

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO Y MEDIO DE CULTIVO, DE
IPNs PU/PS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA,
ALMIDÓN DE YUCA Y ESTIRENO**

**CIRO ARBEIRO CELIS MORA
JHON JESÚS RIVERA ALARCÓN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO Y MEDIO DE CULTIVO, DE
IPNs PU/PS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA,
ALMIDÓN DE YUCA Y ESTIRENO**

**CIRO ARBEIRO CELIS MORA
JHON JESÚS RIVERA ALARCÓN**

**Trabajo de Grado para optar al título de
Ingeniero Químico**

**Director
JORGE ENRIQUE PULIDO FLOREZ
Ph D en Ingeniería Química**

**Codirector
ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA
Ph D en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

A Dios el Ser que me brindo la oportunidad y la fortuna de vivir

A mi Madre Blanca, por ser la Piedra Angular en mi vida.

A la memoria de mi Padre Isidro, a quien le agradezco lo que me heredo de su personalidad y sé que desde donde éste, camina a mi lado como mi ángel guardián siempre pendiente de que no tropiece y feliz de que triunfe.

A mi hermano Luis, a quien le agradezco por su apoyo incondicional.

A mis Amigos, por su solidaridad y su amistad sincera.

CIRO ARBEIRO CELIS MORA

Primero que nada doy gracias a Dios y la Virgen por darme la oportunidad de terminar este trabajo de manera satisfactoria y lo dedico de forma muy especial a las siguientes personas:

Mis Padres, quienes toda la vida me han apoyado,

A mi esposa, ya que con todo su esfuerzo me ayudó a culminar esta etapa,

A mi "pequeño" hijo, por alegrar y enjuiciar mi vida,

A Marcos, por su amistad y su desquiciado sentido del humor,

A Sonia, mi compañera y amiga de toda la carrera,

A Yolanda, la persona incondicional que todo ser humano quiere tener como amiga,

A Horacio, que de alguna forma me brindó ayuda cuando la necesité,

A Ciro, por ser mi compañero de proyecto y quien me impulsó en su afán por terminar este trabajo,

Y en general a todos los amigos con quienes compartí algún momento importante de este largo camino y que de seguro hicieron más fácil de transitar.

JHON J. RIVERA ALARCÓN

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Profesores Jorge Enrique Pulido Flórez y Álvaro Ramírez García, directores de este proyecto.

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del grupo de polímeros UIS.

Profesor Edgar Fernando Castillo y Claudia Sandoval, CEIAM.

A Luis Eduardo Carreño, Wilson Eduardo Carreño, Guillermo Acero y Jesús Mendoza que desde sus distintos oficios en la universidad nos colaboraron para culminar este trabajo.

CONTENIDO

| | |
|--|----|
| INTRODUCCIÓN | 15 |
| 1. MARCO TEÓRICO | 16 |
| 1.1 ACEITE DE HIGUERILLA | 16 |
| 1.1.1 Composición y propiedades | 16 |
| 1.1.2 Usos | 18 |
| 1.2 ALMIDÓN | 18 |
| 1.3 POLIOLES | 20 |
| 1.3.1 Reacción de transesterificación | 21 |
| 1.3.1.1 Aspectos generales | 21 |
| 1.3.1.2 Transesterificación de aceites vegetales | 21 |
| 1.4 ISIOCIANATOS | 22 |
| 1.5 POLIURETANOS | 23 |
| 1.5.1 Generalidades | 23 |
| 1.6 POLIESTIRENO | 24 |
| 1.7 RED INTERPENETRADA DE POLÍMERO | 25 |
| 1.7.1 Generalidades | 25 |
| 1.7.2 Vías de polimerización de IPN | 25 |
| 1.7.3 Aplicaciones de los IPN Y SIN | 26 |
| 1.8 BIODEGRADACIÓN | 27 |
| 1.8.1 Factores que influyen en la biodegradación de polímeros | 28 |
| 1.9 ANÁLISIS Y ENSAYOS | 29 |
| 1.10 ANTECEDENTES | 31 |
| 2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL | 32 |
| 2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 32 |
| 2.2 SELECCIÓN DE MUESTRAS | 33 |
| 2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MUESTRAS | 33 |
| 2.3.1 Síntesis de los IPN's | 33 |
| 2.3.1.1 Aceite de higuera sin modificar y estireno | 33 |
| 2.3.1.2 Modificación del aceite con pentaeritritol y almidón de yuca | 34 |
| 2.3.1.3 Incorporación de almidón de yuca al aceite modificado con pentaeritritol | 35 |
| 2.4 PREPARACIÓN DE LOS MEDIOS DEGRADATIVOS | 35 |
| 2.5 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS A LOS MEDIOS DEGRADATIVOS | 36 |
| 2.5.1 Tierra abonada | 36 |
| 2.5.2 Tierra abonada y enriquecida con microorganismos | 36 |
| 2.5.3 Medio de cultivo | 36 |
| 2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS | 37 |
| 2.6.1 Pérdida de peso | 37 |

| | | |
|-------|---|----|
| | Pág. | |
| 2.6.2 | Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación | 37 |
| 2.6.3 | Seguimiento de las propiedades mecánicas, químicas y térmicas | 38 |
| 3. | ANÁLISIS Y RESULTADOS | 39 |
| 3.1 | RESULTADOS | 39 |
| 3.1.1 | Pérdida de peso | 39 |
| 3.1.2 | Dureza Shore A | 42 |
| 3.1.3 | Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación | 43 |
| 3.1.4 | Ataque químico | 44 |
| 3.1.5 | Microfotografías ópticas | 45 |
| 3.1.6 | Análisis termogravimétrico | 45 |
| 3.2 | ANÁLISIS DE RESULTADOS | 46 |
| 4. | CONCLUSIONES | 48 |
| 5. | RECOMENDACIONES | 49 |
| | BIBLIOGRAFÍA | 50 |
| | ANEXOS | 53 |

LISTA DE TABLAS

| | | |
|----------|--|----|
| Tabla.1 | Composición aproximada de Ácidos Grasos del Aceite de Higuierilla | 17 |
| Tabla 2 | Composición del Almidón de Yuca Comercial | 18 |
| Tabla 3. | Contenido porcentual de Almidón para diferentes especies de plantas | 19 |
| Tabla 4 | Tabla comparativa de Amilosa y Amilopectina | 19 |
| Tabla 5 | Aplicaciones comerciales de materiales tipo IPNs | 27 |
| Tabla 6 | Definición de plásticos Biodegradables | 28 |
| Tabla 7 | Descripción de las Muestras seleccionadas | 33 |
| Tabla 8 | Clasificación de las muestras según la ruta de síntesis | 39 |
| Tabla 9 | Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada | 40 |
| Tabla 10 | Porcentaje de pérdida de peso durante 12 semanas de exposición en tierra abonada enriquecida con microorganismos | 41 |
| Tabla 11 | Porcentaje de pérdida peso durante un mes de exposición en medio de cultivo | 42 |
| Tabla 12 | Comparación de la Dureza Shore A final de las muestras de IPNs expuestas en los diferentes medios degradativos | 43 |
| Tabla 13 | Porcentaje de hinchamiento de las muestras en medio de cultivo y tierra abonada | 44 |

LISTA DE FIGURAS

| | Pág. | |
|-----------|---|----|
| Figura 1 | Planta de Higuera | 16 |
| Figura 2 | Molécula de Triglicérido del Ácido Ricinoléico | 17 |
| Figura 3 | Estructura de la Amilosa y Amilopectina | 20 |
| Figura 4 | Reacción de formación de los Poliuretanos | 21 |
| Figura 5 | Reacción general de Transesterificación | 21 |
| Figura 6 | Estructura del Pentaeritritol | 22 |
| Figura 7 | Estructura del Metilén Difenil Diisocianato | 23 |
| Figura 8 | Estructura general de los Poliuretanos | 23 |
| Figura 9 | Estructura del Monómero de Poliestireno | 24 |
| Figura 10 | Red interpenetrada de polímero | 25 |
| Figura 11 | Obtención de IPNs vía Secuencial | 26 |
| Figura 12 | Obtención de IPN`s vía Simultánea | 26 |
| Figura 13 | Diagrama de la Metodología Experimental | 32 |
| Figura 14 | Montaje de Microorganismos con muestras de IPNs | 37 |
| Figura 15 | Montaje utilizado para la determinación de CO ₂ | 38 |
| Figura 16 | Porcentajes de pérdida de peso de cada ruta en función del tiempo de exposición en tierra abonada | 40 |
| Figura 17 | Comparación de porcentaje de pérdida de peso para poliuretanos e IPN`S de la misma ruta en función del tiempo de exposición | 41 |
| Figura 18 | Porcentaje de Dióxido de Carbono emitido como producto de la reacción de Biodegradación | 44 |
| Figura 19 | Microfotografías ópticas de IPN de aceite de higuera sin modificar | 45 |
| Figura 20 | TGA comparativo mes a mes de muestra de IPN a partir de Aceite de Higuera sin modificar | 46 |

