptico detallado en 4.1.2 para obtener un registro de la evolución de las muestras extraídas del sistema H₂SO₄.

Para analizar la presencia de ese sobrenadante, se realizó el cultivo de una de las soluciones donde había aparecido. El agar de cultivo utilizado fue preparado rico en diferentes nutrientes PDA (Agar de Dextrosa y papa) para poder determinar si se trataba de algún tipo de hongo.

Resultados y Discusión

A medida que transcurre el tiempo de contacto de los polímeros con el medio acuoso ácido, las muestras de PLA no mostraron agrietamientos (Figura 56), pero se pudo observar una coloración oscura en algunas partes de las muestras de PLA y apareció un sobrenadante negro a partir de los 90 días de contacto con la solución de H₂SO₄ y se mantuvo hasta el final de la observación a los 120 días (Figura 57). La observación luego de 1 día de cultivo (Figura 58), arrojó efectivamente, que se trataba de algunos tipos de hongos (*PENICILIUM Y CLADOSPORIUM SPP*) y algo de levaduras. En base a lo anterior, se llegó a la conclusión que durante la preparación del sistema acuoso H₂SO₄, los hongos presentes en el ambiente pasaron a los tubos con la solución ácida y su crecimiento se produjo gracias a que la degradación de las muestras de PLA proporcionó el alimento necesario para que ese crecimiento se llevara a cabo. No se observó la presencia de hongos en los tubos de H₂SO₄ donde se analizaron las muestras de PEBD.

Las muestras de PEBD, tanto en la solución de H₂SO₄ como en el sistema AV no presentaron perturbación en contacto con el medio acuoso ácido: no se observaron rupturas en el material ni tampoco coloración alguna. Esto mismo fue corroborado para el sistema H₂SO₄ con las imágenes en microscopio donde no hay cambio alguno en las imágenes (Figura 56).

La evolución cuantitativa de la degradación hidrolítica en medio acuoso ácido la podemos ver en los Gráficos 16 y 17, donde luego de analizar el porcentaje de pérdida de masa, observamos una notoria diferencia entre el % degradado del PLA con respecto al PEBD, el cual teniendo en cuenta un error menor al 1% en la pesada, se puede considerar que la degradación de este polímero en ambos sistemas (H₂SO₄ y AV) fue prácticamente de 0 % durante los días en que se llevó a cabo la experiencia de degradación hidrolítica. En cuanto al PLA y comparando los dos sistemas a los 60 días de transcurrido el proceso, se produjo un 7,49 % y un 6,53 % de degradación en el medio acuoso ácido de AV y H₂SO₄, respectivamente. Lo cual indica un comportamiento degradativo similar, que en el caso del sistema H₂SO₄ se mantuvo entre 7,15% al inicio y 7,76% a los 90 días de proceso, hasta sufrir un cambio brusco, donde alcanza un 18.25% de degradación a los 120 días, coincidente con la aparición del hongo. Por lo que se puede pensar que parte de la degradación que sufrió el polímero en la etapa final del proceso se debió a la presencia del hongo.

Los Gráficos 18 y 19 muestran las mediciones de pH y conductividad de la solución ácida de H₂SO₄, correspondiente al proceso de degradación hidrolítica, en las cuales no se observan cambios significativos. Esto se debe, a que en la degradación hidrolítica no se liberaron especies de bajo peso molecular de naturaleza ácida.

En el Gráfico FTIR 20 se muestra que la menor absorbancia de la muestra de PLA extraída del sistema AV, se produjo a los 60 días de contacto con el medio ácido, coincidiendo con la etapa final del proceso donde el material presentó el mayor porcentaje de degradación de un 7,49%.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Del Gráfico FTIR 22 se puede observar cómo las áreas de absorbanza de las muestras de PLA, comienzan a disminuir más notoriamente entre los 75 y 120 días de contacto con la solución de H_2SO_4 . Donde el material alcanzó los más altos porcentajes de degradación de 8,81% y 18,25%, respectivamente.

En los Gráficos FTIR 21 y 23 se muestran la Transmitancia y Absorbanza de las muestras de PEBD durante el tiempo que duró el proceso, las cuales no sufrieron modificación en sus picos, indicando así que no hubo degradación en el material.









Sistema Tubos H_2SO_4				
	0 días	15 días	90 días	120 días
PLA				
PE				

Figura 56: Evolución en microscopio del PLA y PE extraído del Sistema H_2SO_4 .

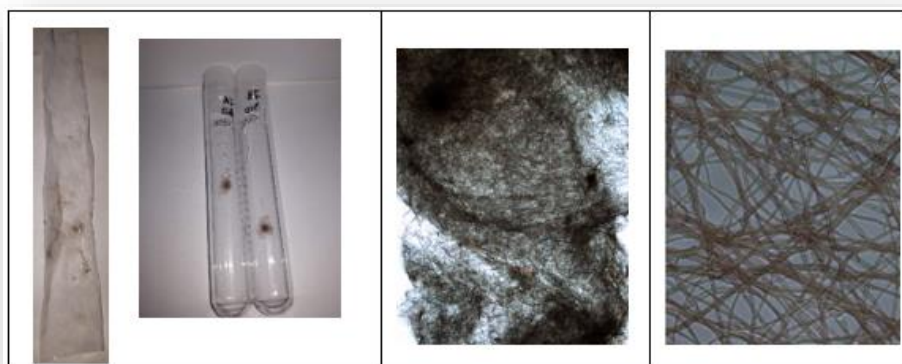


Figura 57: Extracción de la muestra de PLA luego de 120 días en H_2SO_4 y observación en microscopio del sobrenadante.



Figura 58: Cultivo en agar del sobrenadante encontrado en los tubos de 90 y 120 días. Luego de 24 hs de cultivo.

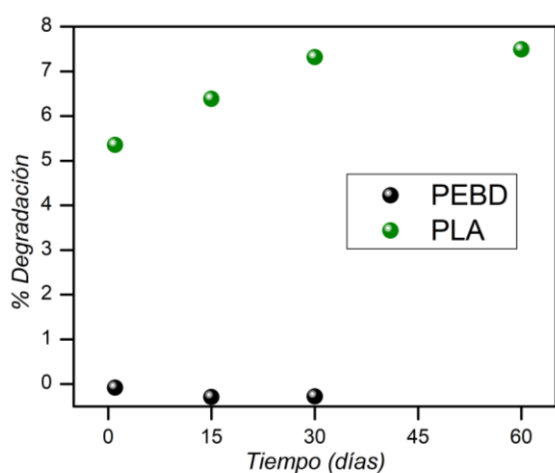


Gráfico 16: Degradación de PLA y PEBD en AV.

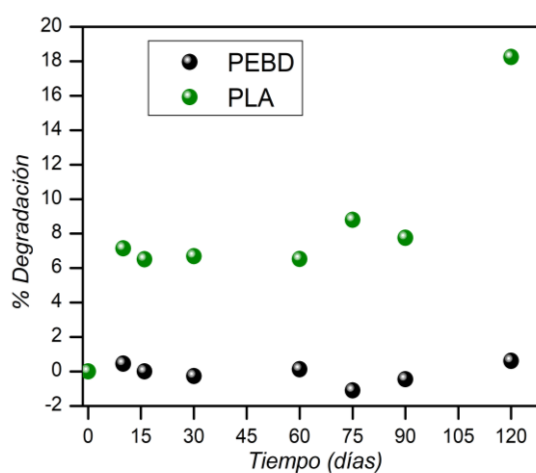


Gráfico 17: Degradación de PLA y PEBD en H₂SO₄

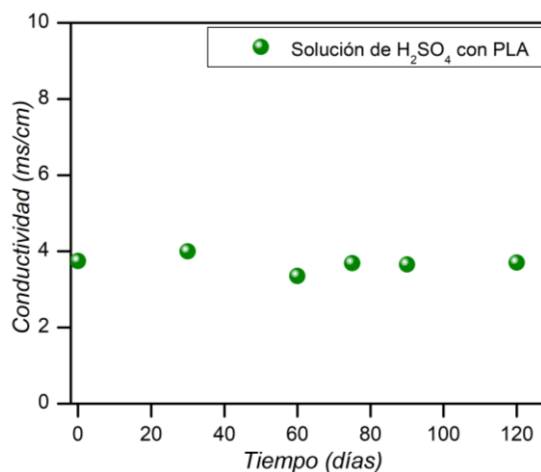
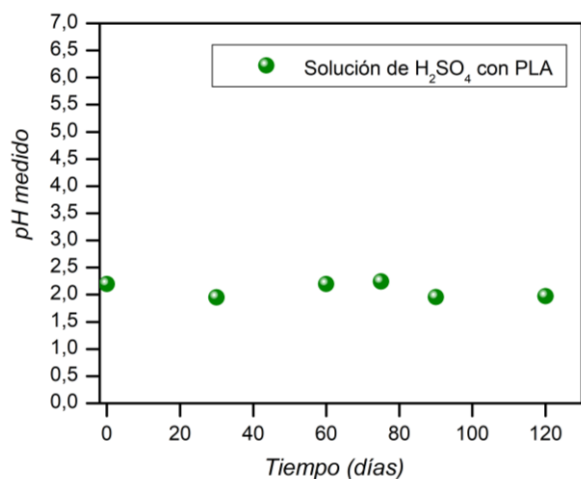


Gráfico 18: pH y Conductividad de la solución ácida de contacto con el PLA a diferentes tiempos.