LISTA DE ANEXOS

| | Pág. |
|---|------|
| ANEXO A FIGURAS DE PORCENTAJE DE PÉRDIDA PESO PARA IPN Y COMPARATIVAS CON PU | 53 |
| ANEXO B DIÓXIDO DE CARBONO EMITIDO COMO PRODUCTO DE LA REACCION DE BIODEGRADACIÓN | 58 |
| ANEXO C GRÁFICO DE LA RESISTENCIA AL ATAQUE QUIMICO DE LOS IPN`S DEGRADADOS | 59 |
| ANEXO D MICROFOTOGRAFÍAS ÓPTICAS DE LAS MUESTRAS DE IPN`S DEGRADADAS | 60 |
| ANEXO E ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO (TGA) DE LOS IPN DEGRADADOS | 63 |

RESUMEN

TITULO: ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO Y MEDIO DE CULTIVO, DE IPN's PU/PS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA, ALMIDÓN DE YUCA Y ESTIRENO[†]

Autores: CIRO A. CELIS M., JHON J. RIVERA A.^{**}

Palabras claves: Biodegradación, IPN, aceite de higuera, almidón de yuca.

Contenido

Se estudió la biodegradación de redes interpenetradas de polímero (IPN's) poliuretano/poliestireno (PU/PS) sintetizadas a partir de aceite de higuera, almidón de yuca y estireno; obtenidos mediante las siguientes rutas: 1) aceite de higuera sin modificar, 2) aceite de higuera modificado con pentaeritritol, 3) aceite de higuera modificado con almidón de yuca y 4) aceite de higuera modificado con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón.

Las modificaciones realizadas al aceite de higuera hacen que los distintos IPN's obtenidos cambien en sus propiedades, así, los IPN's a partir del aceite sin ninguna modificación serán las estructuras más sencillas, el aceite puro posee un menor índice hidroxilo y por lo tanto se verá una red IPN de baja densidad de entrecruzamiento; las redes obtenidas por la modificación del aceite con almidón, aumentarán su densidad de entrecruzamiento; la modificación del aceite con pentaeritritol proporciona al poliálcool utilizado para formar la red de poliuretano una alta funcionalidad, estos IPN tienen mayores esfuerzos de ruptura en la medida que se adiciona más pentaeritritol para la modificación; por último, las estructuras sintetizadas por la modificación del aceite de higuera con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón serán aún más complejas que las anteriores. El desarrollo del proceso degradativo para cada muestra variará en función de la mayor o menor complejidad estructural del misma.

Los medios degradativos utilizados para el estudio fueron: a) tierra abonada, b) tierra abonada enriquecida con microorganismos y c) cultivo de microorganismos. Las muestras se caracterizaron según su pérdida de peso y el seguimiento en el cambio de propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas.

Los resultados muestran que los IPN's más sensibles al ataque degradativo son los sintetizados por la ruta 1); siguiendo el orden de mayores pérdidas de peso están: IPN's ruta 3), ruta 2) y por último los de la ruta 4).

[†]Proyecto de grado

^{**}Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Jorge Enrique Pulido Flórez, Ph D. en Ingeniería Química y Álvaro Ramírez García, Ph D. en Ingeniería Química

ABSTRACT

TITLE: BIODEGRADATION STUDY OF IPN'S PU/PS SYNTHESIZED FROM CASTOR OIL, CASSAVA STARCH AND STYRENE IN COMPOST AND CULTURE MEDIA*

Authors: CIRO A. CELIS M., JHON J. RIVERA A. **

Key Words: Biodegradation, IPN, castor oil, cassava starch.

Content:

The Biodegradation of interpenetrating polymer networks (IPN's) polyurethane/polystyrene (PU/PS) synthesized from castor oil, cassava starch and styrene; was studied according to the following routes: 1) castor oil without modification, 2) castor oil modified with pentaerythritol, 3) castor oil modified with cassava starch and 4) castor oil modified with pentaerythritol and further incorporation of starch.

The modifications to the castor oil change the properties of the obtained IPN's due to variation in the hydroxyl index, the pure oil has a minor hydroxyl index and therefore will see be the a network IPN of low crosslink density. As a result the crosslink density increases and influences the biodegradability of the IPN's and their mechanical properties. The development of the degradation process for every sample will change depending on the major or minor structural complexity of same.

The degradative media were: a) compost, b) compost enriched with microorganism and c) culture media. The samples were characterized according to their weight loss and the following up the changes of mechanical, physical, chemical and thermal properties.

The results show that the IPN's most sensitive to the degradative attack are the synthesized according to the route (1); and in decreasing order of weight loss are: IPN's route (3), route (2) and finally of the route (4).

*Graduation Project.

**Physicochemical faculty. Chemical Engineering School. Dris: Jorge Enrique Pulido Flórez, Ph D. and Álvaro Ramírez García, Ph D.

INTRODUCCIÓN

Con base en la necesidad mundial de disminuir los niveles de contaminación, se proponen distintas soluciones a las demandas de materiales y combustibles actuales; se investiga más sobre los biocombustibles y biomateriales que posiblemente representan las mejores alternativas inmediatas. Utilizar recursos renovables y menos contaminantes en la síntesis de materiales para distintos propósitos está muy relacionado con la ciencia de los polímeros debido al incremento en las aplicaciones de éstos últimos; se busca entonces desarrollar polímeros cuyos residuos sólidos no constituyan un problema ecológico.

Dentro de los polímeros, los denominados IPN (redes interpenetradas de polímero), son una solución a características específicas en un material, ya que por una selección planificada de los componentes del mismo, se puede alcanzar un equilibrio de sus propiedades.

El Grupo de Polímeros de la Universidad Industrial de Santander, ha investigado nuevas rutas para la obtención de IPNs utilizando el aceite de higuera y el almidón de yuca dentro de las que se encuentran:

- Polimerización IPNs basados en aceite de higuera sin modificar.
- Modificación del aceite por reacción de transesterificación con pentaeritritol.
- Modificación del aceite por incorporación de almidón de yuca.
- Mezcla física del aceite modificado por reacción de transesterificación con pentaeritritol y posterior incorporación del almidón de yuca.

El trabajo busca obtener información y ampliar el conocimiento del proceso de biodegradación de IPNs obtenidos a partir de aceite de higuera, almidón de yuca y estireno; sintetizados con anterioridad por el grupo de Investigación en Polímeros de la UIS, permitiendo el posible diseño y síntesis de materiales con características físico-químicas, físico-mecánicas y térmicas específicas y con un óptimo proceso de biodegradación.

Este documento muestra primeramente los conceptos teóricos necesarios para la investigación; referentes a materias primas utilizadas (aceite de higuera y almidón de yuca), la obtención de los IPNs mediante las rutas mencionadas anteriormente, el proceso de biodegradación en polímeros y los diferentes ensayos realizados. A continuación se describe el procedimiento experimental diseñado para la realización de pruebas y toma de datos. Luego se presentan los resultados, los cuales se analizan según las diferentes rutas de síntesis de los IPNs en su proceso de biodegradación y finalmente se presentan las conclusiones del trabajo.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 ACEITE DE HIGUERILLA^{1,2,3}

El aceite de higuera es un triglicérido vegetal que se extrae de la semilla de la planta "Ricinus communis" (figura 1) que se puede encontrar en muchas áreas tropicales y subtropicales, por lo cual algunas veces se llama aceite de ricino. Las semillas son prensadas y sometidas a extracción por solventes para obtener aceite y torta.

Figura 1. Planta de higuera



1.1.1 Composición y propiedades. Es un líquido viscoso con un olor desagradable característico, una alta gravedad específica que lo distingue de otros aceites, es soluble en solventes orgánicos y es relativamente menos soluble en hidrocarburos alifáticos.

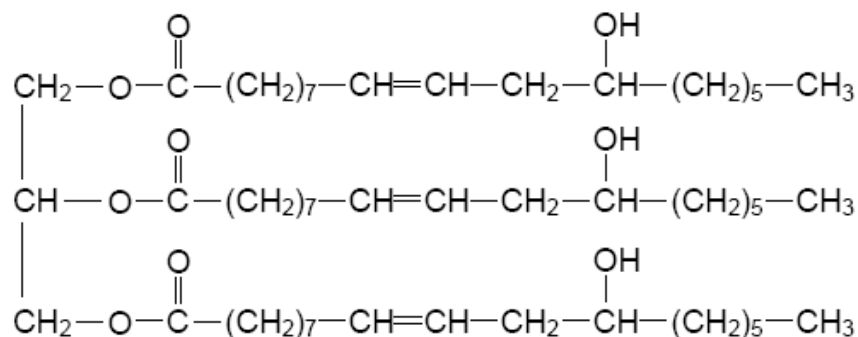
Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que el 90% aproximadamente corresponde al ácido ricinoléico (ricinoleína) el cual contiene un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12. Se encuentra presente en el aceite en un mayor porcentaje (aproximadamente 70%) en forma de triglicérido (figura 2) y el restante en forma de diglicéridos y monoglicéridos.

¹ACHAYA, K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Nov 1971. Vol 48, 758-763.

²SAUNDERS, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. Polyurethanes: Chemistry and Technology. New York: Interscience, 1964. P. 1259-1322.

³NGOC, Buu. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil – nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. Polymer, 1997. Vol 38, No 10, p. 2467-2473.

Figura 2. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico



El 10% restante incluye los ácidos grasos no hidroxilados como el linoléico, oleico, esteárico, palmítico y dihidroxiesteárico. El ácido esteárico y el dihidroxiesteárico se encuentran en pequeñas cantidades en el aceite de higuera de grado industrial.

Tabla 1. Composición aproximada de ácidos grasos del aceite de higuera.

| ÁCIDO | PORCENTAJE(%) |
|--------------------|---------------|
| Ricinoléico | 89.5 |
| Linoléico | 4.5 |
| Oleico | 3.0 |
| Palmitico | 1.0 |
| Esteárico | 1.0 |
| Dihidroxiesteárico | 0.7 |
| Eicosanóico | 0.3 |

Fuente: Badillo, L. Rios, J. Estudios técnico para la producción y aplicaciones de copolimeros vinílicos de almidón.

La gran propiedad química del aceite de higuera o aceite de ricino es la presencia de tres grupos hidroxilos en el carbono doce, lo cual permite que sea un compuesto de fácil transformación. Su estructura trihidroxílica permite la producción de sistemas de uretano altamente entrecruzados. Debido a las largas cadenas del ácido graso, el aceite de higuera imparte características no polares a los polímeros de uretano que se ve reflejado en las propiedades resultantes de este, particularmente en la buena resistencia al agua y la flexibilidad. Sin embargo, una desventaja del uso del aceite de higuera es el bajo número de hidroxilo (Aproximadamente 2.7) que lleva a obtener materiales

con un bajo módulo, una baja velocidad de curado de los grupos hidroxil secundarios y una estructura irregular que da como consecuencia una baja fuerza de tensión.

1.1.2 Usos. Debido a su composición química, el aceite de higuera conserva su viscosidad a altas temperaturas y resiste muy bajas sin congelarse, razón por la cual se emplea para motores de altas revoluciones. Se emplea además en industrias de caucho, baldosines de asfalto, betunes, ceras, sirve para fabricar cuero artificial, como ingrediente en el encurtido de pieles, para impermeabilizar telas. Se emplea en otros productos industriales tales como: crayones, empaques, esmaltes, emulsión para pinturas, espumas, fluido para amortiguadores, fluido hidráulico, fungicidas, germicidas, grasas, hule, insecticidas, lacas, materiales de revestimiento, masilla para vidrios, papel carbón, papel matamoscas, pasta para empaquetaduras, poliésteres, productos farmacéuticos, pulidores, revestimiento para papel, tintas de impresión, velas, etc.

1.2. ALMIDÓN⁴

El almidón representa la reserva de carbohidratos de las plantas y se forma en las hojas verdes por medio de la fotosíntesis. La composición del almidón de yuca comercial se muestra a continuación en la tabla 2.

El almidón es un polvo blanco, inodoro, con densidad aproximada de 1.6 g/cm³, pH de 6.0, insoluble en agua fría, alcohol y éter. Este carbohidrato es obtenido de diferentes plantas, cada una de ellas con diferente contenido porcentual de almidón como se observa en la tabla 3.

Tabla 2. Composición del almidón de yuca comercial.⁵

| Componente | Valor promedio (%) |
|-------------------|--------------------|
| Agua | 11.3 |
| Proteína | 0.5 |
| Compuestos grasos | 0.1 |
| Cenizas | 0.09 |
| Almidón | 88.01 |

⁴BADILLO, L. RIOS, J. Estudios técnico para la producción y aplicaciones de copolímeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.

⁵Ibid.

Tabla 3. Contenido porcentual de almidón para diferentes especies de plantas⁶

| Fuente | Mínimo (%) | Máximo (%) |
|---------|------------|------------|
| Maíz | 65 | 78 |
| Arroz | 50 | 69 |
| Trigo | 55 | 78 |
| Centeno | 54 | 69 |
| Papa | 8.0 | 29 |
| Batata | 15 | 29 |
| Yuca | 30 | 60 |

Los gránulos de almidón son redondos u ovalados con una sección aplanada, los cuales oscilan entre 5 y 15 μm de diámetro; presentan ruptura sobre los 80 $^{\circ}\text{C}$. Su fórmula empírica es $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, con $n \sim 4$. Está constituido principalmente por dos polímeros estructuralmente diferentes, formados por unidades repetitivas de D-glucopiranosil unidas entre sí por enlaces glucosídicos, ellos son la amilosa y la amilopectina (figura. 3), con características mencionadas a continuación en la tabla 4.

Tabla 4. Tabla comparativa de amilosa y amilopectina⁷

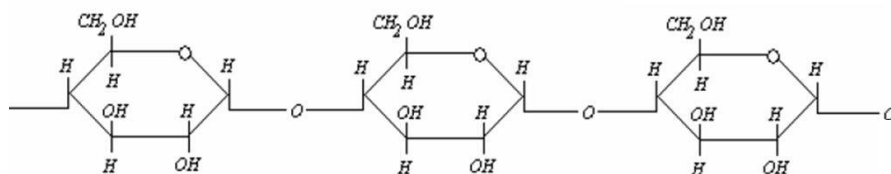
| | Amilosa | Amilopectina |
|-------------------------|--|--|
| Estructura | Lineal | Ramificado |
| Enlace glucosídico | $\alpha(1,4)$ | $\alpha(1,6)$ |
| Peso molecular promedio | 1.5 millones g/mol. | 10 millones g/mol. |
| Aplicaciones | Tiende a formar películas flexibles y tiene valor como agente de revestimiento | Amplio uso como agente espesante en la industria de alimentos. |

Figura 3. Estructura de la amilosa y amilopectina⁸

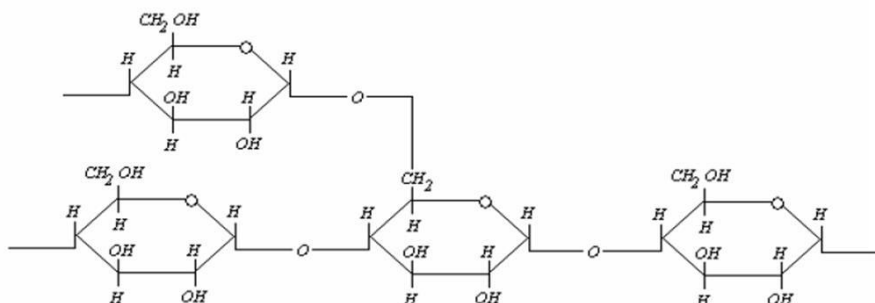
⁶SPERLING, L. H., et. al. A. Novel Plastics and Elastomers from Castor Oil Based IPN's: A Review of an International Program on Polymer Alloys, D. Klemperer and K.C. Frisch, eds., Plenum Press, New York, 1977.

⁷BADILLO, L. RIOS, J. Op. Cit.

⁸Ibid.



Estructura de la Amilosa



Estructura de la Amilopectina

Dentro de las más recientes aplicaciones del almidón en la industria de los plásticos, se encuentran las mezclas de almidón con polímeros sintéticos.

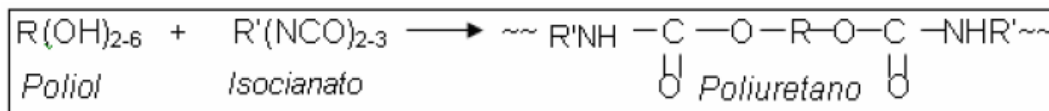
1.3 POLIOLES⁹

Los polioles son alcoholes que contienen en su estructura varios grupos hidroxilo. Sus propiedades son modificadas por el número de hidroxilos presentes y por otros grupos activos que pueden estar en la molécula. Por su habilidad para formar enlaces de hidrógeno, los polioles presentan mayores puntos de ebullición y son mejores solventes para muchas sustancias de lo que lo son sus hidrocarburos equivalentes.