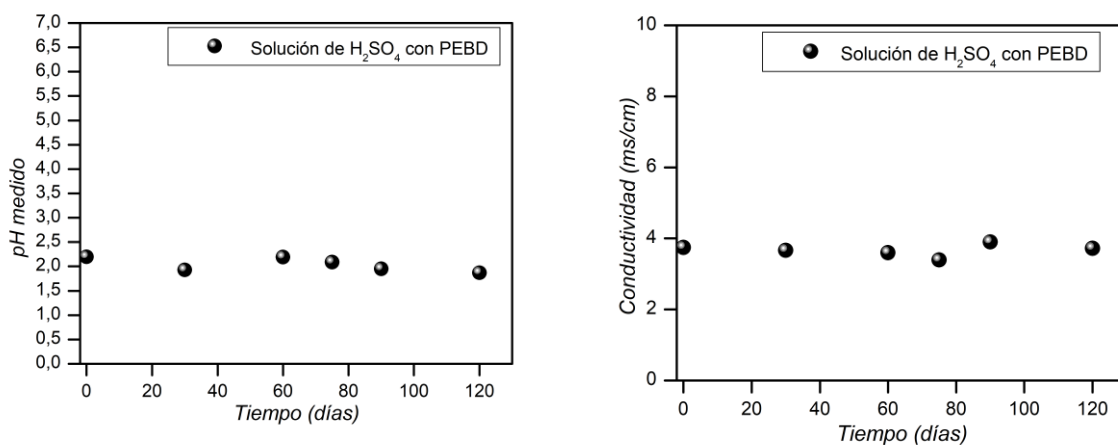


Gráfico 19: pH y Conductividad de la solución ácida de contacto con el PEBD a diferentes tiempos.

En los gráficos 20 a 23 se muestran las tendencias obtenidas en cuanto a la transmitancia y absorbancia en los procesos de degradación en AV y degradación en solución ácida de H₂SO₄, del PLA y PEBD.

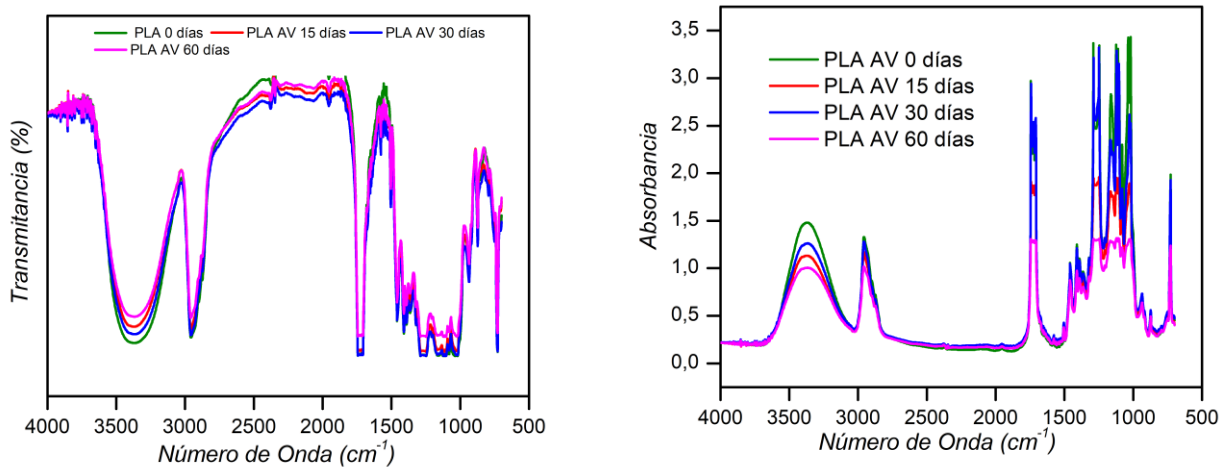


Gráfico 20: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del Sistema Agua de Volcán.

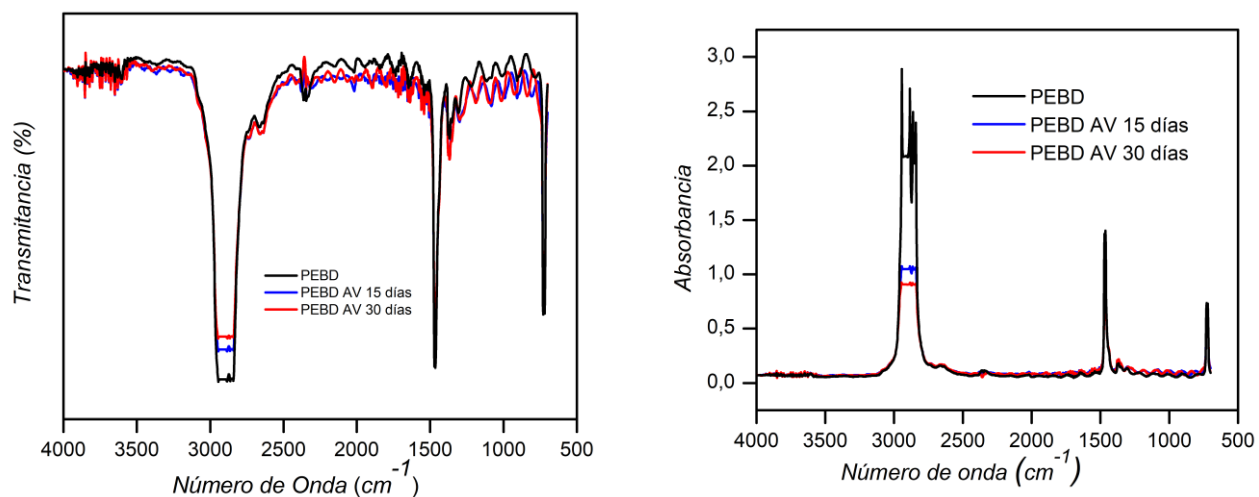
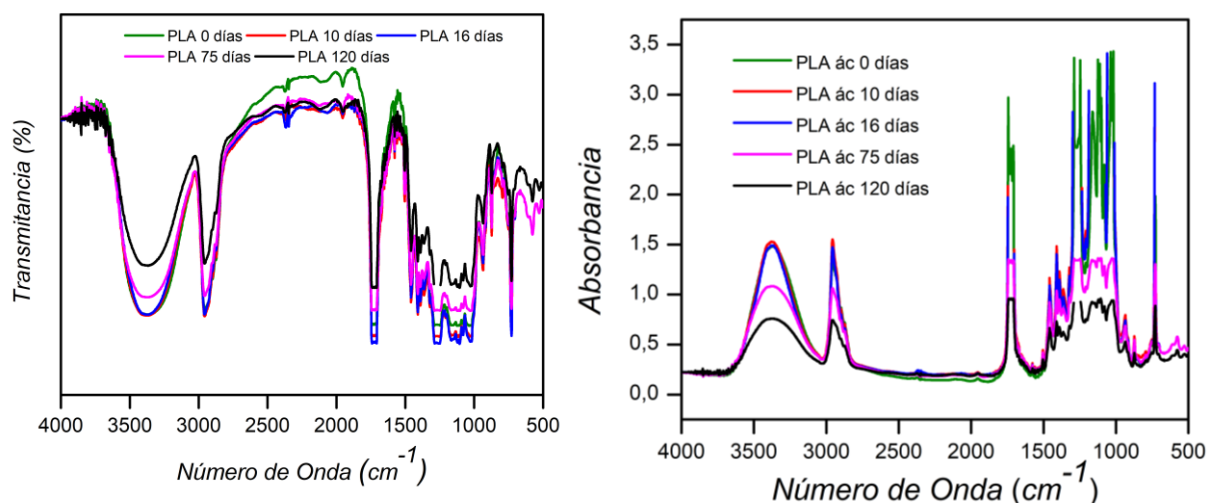
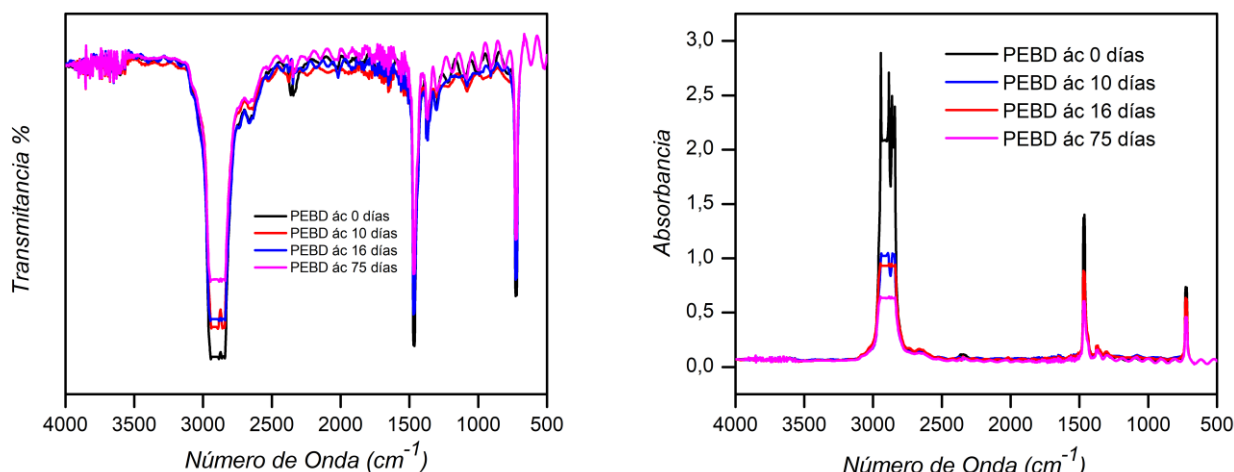


Gráfico 21: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PEBD luego de ser extraídos del Sistema Agua de Volcán.



Gráficos 22: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia del PLA luego de ser extraídos del Sistema H_2SO_4



Gráficos 23: Espectros IR de Transmitancia y Absorbancia de PEBD luego de ser extraídos del Sistema H_2SO_4 .