Estos compuestos llevan a cabo reacciones que son características del grupo hidroxilo, como esterificación, oxidación, deshidratación, desplazamiento y adición, siendo las dos primeras las más importantes en el campo de los polímeros, pues son usadas para obtener diferentes clases de materiales, entre los que se encuentran los poliuretanos, cuya reacción de formación se muestra a continuación en la figura 4.

⁹WILEY, John. Encyclopedia of polymer science and technology. Vol 1, p.586-607, 1964.

Figura 4. Reacción de formación de los poliuretanos¹⁰



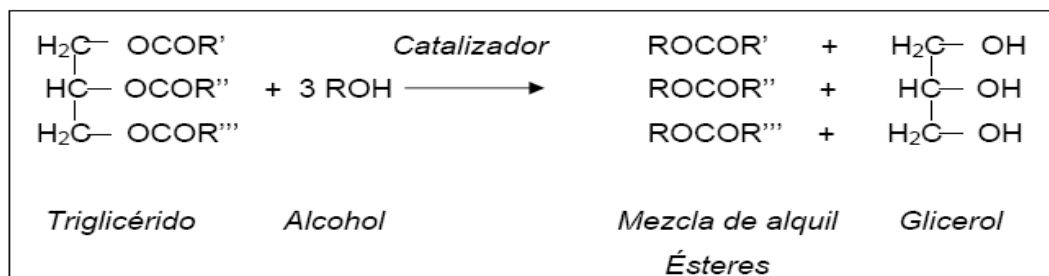
1.3.1 Reacción de transesterificación^{11,12}

1.3.1.1 Aspectos generales. El término de transesterificación es generalmente usado para describir una clase importante de reacciones orgánicas donde un éster es transformado en otro a través del intercambio del grupo alcoxi. Es una reacción de equilibrio que ocurre por simple mezcla de los reactivos, aunque la presencia de un catalizador (típicamente un ácido o una base fuerte) acelera considerablemente el alcance del equilibrio. Para alcanzar una alta producción del éster, el alcohol debe ser usado en exceso.

Aunque la reacción puede ejecutarse entre monoésteres, ha sido utilizada principalmente en poliésteres de triglicéridos de ácidos grasos, específicamente, en el campo de las grasas, donde este proceso ha llegado a tener mayor aplicación, constituyendo la transesterificación de triglicéridos de ácidos grasos una operación muy extendida en dicho sector industrial.

1.3.1.2 Transesterificación de aceites vegetales¹³. En la transesterificación de aceites vegetales, un triglicérido reacciona con un alcohol en la presencia de un ácido o base fuerte produciendo una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos y glicerol como se muestra en la figura 5.

Figura 5. Reacción general de transesterificación



¹⁰Ibid.

¹¹PATEL P., SUTHAR B. Interpenetrating Polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and poly (ethyl methacrylate). Polymer, Feb 1990, Vol 31, No 2, p. 339-343.

¹²PRASHANTHA, K., et. al. Interpenetrating polymer networks base don polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. Polymer, 1999. Vol. 40, 3153-3163.

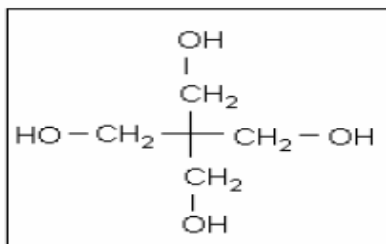
¹³SCHURCHARDI, U., SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils; a review. Journal of the Brazilian Chemical Society Vol. 9 No 1, 1998, p. 199-210.

El proceso total es una secuencia de tres reacciones consecutivas irreversibles en la cual di y monoglicéridos son formados como productos intermedios. La estequiometría de la reacción requiere un mol de triglicérido y tres moles de alcohol, sin embargo un exceso de alcohol es usado para incrementar la producción de ésteres alquílicos y permitir la separación de fases del glicerol formado.

Al contrario de la hidrogenación, la transesterificación mantiene inmodificable la composición de los ácidos grasos y solo altera la distribución de los triglicéridos de ácidos grasos. La estabilidad térmica frente a la oxidación del aceite se mantiene esencialmente inmodificada, pero se cambian características tales como el punto de fusión, la cristalización y el comportamiento de recristalización.

El aceite de higuera puede ser modificado con sustancias que presenten grupos hidroxilo en su estructura mediante una reacción de transesterificación con pentaeritritol (ver figura 6) o glicerina, o por la incorporación de almidón de yuca.

Figura 6. Estructura del pentaeritritol¹⁴



1.4 ISOCIANATOS^{15, 16}

Son compuestos que se obtienen industrialmente a través de la fosgenación (reacción con grupo fosgeno: COCl₂) de aminas primarias. Su grupo funcional es (-N=C=O), el cual es de elevada reactividad dado el gran contenido de insaturaciones. Estos compuestos poseen en su estructura uno o dos grupos funcionales; reaccionan con aminas, amidas y ácidos carboxílicos para formar urea y con ésteres, éteres y alcoholes para formar uretanos⁽¹⁹⁾. Los isocianatos más utilizados en la industria son los diisocianatos, de los cuales los más comunes son TDI, MDI, HDI, NDI e IPDI.

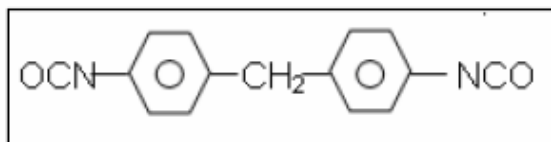
¹⁴DUARTE, D. VALDIVIESO, M. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de Higuera modificada. Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

¹⁵Ibid.

¹⁶ESCALANTE, S. SOCARRAS, J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificada con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

El Metilén Difenil Diisocianato (MDI) es un sólido blanco o ligeramente amarillento a temperatura ambiente y funde a temperaturas entre 40 y 45°C. La figura 7 presenta la estructura del MDI.

Figura 7. Estructura del Metilén Difenil Diisocianato¹⁷

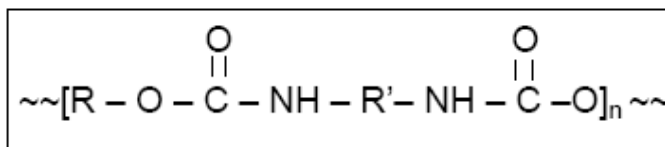


1.5 POLIURETANOS¹⁸

1.5.1 Generalidades. El nombre poliuretano se deriva del uso de la palabra *uretano*, usada genéricamente para describir los ésteres del ácido carbámico (H₂N-COOH).

El método comercial más común para formar poliuretanos es la reacción de compuestos hidroxil di o polifuncionales, como los poliésteres o poliéteres con terminación hidroxil, con isocianatos di o polifuncionales. La estructura general de un poliuretano derivado de un compuesto dihidroxil (HO-R-OH) y un diisocianato (OCN-R'-NCO) se presenta en la figura 8.

Figura 8. Estructura general de los poliuretanos



Dependiendo del tipo de polioliol, isocianato, catalizador, estabilizador y aditivo se pueden obtener un número muy amplio de estructuras y propiedades del material poliuretánico, los cuales han incrementado las aplicaciones y usos en muchas industrias debido a la diversidad de las propiedades físicas obtenidas. Son los polímeros más usados y de mayor crecimiento en el mundo, se usan como materiales que van desde construcción hasta rellenos taxidérmicos. Entre las aplicaciones intermedias se incluyen espumas flexibles para sellantes, cojines y colchones, espumas de recubrimiento en volantes, tablero de instrumentos e interiores para automóviles. Las espumas semirrígidas se usan para paneles industriales, espumas de absorción de energía, y como material termoaislante. Mediante el uso de aditivos y catalizadores los poliuretanos pueden también ser formulados como recubrimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros.

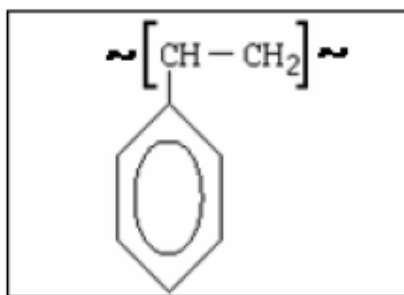
¹⁷DUARTE, D. VALDIVIESO, M. Op. Cit.

¹⁸Ibid.

1.6 POLIESTIRENO^{19, 20}

El poliestireno es una resina termoplástica sintética, de peso molecular variable que depende del grado de polimerización. Es un sólido vítreo por debajo de 100°C; por encima de esta temperatura es procesable y puede dársele múltiples formas. Se obtiene a partir del monómero estireno (ver figura 9). Generalmente el estireno posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica, así como baja densidad.

Figura 9. Estructura del monómero de poliestireno²¹



La polimerización del estireno requiere la presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, que operan rompiéndose para generar un radical libre. Este se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente. Finalmente se termina la cadena por reacciones tales como la unión de dos radicales, las cuales consumen pero no generan radicales.

Entre las propiedades del poliestireno se debe tener en cuenta que, además de los enlaces covalentes que mantienen unidas a las moléculas de los monómeros, suelen producirse otras interacciones intermoleculares e intramoleculares que influyen notablemente en las propiedades físicas del polímero, que son diferentes de las que presentan las moléculas de partida. El poliestireno, en general, posee elasticidad, cierta resistencia al ataque químico, buena resistencia mecánica, térmica y eléctrica y baja densidad.

¹⁹DEVIA, N. et al. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis En Journal of Applied Polymer Science, Vol. 24, 559-582, 1979.

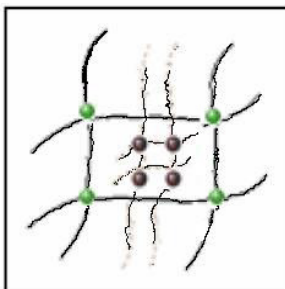
²⁰MARTÍNEZ, M. RAMÍREZ, H. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificada y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

²¹Ibid.

1.7 RED INTERPENETRADA DE POLÍMERO (IPN)^{22,23}

1.7.1 Generalidades.²⁴ Una red interpenetrada de polímero o IPN (*Interpenetrating Polymer Network*) es una combinación de dos o más polímeros que forman una red (figura 10), en la que al menos uno ha sido sintetizado o entrecruzado en la presencia del otro. Esta clase de polímero es de tipo termoestable y no puede fluir sin el rompimiento de sus enlaces químicos.

Figura 10. Red interpenetrada de polímero (IPN)²⁵



1.7.2 Vías de polimerización de IPN²⁶

Vía Secuencial (SEQ). A partir del monómero I y el entrecruzante I, es sintetizada la red polimérica I. Ahora el monómero II y el entrecruzante II hinchan esta red y polimerizan en ella, obteniéndose el IPN. Ver figura 11.

Vía Simultánea (SIN). Los monómeros y/o prepolímeros, más entrecruzantes y activadores de ambas redes son mezclados, seguido por las polimerizaciones simultáneas vía reacciones no interferidas. Ver figura 12.

²²DEVIA, N. et al. op. cit. Vol. 24, 559-582, 1979.

²³SPERLING, L. MISHRA, V. The current status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 7, No4, p. 197-208, 1996.

²⁴DEVIA, N. et al. Op. Cit. 559-582.

²⁵SPERLING, L. MISHRA, V. Op. Cit. p. 197-208.

²⁶Ibid.

Figura 11. Obtención de IPNs vía secuencia (SEQ)²⁷

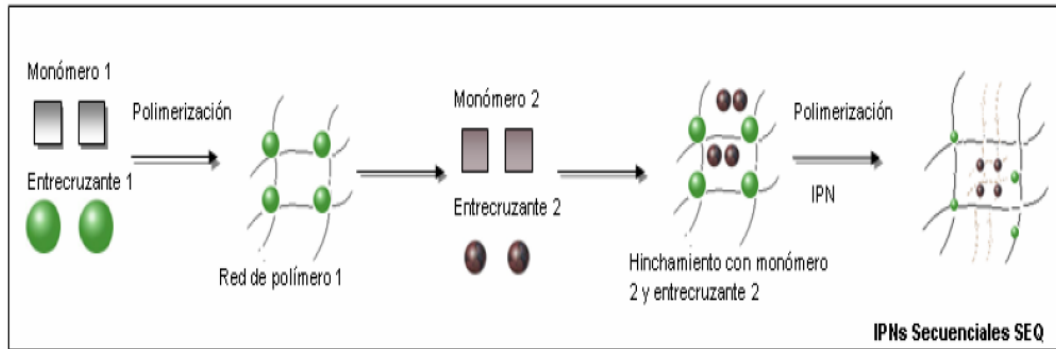
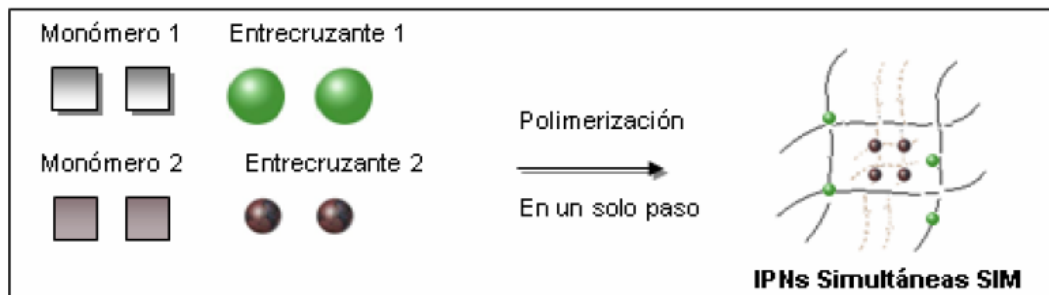


Figura 12. Obtención de IPNs vía simultánea (SIN)²⁸



1. 7.3 Aplicaciones de los IPN's y los SIN.²⁹ Hasta el año de 1979, habían sido publicados aproximadamente 125 artículos y más de 75 patentes relacionadas con los IPN's. En ese momento, existían ya varias aplicaciones notables. Hoy, aproximadamente ese número se produce cada año, y hay varias aplicaciones para IPN's y SIN como las mencionadas a continuación:

²⁷ Ibid.

²⁸ Ibid.

²⁹ Ibid.

Tabla 5. Aplicaciones comerciales de materiales tipo IPN's³⁰

| Nombre comercial | composición | Aplicación |
|------------------|-----------------------------|--|
| Kraton | SEBS- poliéster. | Partes automotrices. |
| Rimplast | Silicona caucho-nylon o PU. | Medicina. |
| ITP | PU – poliéster – estireno. | Láminas para moldeado de componentes. |
| Kelburon | PP – EP o caucho – EP | Partes automotrices. |
| - | Caucho – PP | Plástico duro. |
| TPR | EPDM – PP | Parachoques de automóviles. |
| - | PE – PP | Plásticos de baja temperatura. |
| - | Aniónico- catiónico | Resinas de intercambio iónico. |
| Santopreno | EPDM – PP | Llantas, mangueras, correas y empaquetaduras. |
| Somel | EPDM – PP | Secadores. |
| Telcar | DM – PP o PE | Aislamiento para tuberías, guarniciones, líneas, alambre y cables. |

1.8 BIODEGRADACIÓN

No existe una definición unificada del término biodegradación en el campo de los polímeros. La definición más aceptada hace referencia al ataque de microorganismos a estos materiales; proceso a través del cual se obtiene la desintegración del polímero en pequeños fragmentos debido a la ruptura de enlaces en su cadena principal.

Sin embargo, se deben tener en cuenta varias definiciones publicadas por organizaciones internacionales acerca de cuándo un plástico debe considerarse biodegradable (Tabla 6).

³⁰Ibid.

Tabla 6. Definiciones de Plástico Biodegradable³¹

| | |
|--|--|
| ASTM D20-96 | Un plástico biodegradable es aquel en el cual la biodegradación resulta de la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas. |
| Sociedad Japonesa de Plásticos biodegradables. | Los plásticos biodegradables son aquellos materiales poliméricos que cambian su peso molecular a uno más bajo en presencia de microorganismos naturales. |
| ISO 472 | Un plástico biodegradable es aquel que sufre un cambio químico en su estructura bajo condiciones específicas ambientales, por la acción natural de microorganismos. Como resultado se pierden algunas de las propiedades del material en un tiempo determinado. |
| DIN FNK 103.2 | Un material plástico es llamado biodegradable si todos sus componentes orgánicos experimentan un proceso total de biodegradación. - Biodegradación: Es un proceso causado por actividad biológica que conduce a cambios en la estructura química del material, generando productos metabólicos naturales. |

En este trabajo se adoptó la definición dada por la American Society for Testing and Materials (ASTM). La biodegradación de plásticos generalmente es un proceso complejo. Debido al tamaño molecular de los polímeros y a su falta de solubilidad en agua, los microorganismos no son capaces de transportar el material polimérico a sus células donde la mayoría de procesos bioquímicos tienen lugar, por lo que inicialmente excretan enzimas extracelulares que depolimerizan el material fuera de las células. Como consecuencia, la masa molar del polímero puede ser reducida convirtiendo cadenas poliméricas largas en cadenas cortas (productos intermedios) solubles en agua, que pueden ser transportados a través de los microorganismos y alimentarlos de forma apropiada.