4.3 Discusión General del Capítulo

En la Tabla 11 se muestran los resultados obtenidos en el porcentaje de pérdida de masa (%Pm) durante los procesos de degradación. En ella, se evidencia una disminución de masa de las muestras de PLA y PEBD analizadas a lo largo del período de estudio en los procesos de degradación Hidrolítica y de biodegradación. En los gráficos 11, 16 y 17 se muestran las tendencias obtenidas en cuanto a la pérdida de masa en los procesos de biodegradación en compost casero, degradación en agua de volcán y en solución ácida de H_2SO_4 , respectivamente.

Se puede observar que la pérdida de masa en el PEBD fue casi constante y poco significativa durante el tiempo que duraron ambos procesos, el de Degradación Hidrolítica y el de biodegradación. A diferencia del PLA que presentó una pérdida de masa mucho más significativa en los tres sistemas (AV- H_2SO_4 -Compost casero) a lo largo de todo el análisis. Donde los mayores porcentajes de degradación se produjeron en el sistema Compost casero. Lo que indica que el PLA presentó una degradación más notoria en la biodegradación que en el proceso de degradación hidrolítica. Que la degradación hidrolítica presentara una baja degradación del polímero se puede atribuir en parte a que la temperatura durante todo el proceso no fue elevada y esto no contribuyó a vencer la energía de activación de las reacciones químicas que se producen durante la degradación.

En la tabla 12 se muestra que para las bandas de los grupos funcionales OH, CH y C=O del PLA, el valor de la absorbancia disminuye durante el tiempo en que transcurren los dos procesos (Degradación hidrolítica y biodegradación), en comparación al valor de absorbancia que presentó el PLA al inicio de cada proceso, excepto la absorbancia del C=O, la cual tuvo un aumento poco significativo para el sistema Compost p2. Indicando así, que la concentración también disminuyó debido a la degradación que se produjo en el polímero, ya que la concentración del material está directamente relacionada con la absorbancia. Los valores de menor absorbancia se registraron para la biodegradación en contacto directo-p1, incluso a un tiempo de 15 días, mucho menor que el resto de los procesos. Por lo cual se corrobora que el PLA fue degradado en los 4 sistemas, y que la biodegradación en contacto directo- p1 actuó con mayor intensidad sobre este polímero. El PEBD tiene buena resistencia química y es capaz de soportar las condiciones de hidrólisis, mientras que el PLA por tener enlaces del tipo éster, hidrolíticamente inestables, reúne las características adecuadas para degradarse mediante el proceso de hidrólisis.

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

Tabla 11: Porcentaje de pérdida de masa (% Pm) durante los procesos de degradación.

Material	Día del proceso de Degradación Hidrolítica									Día del proceso de Biodegradación							
	AV			H2SO4						Compost Casero							
	15	30	60	10	16	30	60	75	90	120	7	15	30	45	75	90	100
PLA	6,39	7,32	7,49	7,15	6,52	6,7	6,53	8,81	7,76	18,25	13,52	27,12	24,9	23,42	25,31	21,84	22,39
PEBD	-0,08	-0,29	-0,28	0,45	0	-0,28	0,13	-1,09	-0,46	0,61	-0,88	-0,73	0	0,42	0,61	-0,93	-0,11

% Pm \pm 1

Tabla 12: Análisis cuantitativo de los cambios presentados en las bandas características en el estudio de la degradación del PLA.

Proceso(*)	Absorbancia		
	OH/3375	CH/2960	C=O/1730
PLA Sin degradar (0 días)	1,4794	1,30754	2,39444
Biodegradación p1 (15 días)	0,47656	0,80815	1,0969
Biodegradación p2 (100 días)	0,59572	1,18711	2,43217
Degradación hidrolítica AV (60 días)	1,00506	1,00924	1,28942
Degradación hidrolítica H2SO4 (120 días)	0,75842	0,73801	0,956

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

Capítulo 5: Estudio de Mercado

5.1. Encuesta

Se diseñó una encuesta con el propósito de conocer el grado de concientización de las personas sobre el uso de productos plásticos y averiguar qué alternativas al plástico se utilizan actualmente. Donde se incluyeron preguntas pertinentes para al estudio de mercado. La misma podrá ser utilizada como consulta base entre los encargados de negocios de venta de materiales plásticos, especialmente localizados en la región del Alto Valle de los ríos Negro, Limay y Neuquén. En el Apéndice C se muestra la encuesta en detalle.

Por otra parte, para determinar la cantidad necesaria de encuestas a efectuar, se calcula el tamaño de la muestra (n) con la ecuación: (Germán Arboleda Vélez, 1998)

$$n = \frac{Zc^2 p(1-p)}{e^2} \quad (16)$$

Donde:

- ✚ Zc: valor de Z crítico, correspondiente a un valor dado de nivel de confianza. Se obtiene de la tabla 10
- ✚ p: proporción de éxitos en la población estadística.
- ✚ e: error en la proporción de la muestra.

La ecuación 16 sólo tiene validez si se cumple que: $n \times p \geq 5$, $n > 5$ y tamaño de la población (N) grande.

Del estudio matemático de la ecuación 4.1 se concluye que el valor máximo de n se obtiene cuando $p=0,5$. Y considerando que se desea un nivel de confianza del 90%, y se estipuló que la proporción de la muestra no debe diferir de la proporción en la población en más de 6%.

Tabla 13: Valor de Z correspondiente a diferentes niveles de confianza.

Zc	1,04	1,15		1,28	1,44	1,65	1,7	1,75	1,81	1,88	1,96	2,05	2,16	2,33	2,58
Nivel de confianza (%)	70	75		80	85	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99

Fuente: (GERMÁN ARBOLEDA VÉLEZ, 1998, p.72)

Por lo tanto, para un nivel de confianza del 90 %, $Zc=1,65$ (tabla 13). Considerando $p=0,5$, $e = 6\%$ y N grande, la ecuación 4.1 resulta:

$$n = \frac{1,65^2 0,5^2}{0,06^2} = 189,1$$

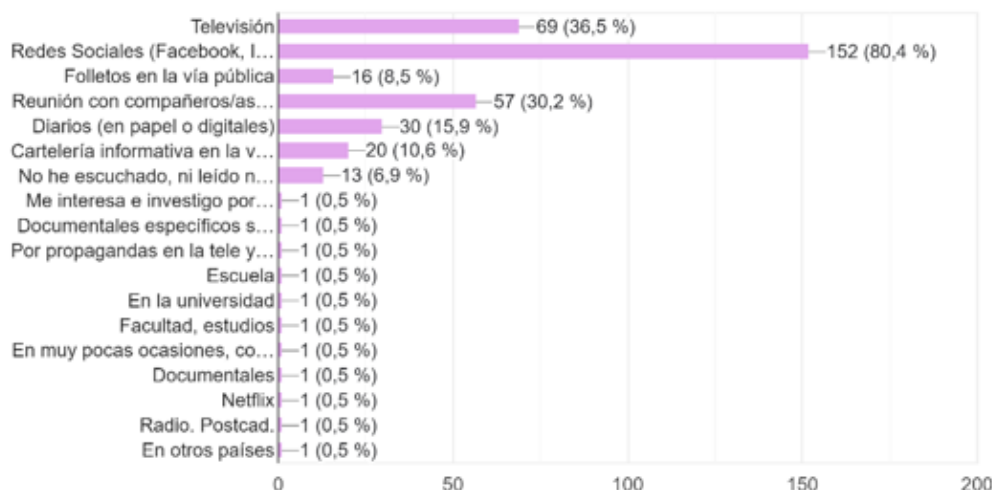
Donde se obtuvo que el tamaño de la muestra que se debe encuestar es de:

$$n = 189$$

5.2 Interpretación de respuestas de la encuesta

La encuesta se diseñó utilizando Google Forms y se distribuyó por medio de redes sociales (Facebook, Instagram, WhatsApp y YouTube), además se colocó un QR para escanear y acceder el cuestionario en el pasillo del laboratorio de Aguas y Arcillas, en una de las carteleras de la biblioteca central, en la fotocopiadora de la facultad de Ingeniería. Se lanzó el día 30 de Julio del 2022 y se alcanzaron las 189 respuestas el 25 de febrero del 2023. Con esa cantidad de respuestas, se analizaron los resultados de dicho cuestionario. Las respuestas en detalle se encuentran en el apéndice C.

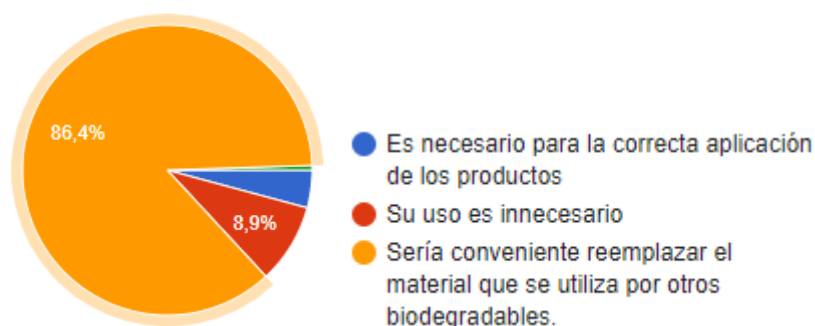
Uno de los objetivos del cuestionario fue conocer el grado de concientización sobre el uso de productos plásticos, de lo cual se pudo analizar que las redes sociales son el medio mayoritario donde los encuestados han oído o leído de las consecuencias ambientales de la utilización de productos plásticos con un **80,4%**, dejando muy por debajo a la cantidad de personas que afirman no han escuchado ni leído nada al respecto **6,9%**.