Como resultado, los productos finales de este proceso metabólico son agua, dióxido de carbono, metano (en el caso de biodegradación anaerobia) y materia orgánica. Las enzimas extracelulares actúan sólo en la superficie del polímero. Como consecuencia, la biodegradación de los polímeros es generalmente un proceso de deterioro de la superficie que genera modificaciones físicas como pérdida de brillo y color, formación de grietas, aparición de zonas pegajosas, y endurecimientos.

1.8.1 Factores que influyen en la biodegradación de polímeros.³² De forma general, los factores que influyen en la velocidad de biodegradación son:

- **Condiciones del medio:** Dentro de las más importantes se encuentran:

- *pH*: Cuando se utiliza suelo como medio degradativo, el pH debe estar en un intervalo de 6-8, para garantizar la supervivencia de los microorganismos.

³¹Ibid.

³²Ibid.

- *Composición del suelo:* Nutrientes inorgánicos que contienen N y P utilizados en el suelo, pueden alterar el equilibrio de la población de microorganismos, retardando el proceso de biodegradación.

- *Temperatura y humedad*

- **Características del polímero:** Dentro de las propiedades del polímero que afectan la velocidad de biodegradación se encuentran:

- *Peso molecular.* En los polímeros con altos pesos moleculares, el proceso de biodegradación se lleva a cabo lentamente.

- *Complejidad estructural.* Las diferencias estructurales de los polímeros pueden influenciar directamente en su biodegradación. Entre más cristalina sea la estructura del material, se requerirán numerosas enzimas para su ruptura lo cual hará el proceso de biodegradación más lento. Por el contrario, las regiones amorfas son por preferencia biodegradadas en los polímeros sintéticos.

- *Hidrofilicidad.* Los polímeros sintéticos que son solubles en agua tienden a ser más biodegradables que los insolubles de peso molecular y estructura comparable.

- **Características de los microorganismos:** La velocidad de biodegradación de los polímeros, se ve afectada según la cantidad, actividad, variedad y fuente de donde provienen los microorganismos que se encuentren en el medio degradativo.

En este trabajo, la investigación se ha centrado en la influencia de las características del polímero -en este caso IPNs- en la velocidad de biodegradación, ya que todos los IPNs seleccionados fueron sintetizados a partir de diferentes polioles que condujeron a materiales con diferente estructura química. Los demás factores (condiciones del medio y características de los microorganismos) se mantuvieron constantes en cada montaje realizado.

1.9 ANÁLISIS Y ENSAYOS

La biodegradabilidad de un polímero es determinada principalmente por sus características y cambios físicos y químicos. Los métodos tradicionales más utilizados son:

- **Inspección visual.** Debido a que el proceso de biodegradación en polímeros inicialmente es superficial; es importante observar cambios físicos en el material como pérdida de brillo, color, aparición de grietas e imperfecciones.

- **Estimación cuantitativa de la pérdida de peso del polímero.** Aunque la pérdida de peso del material no indica una biodegradación total, si es evidencia de que se están llevando a cabo las fases iniciales del proceso donde las cadenas poliméricas largas se reducen.

• **Medición de los cambios en las propiedades físicas y químicas del polímero.** Está enfocado en la medición del proceso de biodegradación en sus primeras etapas. Los cambios en las propiedades físicas y químicas son significativos con poca exposición en medios degradativos. Para la evaluación de estos cambios se utilizan los siguientes ensayos:

- *Solubilidad y ataque químico:*³³ La disolución de un polímero es un proceso lento que acontece en dos fases. Primero, las moléculas de disolventes se difunden lentamente dentro del polímero produciendo un gel hinchado. Si las fuerzas intermoleculares polímero-polímero son superadas por la introducción de interacciones polímero-disolvente, puede tener lugar la segunda fase de la disolución, en ella el gel se desintegra gradualmente. Esta fase puede acelerarse por agitación, incluso así, el proceso de disolución puede ser bastante lento (días o semanas) para materiales de muy alto peso molecular. Este ensayo se realiza con el fin de medir el grado de entrecruzamiento del material por su grado de hinchamiento y observar si hubo cambios durante el periodo de exposición en los medios degradativos debidos al proceso de biodegradación.

- *Análisis termogravimétrico (TGA):*³⁴ En este ensayo se utiliza una balanza sensible, que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura. La representación del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina curva de descomposición térmica. Esta técnica sirve para la evaluación de la estabilidad térmica y temperatura final de descomposición, composición e información sobre la distribución de secuencias en los copolímeros y composición de polímeros con relleno, así como muchas otras.

- *Dureza:*³⁵ La dureza es una propiedad compuesta que combina los conceptos de resistencia a la penetración, rayado, daño superficial, etc. En este trabajo se evaluó antes y después del proceso de degradación. La mayoría de los ensayos de dureza para los plásticos se basan en la resistencia a la penetración por un punzón que hace presión sobre el plástico bajo una carga constante.

• **Estimación cuantitativa de los productos de la reacción (Dióxido de Carbono).** Un proceso de biodegradación completo, genera como productos agua y dióxido de carbono. Cuantificar el agua que se produce es de poco interés por las dificultades experimentales que se presentan. Por esta razón la mayoría de técnicas disponibles consisten en la estimación del CO₂ producido durante el proceso. Uno de los métodos estándar más utilizados para este fin fue publicado por ASTM en la norma D-5988.

³³BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Barcelona: Reverté, 1975. P. 129-136.

³⁴Ibid. p. 129-136.

³⁵Ibid. P. 129-136.

1.10 ANTECEDENTES

El Poliestireno es un polímero que se obtiene a partir de un monómero llamado estireno; este material ha tenido un gran desarrollo en los últimos años y ha formado un grupo de plásticos denominados familia de Polímeros de Estireno, en los que se incluyen: Poliestirenos Cristal, Poliestireno Grado Impacto, Poliestireno Expansible y mezclas de poliestireno con otros materiales poliméricos.

Dados todos los usos que se le han dado al poliestireno es posible encontrar este material en casi cualquier cosa, pero el gran inconveniente del mismo es su carácter no degradable convirtiéndose en un plástico muy contaminante, Otake y Kobayashi investigaron la biodegradación de varios polímeros, entre ellos poliestireno, enterrados en suelo a lo largo de 32 años y no encontraron evidencias de degradación en el mismo.³⁶

Se ha encontrado en cambio que el poliuretano, el cual es un material polimérico ampliamente usado en varias industrias, puede ser degradado por microorganismos como los *Aspergillus foetidus*,³⁷ Barratt y Enos determinaron que los hongos son los microorganismos responsables de degradar poliuretanos enterrados en suelo.³⁸ Lorenzo y Sabino encontraron en un estudio de biodegradación en suelo y en medio enzimático de polimezclas de poli(ϵ -CAPROLACTONA) y almidón de maíz que la incorporación de almidón a la matriz de policaprolactona aumentaba la pérdida de peso en función del tiempo de degradación.³⁹ Boo Young Shin y colaboradores⁴⁰ estudiaron el proceso de biodegradación de mezclas de almidón termoplástico y policaprolactona en suelo compostado, obteniendo una pérdida de propiedades mecánicas en un mes, y un aumento en la biodegradabilidad al aumentar el porcentaje de almidón termoplástico en las mezclas.

³⁶YOSHITO, O., et. al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 56 No 13, p. 1789-1796, 1995.

³⁷UPRETI, M. C., SRIVASTAVA, R. B. A potential aspergillus species for biodegradation of polymeric materials. *Current Science*, Vol. 84 No 11, p 1399-1402. 2003.

³⁸BARRATT, S.R., ENNOS, A., GREENHALGH, M. Fungi are the predominant micro-organisms responsible for degradation of soil-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. *Journal of Applied Microbiology*, Vol 95, p. 78-85. 2003.