En la tercera pregunta se observa que el **41,3%** de las personas encuestadas consideran que la información brindada no representa lo que sucede realmente, porque el problema es mucho más grave que lo que actualmente se informa. Mientras que un **1,6%** opinan que la información no representa lo que sucede realmente, porque niegan tal contaminación.



Como este proyecto consistió en realizar un aporte referido al uso de materiales adicionales en tratamientos de peloterapia, en particular del polímero de cobertura utilizado en los pacientes, del cual sabemos que su posterior descarte en la naturaleza implica una fuente de contaminación al ambiente. Es que una de las preguntas, la número 7 del cuestionario estuvo referida precisamente a qué opinan los encuestados acerca del uso de este plástico. En el siguiente gráfico se muestran las opciones más elegidas.



Donde la respuesta predominante con un **86.4%** es la que plantea conveniente reemplazar el material que se utiliza actualmente por otros biodegradables. El cual fue el objetivo planteado al comienzo del proyecto.

5.3 Conclusiones Generales

Vale la pena mencionar que, en todo ámbito donde podamos aportar conciencia ambiental, será de suma importancia. Entendiendo que, si se siguen utilizando materiales que produzcan daño al ambiente, tarde o temprano todo vuelve al sistema. Es debido a lo anterior que, las conclusiones obtenidas de este proyecto se alinean con los esfuerzos nacionales e internacionales que tienden a la eliminación de la presencia de los polímeros de un solo uso en los diferentes ecosistemas.

Para el caso de la utilización del PEBD como envoltura térmica en los tratamientos de peloterapia, se ha evidenciado la importancia de sustituir este material polimérico por PLA, debido a la no degradación del PEBD en ninguno de los sistemas propuestos en este trabajo. Todo esto se pudo evidenciar en los ensayos de biodegradación en compost casero y degradación en medio acuoso ácido.

Por otro lado, se ha demostrado el potencial que presenta el PLA como envoltura en peloterapia, debido al comportamiento térmico que mostró este polímero en los ensayos con curvas de enfriamiento. Dado que la propiedad fundamental de los peloides consiste en la termoterapia y que el polímero de envoltura es utilizado para reforzar esa propiedad, se puede concluir que su uso durante las aplicaciones de peloterapia mejora la conservación del calor durante el tiempo de aplicación del peloide. Razón por la cual puede ser conveniente su utilización, sin embargo, teniendo en cuenta que el PEBD genera ambientalmente una enorme cantidad de residuos, sería conveniente reemplazarlo por el PLA, sin perjuicio de su capacidad de retener más eficientemente el calor en la superficie de aplicación.

Hay que tener presente que la medicina termal debe ser amigable con el ambiente, redistribuidora de la riqueza (porque en el caso de Copahue no habría otra fuente de trabajo que no esté relacionada con lo termal), SUSTENTABLE y SOSTENIBLE. Si no se cumple con algunas de las anteriores premisas, se estaría incumpliendo con la definición propia de la medicina termal.

5.4 Sugerencias para futuras líneas de investigación

Debido al enorme potencial de los polímeros biodegradables, se propone seguir indagando en los siguientes ítems:

- ✚ Analizar la posibilidad de realizar un sistema de compostaje a gran escala.
- ✚ Realizar pruebas de degradabilidad en peloide sulfuroso.
- ✚ Realizar un análisis de costos relacionado a la obtención del PLA en relación con la obtención del PEBD.
- ✚ Analizar la capacidad como material de envoltura de otros polímeros biodegradables para los tratamientos de peloterapia.
- ✚ Se podría realizar un seguimiento de la temperatura del sistema peloide-envoltura con equipos que realizan un análisis térmico a distancia, es decir por fuera del sistema.
- ✚ Analizar el desarrollo de la encuesta en un futuro y comparar con las respuestas obtenidas hasta el momento.
- ✚ Evaluar la desintegración, biodegradación inherente, la ecotoxicidad y las características químicas del PLA.

6. Apéndice

Apéndice A: Ajustes de curvas de enfriamiento

Una de las maneras para hallar los parámetros correspondientes de la curva de enfriamiento del Fango LS, fue realizar la siguiente linealización (Ferrand & Yvon, 1991).

$$\ln(T-T_0) = \ln A - kt$$

De esta manera, se grafica $\ln(T-T_{\min})$ frente al tiempo y a partir de la pendiente de esta recta, se puede obtener el valor de interés k . En la Gráfica A.1 se muestra los resultados obtenidos.

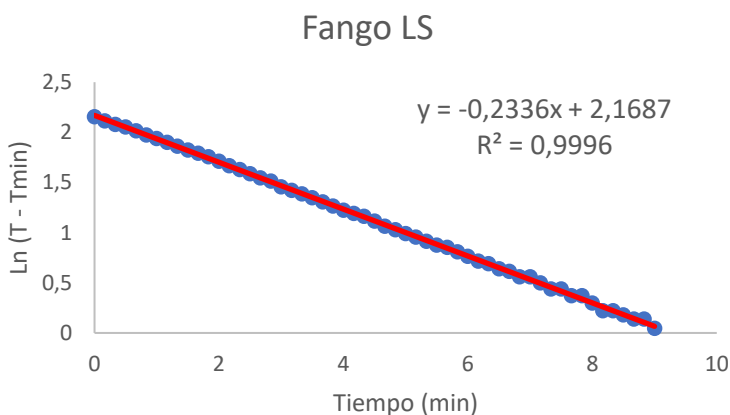


Gráfico A.1. Regresión lineal de la curva de enfriamiento Fango LS.

La otra manera para hallar los parámetros correspondientes de la curva de enfriamiento obtenida para la muestra Fango LS se realizó según (Armijo, 2007). De esta manera el valor de k se obtiene como $1/tr$.

Tabla A.1: Determinación del valor de k según (Armijo, 2007).

Peloide LS	
Parámetro	valor
T_{min}^* (°C)	37
T_{max} (°C)	45,05
A: $T_{max}-T_{min}$ (°C)	8,05
63,22% de A (°C)	5,09
$T_{63,22\%}$ (°C)	39,96
tr (min)	3,83
k (1/min)	0,26

T_{min}: se consideró a la temperatura fisiológica del paciente de 37°C*

Las curvas de enfriamiento obtenida para la bentonita al 20%, 40%, TiO₂ 50% y su correspondiente linealización se muestra a continuación:

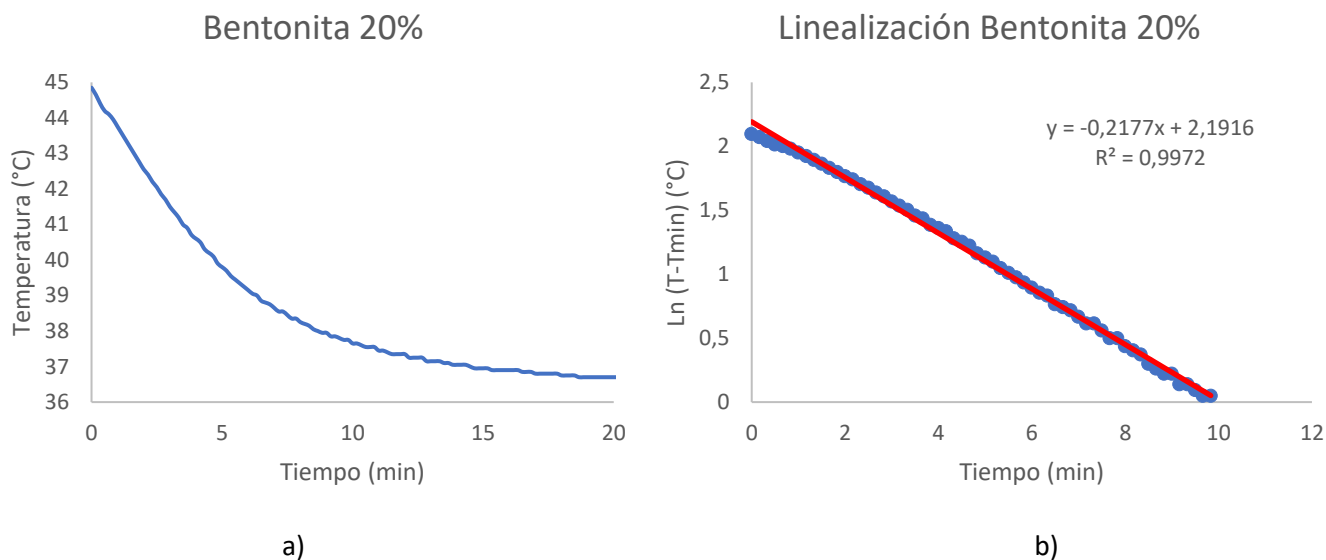


Gráfico A.2: a) Curva de enfriamiento Bentonita al 20%. b) Regresión lineal curva de enfriamiento Bentonita 20%.

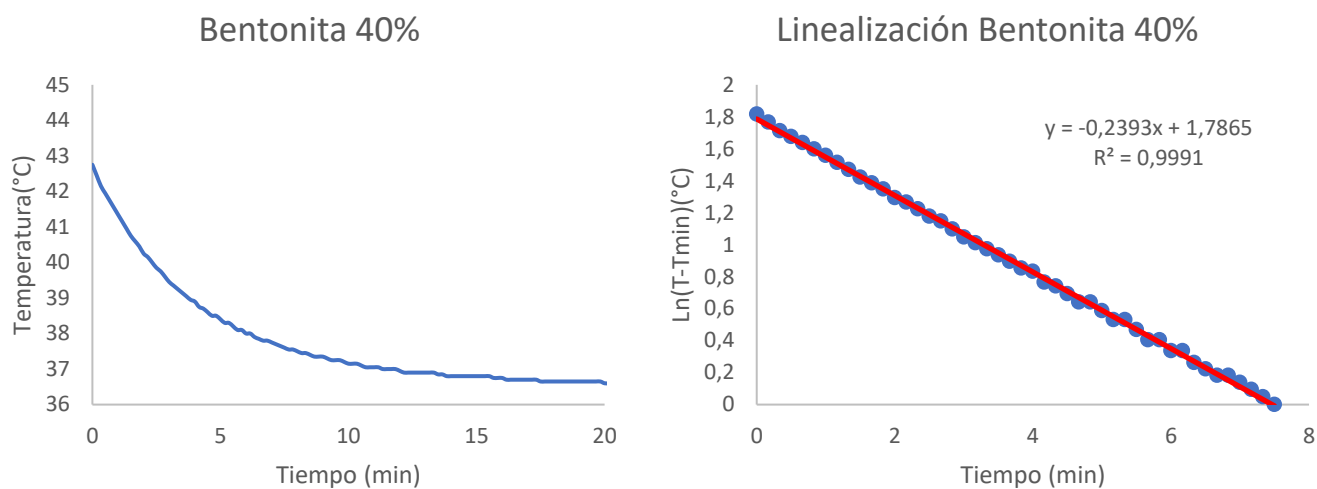


Gráfico A.3: a) Curva de enfriamiento Bentonita al 40%. b) Regresión lineal curva de enfriamiento Bentonita 40%.

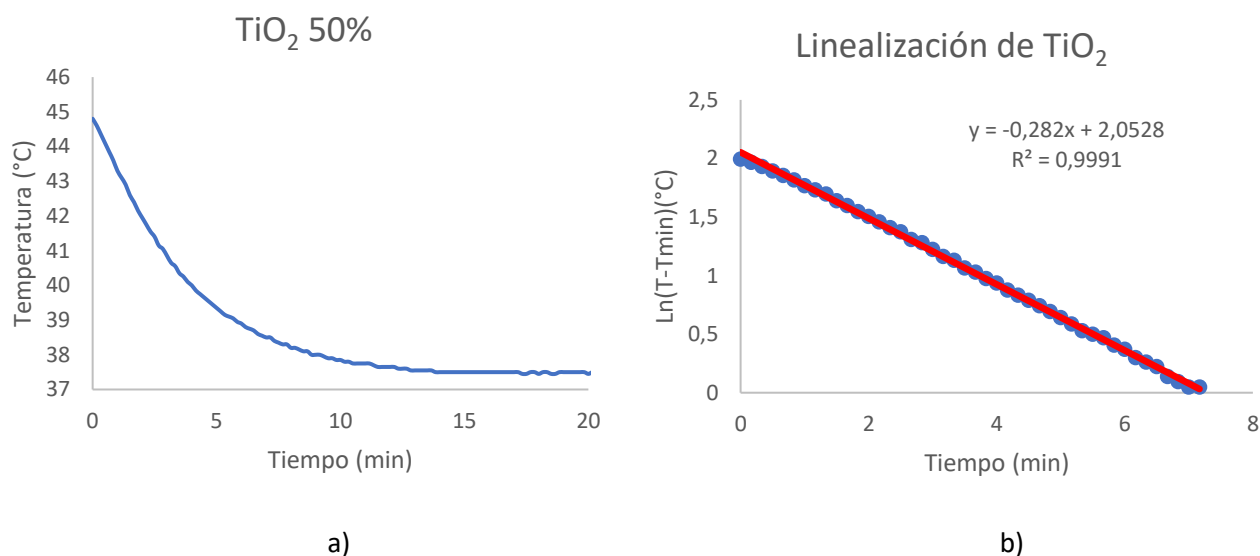


Gráfico A.4: a) Curva de enfriamiento pasta TiO₂ al 50%. b) Regresión lineal curva de enfriamiento TiO₂ al 50%.

Tabla A.2: Valores de K y de p, característica del equipo para las tres pastas. Utilizando el método de tr y de linealización; respectivamente.

	Método de Linealización		Método de tr	
	K (min ⁻¹)	P del equipo (J/°C)	tr	P del equipo (J/°C)
bentonita 20%	0,22	34,12	4,83	32,42
bentonita 40%	0,24	30,02	3,5	35,85
Tio₂ 50%	0,28	28,37	4,17	24,14

Apéndice B: Encuesta: “Repensando alternativas al uso de productos plásticos”

Hola soy Jessica San Martín y estoy realizando mi proyecto final de la carrera de Ingeniería Química para lo cual necesitaría que me ayudes completando un breve cuestionario, totalmente anónimo. Donde Las preguntas están destinadas a conocer el grado de concientización de las personas sobre el uso de productos plásticos y pretende averiguar qué alternativas al plástico se utilizan actualmente. Si te interesa, puedes escanear el QR o ingresar al siguiente link. Muchas Gracias!!

Link del cuestionario: <https://forms.gle/U9qWirGaLBwfHvc67>



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

1) ¿Cómo considera que es la frecuencia de la información sobre las consecuencias ambientales de la utilización de productos plásticos en los últimos años?



Cartelería en la vía pública

- Es cada vez más frecuente este tipo de información.
- No es tan frecuente que se brinde esa información.

2) ¿Dónde ha escuchado o leído sobre dichas consecuencias? *



Televisión



Redes Sociales (Facebook, Instagram, WhatsApp, otros)



Folletos en la vía pública



Reunión con compañeros/as de trabajo o amigos/as, familia, etc.

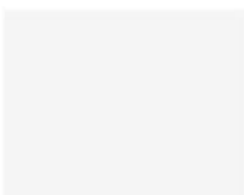


Diarios (en papel o digitales)



Cartelería informativa en la vía pública

Otro:



No he escuchado, ni leído nada al respecto

3) ¿Cómo considera que es la información que se brinda sobre la contaminación que produce la utilización de productos plásticos?

- La información es escasa, pero lo suficientemente clara para entender lo que sucede actualmente.
- La información es escasa y no se llega a entender las consecuencias del consumo de estos productos.
- La información no representa lo que sucede realmente, porque no existe tal contaminación.
- La información no representa lo que sucede realmente, porque el problema es mucho más grave que lo que actualmente se informa.
- Hay mucha información al respecto.
- No he escuchado ni leído nada al respecto.

4) ¿Considera que la contaminación producida por el uso de plásticos es sólo un problema que tienen los países desarrollados?

- Sí
- No
- Tal vez

5) ¿Sabe cuántos años aproximadamente tarda en descomponerse 1 bolsa de plástico en la naturaleza?



Bolsa plástica en el fondo del Mar

- Tarda entre 2 a 10 años
- Tarda entre 50 a 200 años
- Tarda más de 1000 años

6) ¿Ha escuchado o leído alguna vez, que ciertos productos de cuidado personal (como champú, crema corporal, crema solar) y algunos cosméticos (como cremas exfoliantes, maquillaje, etc.) contienen microplásticos?



Microplásticos

- Sí, lo he escuchado o leído
- No, nunca lo escuché ni lo lei

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

7) En ciertos centros de spa, luego de aplicado el producto terapéutico/cosmético, se utilizan materiales plásticos para cubrir la piel de la persona. En base al uso de este material consideras que:



Tratamiento terapéutico con cobertura plástica

- Es necesario para la correcta aplicación de los productos
- Su uso es innecesario
- Sería conveniente reemplazar el material que se utiliza por otros biodegradables.

8) En este último tiempo, ¿ha dejado de utilizar algún producto plástico? *

- Sí, porque considero que afectan al ambiente.
- Sí, porque prefiero otro tipo de materiales.
- Parcialmente, porque considero que afectan al ambiente, pero muchos productos contienen plástico.
- No, porque me es indistinto su uso.
- No, porque son materiales de uso práctico.

9) Si ha dejado de utilizar algunos productos plásticos. Indique cuáles: *



Bolsas de plástico



Hisopos



Sorbetes de plástico



Cubiertos descartables



Cepillo de dientes plástico

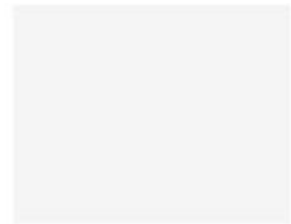


Papel film



Botellas de plástico

Otro:



No he dejado de consumir productos plásticos

10) Seleccione las alternativas al plástico descartable que ha comenzado a utilizar *



Cepillo de dientes de bambú



Taza reutilizable



Bolsas de compras reutilizables



Recipiente propio para comprar/transportar alimentos



Champú sólido



Botellas reutilizables



Esponjas de fibra natural



Aceites en lugar de cremas corporales

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL



Vasos de plástico

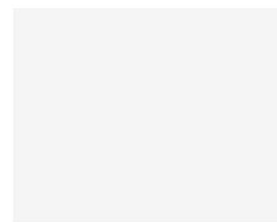


Globos de cumpleaños



Compras a granel, es decir, productos sin empaquetar ni envasar.

Otro:



No utilizo ninguno de estos productos

11) ¿Qué tan de acuerdo estaría si los comercios empezaran a ofrecer alternativas a los productos plásticos? como por ejemplo: compras a granel (sin empaquetar ni envasar).

	1	2	3	4	5	
En desacuerdo	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Muy de acuerdo

12) ¿Considera necesario que exista en el mercado, mayor variedad de productos alternativos a los plásticos?

- Sí, lo considero necesario
- No, no es necesario

13) Al momento de sancionarse la Ley que prohíbe la entrega de bolsas plásticas en los supermercados ¿Qué tan de acuerdo estuvo?

	1	2	3	4	5	
En desacuerdo	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Muy de acuerdo

14) En la actualidad ¿Cómo considera que es la medida de no entregar bolsas plásticas?