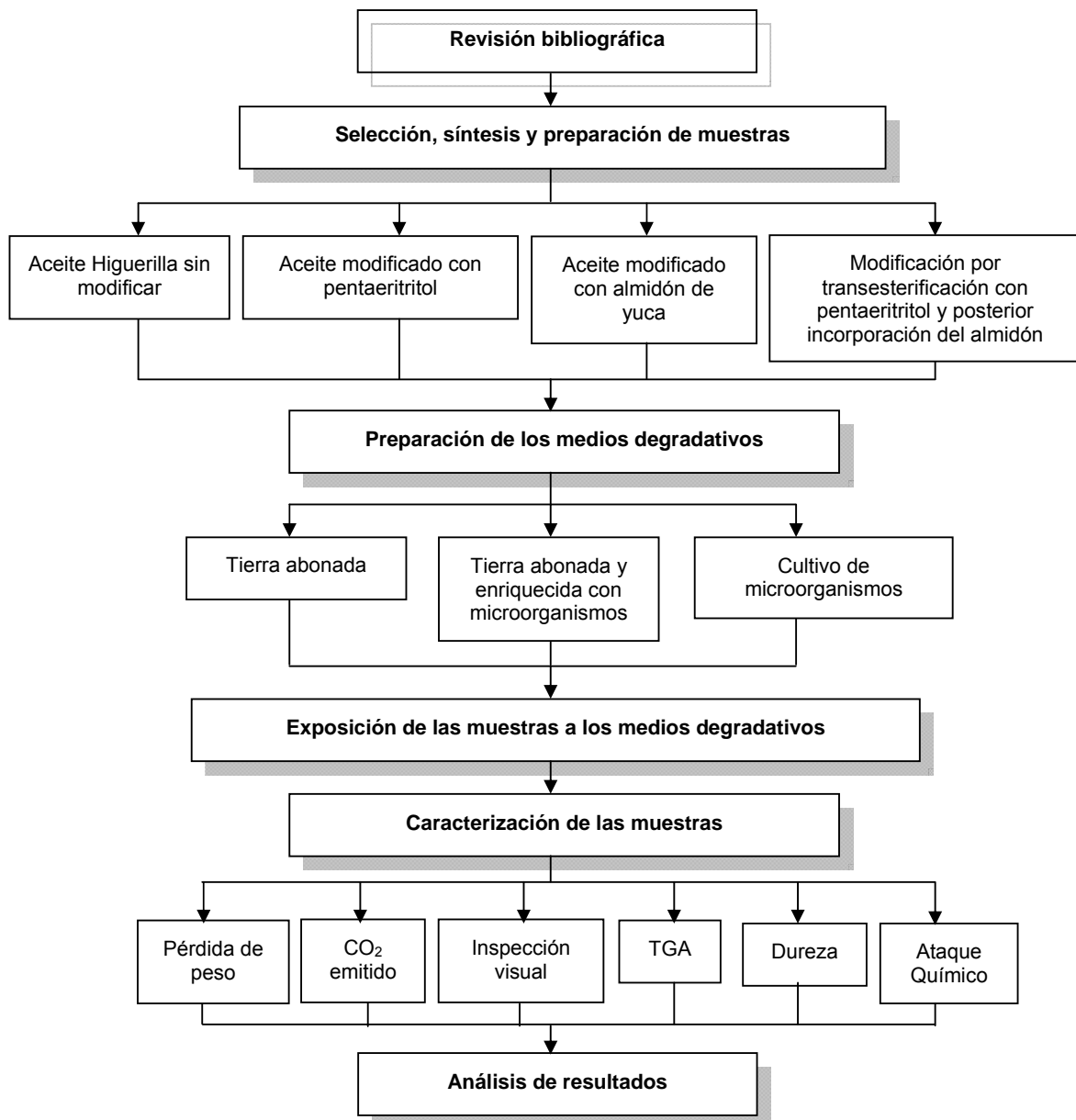
³⁹LORENZO, A.T., SABINO, M.A., MULLER, A.J. Estudio de la biodegradación de una polimezcla de poli(ϵ -Caprolactona) y almidón de maíz (Pcl/Alm) y su compatibilización con almidón plastificado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. Vol. 23 No 2, p 25-35. 2003.

⁴⁰SHIN, B. BALAKRISHNAN, S. NARAYAN, R. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer Engineering and Science*, 44(8), p. 1429-1438, 2004.

2. DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Figura 13. Diagrama de la metodología experimental



2.2 SELECCIÓN DE MUESTRAS

Los IPN's provienen de rutas de modificación del aceite que están mencionadas en la tabla 7., se seleccionaron las siguientes muestras:

Tabla 7. Descripción de las muestras seleccionadas

| | Nº | DESCRIPCION |
|--------|----|--|
| Ruta 1 | 1 | IPN Aceite de higuera sin modificar, NCO/OH=1, PU/PS=80/20 |
| Ruta 2 | 2 | IPN Aceite modificado con Pentaeritritol, NCO/OH=1, PU/PS=90/10 |
| | 3 | IPN Aceite modificado con Pentaeritritol, NCO/OH=1, PU/PS=80/20 |
| Ruta 3 | 4 | IPN Aceite modificado con Pentaeritritol, NCO/OH=1, PU/PS=70/30 |
| | 5 | IPN Aceite modificado con Almidón, 1%, NCO/OH=1, PU/PS=90/10 |
| | 6 | IPN Aceite modificado con Almidón, 5%, NCO/OH=1, PU/PS=90/10 |
| | 7 | IPN Aceite modificado con Almidón, 7%, NCO/OH=1, PU/PS=90/10 |
| | 8 | IPN Aceite modificado con Almidón, 7%, NCO/OH=1, PU/PS=80/20 |
| | 9 | IPN Aceite modificado con Almidón, 7%, NCO/OH=1, PU/PS=70/30 |
| | 10 | IPN Aceite modificado con Almidón, 7%, NCO/OH=1, PU/PS=60/40 |
| Ruta 4 | 11 | IPN Aceite modificado con pentaeritritol y almidón 5%, NCO/OH=1, PU/PS= 70/30 |
| | 12 | IPN Aceite modificado con pentaeritritol y almidón 5%, NCO/OH=1, PU/PS= 80/20 |
| | 13 | IPN Aceite modificado con pentaeritritol y almidón 5%, NCO/OH=0.85, PU/PS= 70/30 |

2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

2.3.1 Síntesis de los IPNS

2.3.1.1 Aceite de Higuera sin modificar y estireno. Inicialmente el aceite de higuera fue sometido a calentamiento al vacío para evaporar las trazas de agua presentes. La síntesis se llevó a cabo en reactores de 250 ml, donde inicialmente se adicionó el estireno, el DVB, el peróxido de benzoilo y la anilina, agitando vigorosamente para disolver el peróxido y lograr, hasta este punto, una mezcla homogénea. Posteriormente, se adicionó el aceite, el MDI ya fundido y el catalizador; obteniendo aproximadamente 60 g de mezcla reaccionante. La reacción se llevó a cabo a 50°C hasta alcanzar el punto de gelificación, momento en el cual la mezcla se vertió en un molde rectangular de 24x24 cm x 3 mm de espesor.

2.3.1.2 Modificación del aceite con pentaeritritol y almidón de yuca. La modificación del aceite se llevó a cabo por dos vías: reacción de transesterificación e incorporación de almidón de yuca. Los productos de la reacción de transesterificación entre el aceite de higuera y el pentaeritritol fueron llamados “Poliolos” y los productos de la incorporación del almidón al aceite de higuera “Suspensiones”.

La preparación de los poliolos se basó en el trabajo titulado OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO⁴¹ realizado dentro del grupo de investigación en polímeros de la UIS.

La reacción entre el aceite y el pentaeritritol se llevó a cabo en un balón de cuatro bocas, en las cuales se ubicó: termómetro, agitador mecánico de vidrio, condensador de reflujo total para evitar el escape de los reactivos y los productos de reacción al ambiente y capilares para entrada y salida de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte.

El proceso de reacción se inicia con el calentamiento del aceite sin utilizar el condensador hasta 140°C con el fin de liberar la humedad del mismo. En este punto se agrega el pentaeritritol y el catalizador (PbO 0.05%), se pone en marcha el condensador y se lleva hasta una temperatura de 210°C la cual se mantiene por 2 h.

Las modificaciones del aceite de higuera con almidón de yuca se llevaron a cabo en un balón de tres bocas, en el que se omitió el condensador de reflujo total. El aceite y el almidón se mezclaron y se sometieron a agitación y calentamiento continuo hasta alcanzar 130°C de temperatura. El sistema se mantuvo en estas condiciones durante 1.5 horas. Las concentraciones escogidas de almidón en las suspensiones preparadas fueron de 1,5 y 7 % peso / volumen, representativas dentro del rango de trabajo del proyecto SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ELASTÓMEROS DE POLIURETANO A PARTIR DE METILEN DIFENIL DIISOCIANATO (MDI) Y ACEITE DE HIGUERILLA MODIFICADO CON ALMIDÓN DE YUCA⁴² realizado anteriormente en el grupo de investigación.