	1	2	3	4	5	
Innecesaria	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	Muy necesaria

APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

15) ¿Qué tan cierta considera que es la siguiente afirmación?: "La basura marina y la contaminación por plásticos pueden alterar los hábitats y los procesos naturales, reduciendo la capacidad de los ecosistemas para adaptarse a la crisis climática"

- Falsa
- Verdadera

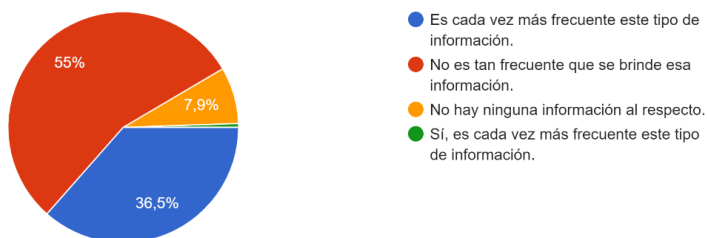
16) ¿Qué tan de acuerdo está con la frase que dice que "la utilización de plásticos ocasiona un problema climático"?



Apéndice C: Respuestas a la encuesta

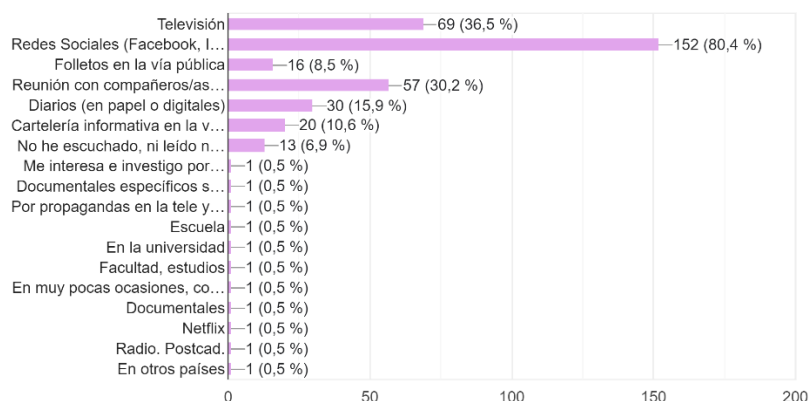
1) ¿Cómo considera que es la frecuencia de la información sobre las consecuencias ambientales de la utilización de productos plásticos en los últimos años?

189 respuestas



2) ¿Dónde ha escuchado o leído sobre dichas consecuencias?

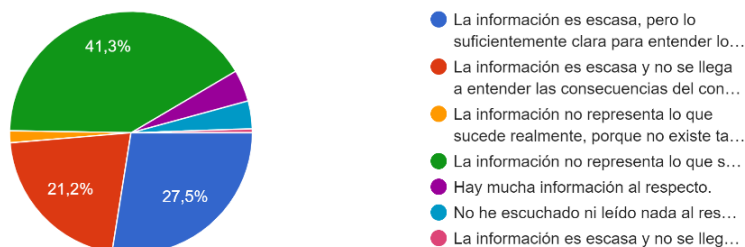
189 respuestas



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

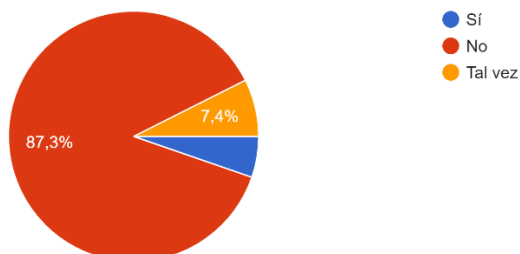
3) ¿Cómo considera que es la información que se brinda sobre la contaminación que produce la utilización de productos plásticos?

189 respuestas



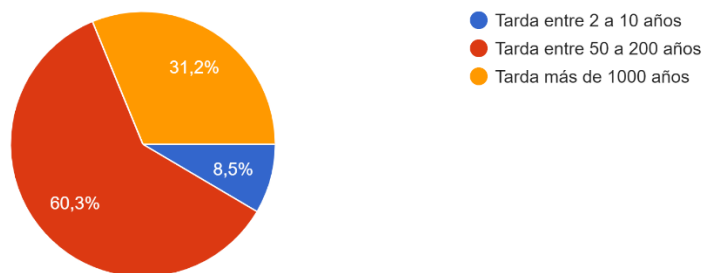
4) ¿Considera que la contaminación producida por el uso de plásticos es sólo un problema que tienen los países desarrollados?

189 respuestas



5) ¿Sabe cuántos años aproximadamente tarda en descomponerse 1 bolsa de plástico en la naturaleza?

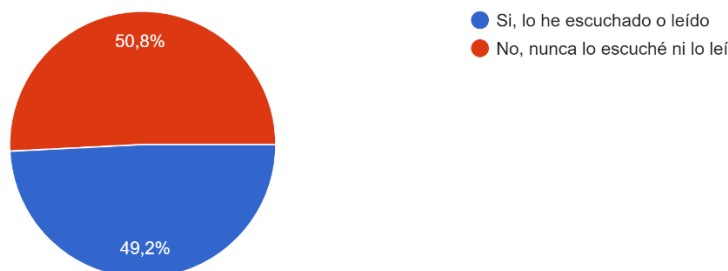
189 respuestas



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

6) ¿Ha escuchado o leído alguna vez, que ciertos productos de cuidado personal (como champú, crema corporal, crema solar) y algunos cosméticos ...antes, maquillaje, etc.) contienen microplásticos?

189 respuestas



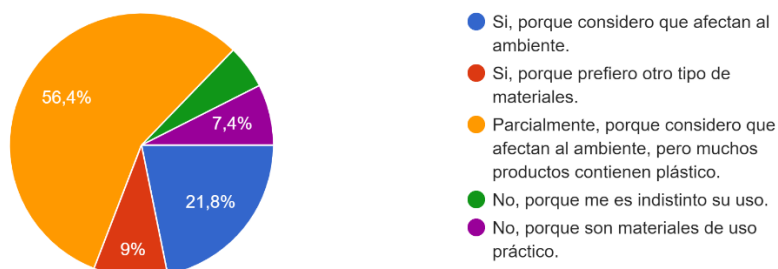
7) En ciertos centros de spa, luego de aplicado el producto terapéutico/cosmético, se utilizan materiales plásticos para cubrir la piel de la persona. En base al uso de este material consideras que:

189 respuestas



8) En este último tiempo, ¿ha dejado de utilizar algún producto plástico?

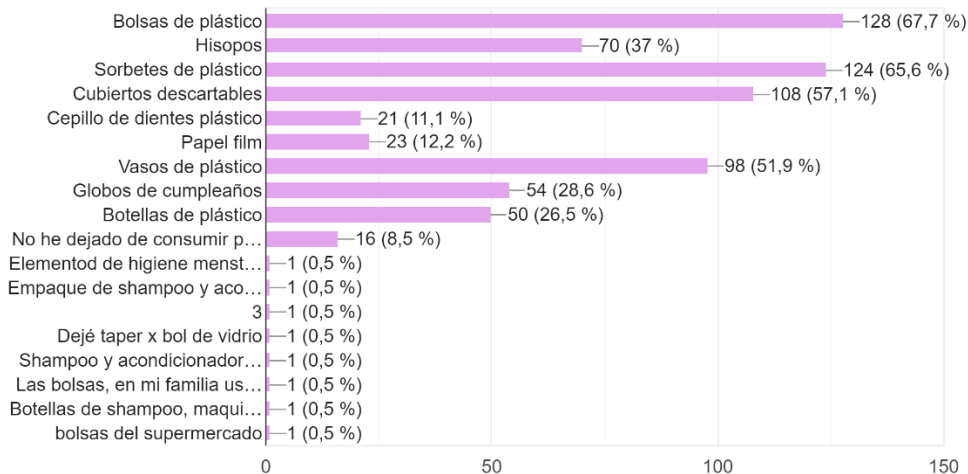
188 respuestas



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

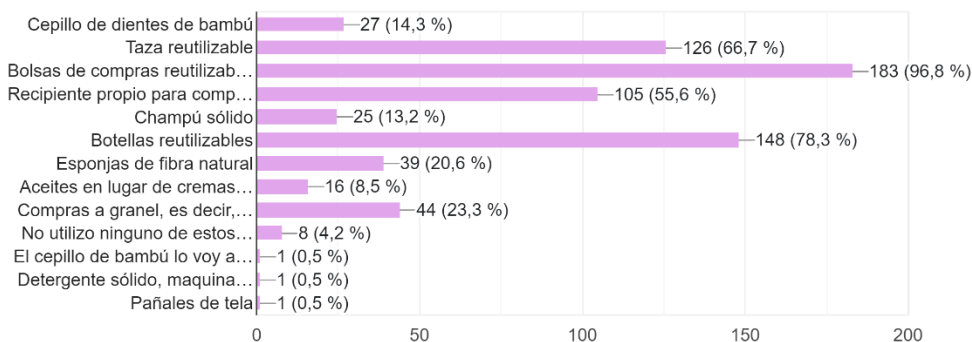
9) Si ha dejado de utilizar algunos productos plásticos. Indique cuáles:

189 respuestas



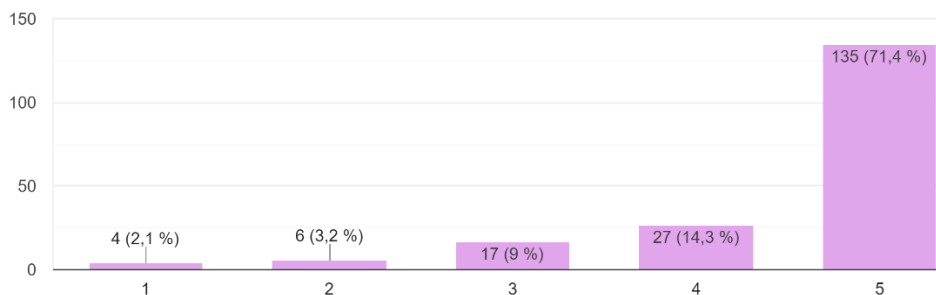
10) Seleccione las alternativas al plástico descartable que ha comenzado a utilizar

189 respuestas



11) ¿Qué tan de acuerdo estaría si los comercios empezaran a ofrecer alternativas a los productos plásticos? como por ejemplo: compras a granel (sin empaquetar ni envasar).

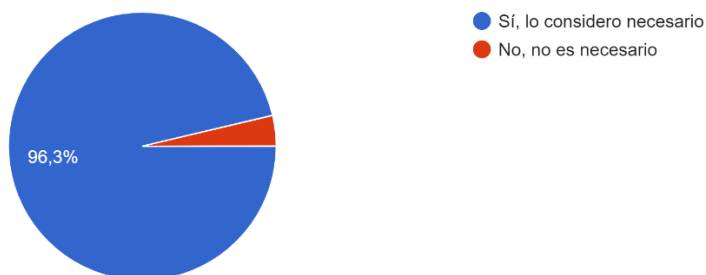
189 respuestas



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

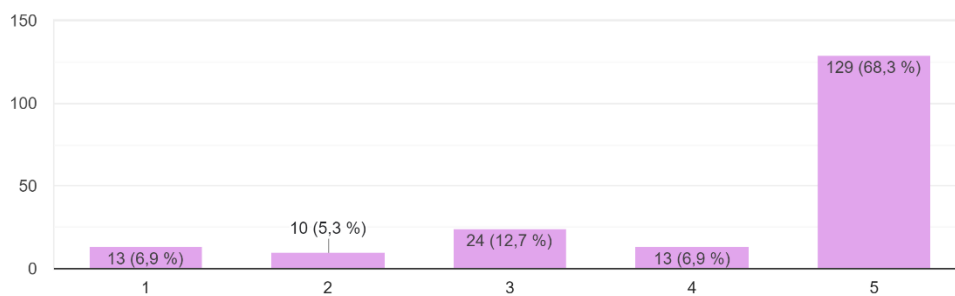
12) ¿Considera necesario que exista en el mercado, mayor variedad de productos alternativos a los plásticos?

189 respuestas



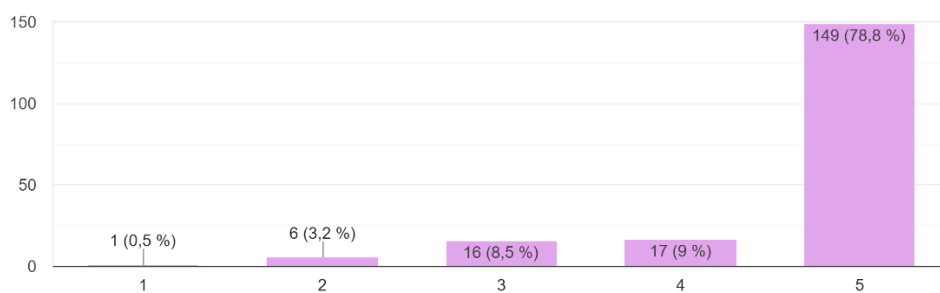
13) Al momento de sancionarse la Ley que prohíbe la entrega de bolsas plásticas en los supermercados ¿Qué tan de acuerdo estuvo?

189 respuestas



14) En la actualidad ¿Cómo considera que es la medida de no entregar bolsas plásticas?

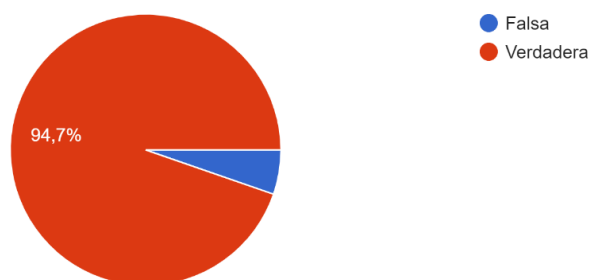
189 respuestas



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

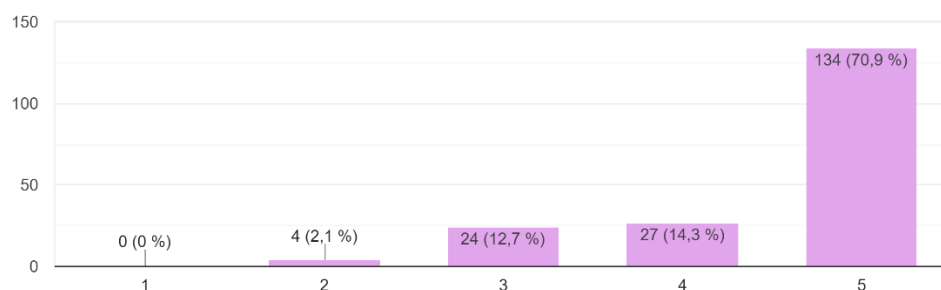
15) ¿Qué tan cierta considera que es la siguiente afirmación?: “La basura marina y la contaminación por plásticos pueden alterar los hábitats y los proc...s ecosistemas para adaptarse a la crisis climática”

189 respuestas



16) ¿Qué tan de acuerdo está con la frase que dice que “la utilización de plásticos ocasiona un problema climático”?

189 respuestas



Bibliografía

Accorinti, J. (1995). *Juan Accoriti-antibiótico*.

Aguado, R., Olazar, M., Gaisán, B., Prieto, R., & Bilbao, J. (2002). Kinetic study of polyolefin pyrolysis in a conical spouted bed reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41(18), 4559–4566. <https://doi.org/10.1021/ie0201260>

Alveláez, A., & Rojas de Gascue, B. (2018). *EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE MEZCLAS POLIMÉRICAS SOMETIDAS A UN CULTIVO ORGÁNICO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA Y CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO*.

Amado Alejandra. (2014). *UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN FACULTAD DE INGENIERÍA DE PROCESOS ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA DE MATERIALES TEMA: SÍNTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIÓN DEL ÁCIDO POLILÁCTICO APARTIR DEL ALMIDÓN DE LA PAPA ALEJANDRA AMADO SILES*.

Análisis de Ciclo de Vida comparativo entre sorbetes de Ácido Poliláctico y Polipropileno para la empresa Neo-Plast. (n.d.).

Ankli, W. J., Maraver Eyzaguirre, F., & Vela, L. (2015). *Fases sólidas de los peloides. Propiedades térmicas y mecánicas*. Universidad Complutense de Madrid.



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

- Anuario IPA. (2021). *INDUSTRIA PETROQUÍMICA Y QUÍMICA DE ARGENTINA A N U A R I O 2 0 2 1 / M A Y O*.
- Armijo, F. (2007). *Curva de enfriamiento de los peloides españoles-Propiedades térmicas Hidrology View project XIX Congreso Sociedad Española de Hidrología Médica View project*. <https://www.researchgate.net/publication/27594376>
- Báez, J. E. (2010). *Cómo obtener un polímero degradable en el laboratorio: síntesis de la poli(d,l-lactida) y caracterización por RMN 1 H 1. ¿Por qué polímeros?* (Vol. 21, Issue 2).
- Bárbara Margarita Ramírez Rayle. (2010). *POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD(BIBLIOGRAFÍA DE MEXICO)*.
- Baschini, T., Chavero, A. M., Cerda, N., Chiacchiarini, P. A., Susana Costallat, E., Daiana, E., Gamboa, A., Giaveno, N., Gurnik, T. L., Lavalle, A., Lonac, G. R., Pettinari, M., Eugenia, R., Jalil, M. A., Sánchez, C. O., Soria, M., & Lorena, V. (2018). *Copahue*.
- Basualdo, J. Á. (2007). *Historia de la Sociedad Española de Hidrología Médica, siglo XIX*. Publicaciones Universidad Complutense de Madrid.
- Cabrera Pájaro, J. C. (2014). *Benemérita Universidad Autónoma de Puebla "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PLA" TESIS Para obtener el título de: Ingeniero Químico*.
- CÁMARA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA. (2014). *LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA ARGENTINA CÁMARA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA Y PETROQUÍMICA*.
- Cara, S., Carcangiu, G., Padalino, G., Palomba, M., & Tamanini, M. (2000). The bentonites in pelotherapy: thermal properties of ž / clay pastes from Sardinia Italy. In *Applied Clay Science* (Vol. 16).
- Centro de Estudios para la Producción (CEP). (2004). *Centro de Estudios para la Producción (CEP)*.
- DIQUIMA. (n.d.). *Tecnología Química Industrial*.
- Ferrand, T., & Yvon, J. (1991). *Thermal properties of clay pastes for pelotherapy*.
- Feuilloley, P., César, G., Benguigui, L., Grohens, Y., Pillin, I., Bewa, H., Lefaux, S., & Jamal, M. (2005). Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes. *Journal of Polymers and the Environment*, 13(4), 349–355. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-5529-9>
- Francis, A. J., Gillow, J. B., & Giles, M. R. (1997). *Microbial Gas Generation Under Expected Waste Isolation Pilot Plant Repository Conditions (iEl Sandia National laboratories)*.
- GERMÁN ARBOLEDA VÉLEZ. (1998). *PROYECTOS: F O R M U L A C I Ó N , E V A L U A C I Ó N Y C O N T R O L*.
- Gilan, I., Hadar, Y., & Sivan, A. (2004). Colonization, biofilm formation and biodegradation of polyethylene by a strain of *Rhodococcus ruber*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 65(1), 97–104. <https://doi.org/10.1007/s00253-004-1584-8>
- Global production capacities of bioplastics 2022-2027*. (2022). <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>
- Gómez Pérez, C. P. (2012). *Aspectos físicos de los peloides para aplicación en termoterapia*.



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

- Gutiérrez, T. J. (2018). *Biodegradability and Compostability of Food Nanopackaging Materials* (pp. 269–296).
- Hamaide, T., Deterre, R., & Feller, J.-F. (2014). *Biodegradability and/or Compostability?*
- Intriago, M., Jamilex, Y., Pozo, R., Valeria, A., Bernal Gutiérrez, A. E., Arturo, L., & Mite, B. (2020). *Revista Ingeniería e Innovación Análisis De La Problemática Y Enfoque Entorno A La Elaboración De Envases Biodegradables A Partir De Subproductos Del Maíz Analysis of the problem and approach around the production of biodegradable packaging from maize by-products.*
<https://orcid.org/0000-0002-5532-7794>
- JAIME RAMPÉREZ BARRAJÓN. (2021). *Trabajo-PLA.*
- Jeanpier Carlos, Y. Arias. (2022). *UNIVERSIDAD TÉCNICA DE AMBATO.*
- Jhonny Medina*, a, F. G. , B. P. ´ an´ a , J. R. , X. C. , F. L. (2014). *Obtencion de ácido láctico por fermentaci ´ on del mosto del fruto de cují(prosopis juliflora) y su posterior poli-condensacion con zinc metálico a poli (ácido láctico) (pla).* 21.
- Jimenez-Bonilla, P., Sibaja, M., & Roberto Vega-Baudrit, J. (2012). *INVITATION TO GLOBAL RESEARCH COLLABORATION ON MEDICINAL AND AROMATIC PLANTSSSS View project Informes y documentos del LANOTEC View project.* <https://www.researchgate.net/publication/276278725>
- Joo, H. K., & Curtis, C. W. (1996). *Catalytic Coprocessing of Plastics with Coal and Petroleum Resid Using NiMo/Al 2 O 3.*
- Karlsson, S., Hakkarainen, M., & Albertsson, A.-C. (1997). *Dicarboxylic Acids and Ketoacids Formed in Degradable Polyethylenes by Zip Depolymerization through a Cyclic Transition State.*
- Koutny, M., Lemaire, J., & Delort, A. M. (2006). Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. In *Chemosphere* (Vol. 64, Issue 8, pp. 1243–1252). Elsevier Ltd.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.12.060>
- Labeaga, A., Tutor, V., De Dios, J., Ruiz, C., & De Ciencias, F. (2018). *TRABAJO DE FIN DE MÁSTER MÓDULO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA Polímeros biodegradables. Importancia y potenciales aplicaciones UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA MÁSTER UNIVERSITARIO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA.*
- Laich, F., Boquerón, C. El, Guerra, S.-V. 38270, Santa, C., & De, T. (2011). *El papel de los microorganismos en el proceso de compostaje.*
- Lim, L. T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). In *Progress in Polymer Science (Oxford)* (Vol. 33, Issue 8, pp. 820–852).
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Lu, D. R., Xiao, C. M., & Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, 3(6), 366–375. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.46>
- Lynd, L. R., Weimer, P. J., van Zyl, W. H., & Pretorius, I. S. (2002). Microbial Cellulose Utilization: Fundamentals and Biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(3), 506–577.
<https://doi.org/10.1128/mnbr.66.3.506-577.2002>
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. In *Bioresource Technology* (Vol. 101, Issue 22, pp. 8493–8501).
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>

- Manos, G., Garforth, A., & Dwyer, J. (2000). Catalytic degradation of high-density polyethylene on an ultrastable-Y zeolite. Nature of initial polymer reactions, pattern of formation of gas and liquid products, and temperature effects. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(5), 1203–1208. <https://doi.org/10.1021/ie990513i>
- María Paula Guarás, D., & Gutiérrez Sabrina Hernández, T. J. (n.d.). *Nanomateriales en envases y embalajes*.
- Medina, J., Roche, Y., Maldonado, O., Carlos Hernández, J., & Zapata, C. (n.d.). *Hydrolytic degradation and biodegradation of binary mixes of polylactic acid (PLA) with plastic residues*.
- Ministerio de Ambiente y desarrollo sostenible. Argentina.gob.ar. (2020). *REGLAMENTO PARA LA REDUCCIÓN PROGRESIVA Y PROHIBICIÓN ESPECÍFICA DE LOS PLÁSTICOS EN JURISDICCIÓN DE LA ADMINISTRACIÓN DE PARQUES NACIONALES*.
- Ministerio de Hacienda y Finanzas Públicas. (n.d.). *Informe de cadenas de valor*. <http://mecon.gov.ar>
- Moreno Rodríguez, J. C. (2022). *Cp de Tio2*.
- Mourelle, M. L., Medina, C., Legido, J. L., Carretero, M. L., & Pozo, Y. M. (2006). *CIN ÉTICA DE ENFRIAMIENTO DE ARCILLAS ESPECIALES PARA SU EMPLEO EN PELOTERAPIA*.
- Rahmat, M., Ghasemi, I., Karrabi, M., Azizi, H., Zandi, M., & Riahinezhad, M. (2015). Silane crosslinking of poly(lactic acid): The effect of simultaneous hydrolytic degradation. *Express Polymer Letters*, 9(12), 1133–1141. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2015.101>
- Ramírez Rayle, B. M. (2010a). Uso eficiente de energía, desarrollo Sustentable y Conservación de recursos naturales no renovables. El caso de las bolsas de polietileno versus la utilización de otros materiales. *Tesis de Maestría En Ingeniería*.
- Ramírez Rayle, B. M. (2010b). Uso eficiente de energía, desarrollo Sustentable y Conservación de recursos naturales no renovables. El caso de las bolsas de polietileno versus la utilización de otros materiales. *Tesis de Maestría En Ingeniería*.
- Ramos Martín Javier. (2019). *UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID Regradación del poli(ácido láctico) mediante la formación de nanocomposites con haloisita*.
- Riera, M. A., & Campozano, I. R. (2022). *Ácido poliláctico: una revisión de los métodos de producción y sus aplicaciones*. <https://doi.org/10.5281/zenodo.6908007>
- Rodríguez Gómez. (2013). *DESARROLLO DE UN PROCESO DE SEPARACIÓN ALUMINIO-POLÍMERO A PARTIR DE TETRAPACK*.
- Ruiz-Silva, E., Rosales-Rivera, L. C., Gómez, C., Robledo-Ortíz, J. R., Rodrigue, D., & González-Núñez, R. (2019). MOLDEO ROTACIONAL DE MEZCLAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO)/POLIETILENO COMPATIBILIZADAS. In *Rev. Iberoam. Polímeros* (Vol. 19, Issue 5).
- Salinas, F. (2021). *APORTES PARA EL PROCESAMIENTO DE PELOIDES MADURADOS EN COPAHUE*.
- Salinas Federico. (2021). *Universidad Nacional del Comahue Facultad de Ingeniería Proyecto integrador profesional APORTES PARA EL PROCESAMIENTO DE PELOIDES MADURADOS EN COPAHUE*.
- Sbarbati Nudelman, N. (2020). *RESIDUOS PLASTICOS EN ARGENTINA. SU IMPACTO AMBIENTAL Y EN EL DESAFIO DE LA ECONOMIA CIRCULAR*.



APORTES PARA LA APLICACIÓN DE PELOIDES DESDE UN ENFOQUE AMBIENTAL

- Scott, D. S., Czernik, S. R., Piskorz, J., & St G Radlein, D. A. (1990). Fast Pyrolysis of Plastic Wastes. In *Energy & Fuels* (Vol. 4).
- Servicios de Consultoría Ambiental. (2020). *Análisis de Ciclo de Vida empresa Neo-Plast*.
- Vazquez, A., Velasco Perez, M., & Villavicencio, M. B. (2016). *Bioplásticos y plásticos degradables Marine waste View project Groundwater treatment View project*.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1294.4241>
- Velandia Cabra, J. R. (2017). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Revista Ontare*, 5. <https://doi.org/10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>
- Westerhout, R. W. J., Waanders, J., Kuipers, J. A. M., & Van Swaaij, W. P. M. (1998). *Recycling of Polyethene and Polypropene in a Novel Bench-Scale Rotating Cone Reactor by High-Temperature Pyrolysis*.
- Williams, P. T., & Williams, E. A. (1999). Interaction of plastics in mixed-plastics pyrolysis. *Energy and Fuels*, 13(1), 188–196. <https://doi.org/10.1021/ef980163x>
- www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/Polimerizacion.htm. (2022). *Polimerización del ácido láctico para la obtención de PLA*. www.eis.uva.es/~biopolimeros/monica/Polimerizacion.htm
- Ximenes, E. A., Chen, H., Kataeva, I. A., Cotta, M. A., Felix, C. R., Ljungdahl, L. G., & Li, X. L. (2005). A mannanase, ManA, of the polycentric anaerobic fungus *Orpinomyces* sp. strain PC-2 has carbohydrate binding and docking modules. *Canadian Journal of Microbiology*, 51(7), 559–568. <https://doi.org/10.1139/w05-033>
- Yamada-Onodera, K., Mukumoto, H., Katsuyaya, Y., Saiganji, A., & Tani, Y. (2000). *Degradation of polyethylene by a fungus, Penicillium simplicissimum* YK. www.elsevier.nl/locate/polydegstab
- Zan, L., Fa, W., & Wang, S. (2006). Novel photodegradable low-density polyethylene-TiO₂ nanocomposite film. *Environmental Science and Technology*, 40(5), 1681–1685. <https://doi.org/10.1021/es051173x>
- Zapata, D. A., Pujol, R. O., Estrany, F., & Resumen, C. (2012). *Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente*.