Obtención de los SIN a partir de estireno y aceite de higuera modificado con pentaeritritol.

La manera de preparar los SIN a partir del aceite de higuera modificado fue igual a la descrita para preparar los SIN a partir del aceite de higuera sin modificar. El poliolo a utilizar se sometió a vacío, antes de mezclarlo con los demás reactivos, para eliminar el aire atrapado en él.

⁴¹DUARTE, D. VALDIVIESO, M. Op. Cit.

⁴²ESCALANTE, S., SOCARRAS, J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metilen difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificado con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

Obtención de los SIN a partir de estireno y aceite modificado con almidón de yuca.

Al igual que los SIN obtenidos a partir de estireno y aceite modificado con pentaeritritol, los SIN a partir del aceite modificado con almidón de yuca se elaboraron con la misma técnica anteriormente descrita. Las suspensiones fueron agitadas con el fin de homogeneizar la mezcla ya que el almidón tiende a sedimentarse. Posteriormente se sometieron a vacío para eliminar el aire atrapado, antes de llevarlas a la mezcla final.

2.3.1.3 Incorporación del almidón de yuca al aceite modificado con pentaeritritol. En esta modificación, a los polioles se les incorporó almidón de yuca, obteniéndose poliol-suspensiones (polioles modificados con almidón). Se utilizó un montaje similar al de la etapa anterior. Una vez pesado el poliol, se agregó al balón junto con el almidón. Se agitó manualmente la mezcla con el fin de eliminar grumos de almidón.

Obtención de los SIN a partir de estireno y aceite modificado con pentaeritritol y almidón de yuca

Se agitó el poliol-suspensión para lograr homogeneización y posteriormente se rotoevapora (calentamiento a 70°C y 70 mbar) para eliminar humedad durante 1h, después se fundió el MDI en un vaso de precipitados a una temperatura de 60°C. Éste, que en su estado sólido es blanco, al fundirse se torna transparente, se adicionó el estireno, el DVB (agente entrecruzante), peróxido de benzoilo (iniciador) y dibutilamina (iniciador redox) al reactor, agitando manualmente, posteriormente se adicionó a la mezcla el poliol-suspensión rotoevaporado y seguidamente se adicionó MDI y Dibutil Estaño Dilaureato (catalizador) a la mezcla, la cual es agitada a 400 rpm durante 10 segundos. Se eliminaron las burbujas de la mezcla mediante aplicación de vacío y se llevó a un baño de agua a temperatura ambiente para disminuir la velocidad de reacción de polimerización dado que ésta es exotérmica. Vertiéndose la mezcla al molde una vez alcanzada cierta viscosidad, después se sometió a curado a temperatura ambiente durante 18h, tiempo necesario para la polimerización de la red uretano. Es importante que una vez solidificado el material, éste se debió tapar para evitar la volatilización del estireno y finalmente, se sometió a curado durante 24 o 48 h según lo requerido, a 90°C.

2.4 PREPARACIÓN DE LOS MEDIOS DEGRADATIVOS

Para la realización de las pruebas, se utilizaron los siguientes medios de biodegradación:

- a) *Tierra abonada*: Partes iguales de tierra negra, lombrinaza y capote, las cuales se adquirieron en el almacén La Despensa Agrícola de la ciudad de Bucaramanga.
- b) *Tierra abonada y enriquecida con microorganismos*: La mezcla anterior fue enriquecida con un complejo enzimático comercial denominado "Microorganismos Eficientes EM", distribuido por Farmavícola (Bucaramanga).

La solución fue preparada adicionando 95ml de EM en 200ml de agua destilada, y fue agregada a 500g de tierra abonada; el procedimiento seguido para la preparación de este medio fue el mismo que se utilizó en un estudio⁴³ precedente de biodegradación de poliuretanos buscando con esto poder comparar los resultados obtenidos.

c) *Medio de cultivo:* En el Centro de estudios e investigaciones ambientales CEIAM, se realizó un análisis microbiológico de la mezcla del suelo (Capote, tierra, lombrinaza y EM). A partir de la muestra de suelo se aislaron los microorganismos (hongos, bacterias), el medio utilizado para el crecimiento de los microorganismos fue caldo nutritivo. Este se mantuvo en una incubadora a una temperatura de 37 +/- 2°C.

2.5 EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS MEDIOS DEGRADATIVOS

2.5.1 Tierra abonada. Las muestras fueron enterradas en recipientes plásticos verticalmente a una profundidad de 10 cm y a una distancia entre ellas de 7.5 cm por un tiempo de tres meses. El suelo se mantuvo a temperatura ambiente y húmedo mediante riego y el exceso de agua fue drenado a través de orificios en el fondo del contenedor. Se enterraron tres muestras de cada IPN y fueron retiradas una a una (muestra por mes) por cada mes de exposición.

2.5.2 Tierra abonada y enriquecida con microorganismos. Las muestras se pesaron inicialmente y se enterraron en un recipiente, distribuidas de manera uniforme cubiertas de suelo. El montaje descrito se mantuvo a temperatura ambiente, en un cuarto sin luz, durante el período de estudio. Las muestras fueron evaluadas a los 90 días

2.5.3 Medio de cultivo. Para el montaje del bio-reactor se utilizó un recipiente de vidrio estéril con una capacidad de un litro y un volumen útil de 350 ml, el cual se mantuvo en condiciones aerobias.

Las muestras pesadas con anterioridad, se introdujeron en el bio-reactor y permanecieron en una incubadora a una temperatura de 37°C +/- 2°C, durante un período de estudio de un mes. Al finalizar este tiempo, las trece muestras fueron caracterizadas. (Figura 14).

⁴³SANABRIA, A. URIBE, R. Estudio de la biodegradación en suelo de poliuretanos sintetizados de poliols obtenidos a partir de aceite de higuera y almidón de yuca. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

Figura 14. Montaje de microorganismos con muestras de IPNs



2.6 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

La caracterización de las muestras comprende los siguientes aspectos:

2.6.1 Pérdida de peso. Se pesó inicialmente cada muestra. Una vez retiradas del medio al cumplir el tiempo de estudio, la muestra extraída fue lavada y secada a temperatura ambiente, hasta alcanzar un peso constante, medido en una balanza analítica marca Mettler BB240. Se calculó el porcentaje de pérdida de peso de las muestras en función del tiempo de degradación.

$$\% \text{Pérdida de peso} = \frac{(\text{Peso inicial} - \text{Peso final})}{\text{Peso inicial}} * 100$$

2.6.2 Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación.⁴⁴ Para su determinación se utilizó el siguiente montaje (Figura 15). En el fondo del desecador se colocó aproximadamente 300g de tierra abonada y las muestras. Sobre el plato perforado, se colocó en un vaso de precipitados 20ml de solución KOH 0.5N, y en el otro 50ml de agua destilada. La solución fue titulada con HCl 0.25N cada cuatro días el primer mes y cada semana los meses posteriores. La temperatura, la humedad y pH del suelo fueron monitoreadas durante el tiempo de exposición de las muestras en la tierra.

El dióxido de carbono emitido fue determinado mediante la siguiente ecuación.

$$\text{mg CO}_2 \text{ emitido} = \frac{[HCl] * V_{HCl} * PM_{CO_2}}{2}$$

Donde: [HCl] = Concentración de HCl = 0.25N. PM CO₂ = 44 g/mol.
VHCl = Volumen de HCl utilizado en la titulación.

⁴⁴ASTM D-5988. Estándar test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic material or residual plastic materials after composting, 2004.

Figura 15. Montaje utilizado para la determinación de CO₂



2.6.3 Seguimiento de las propiedades mecánicas, químicas y térmicas.

Con el fin de diferenciar estas propiedades antes y después de la degradación, se utilizan los siguientes ensayos:

- *Dureza Shore A.*⁴⁵ Se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D-785. Se midió utilizando un durómetro, tomando 10 medidas a lo largo de la superficie de la muestra. Reportado como un promedio de las mediciones realizadas.

- *Ataque químico.*⁴⁶ Se realizó según la norma ASTM D543-87. El solvente utilizado para tal fin fue gasolina.

-*Microfotografías ópticas.* La microfotografía de cada muestra degradada se tomó en un microscopio Nikon Labophot – 2, utilizando un objetivo 10x con escala de aumento 1 cm: 10 μm, con el fin de observar cambios en su estructura, color, brillo entre otras.

-Análisis termogravimétrico (TGA). Se realizó en una balanza termogravimétrica marca TA instrument 2050, a una velocidad de 10°C/min y flujo de Nitrógeno de 100ml/min.

⁴⁵Norma ASTM-D785. Standard test method for Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials.

⁴⁶Norma ASTM D-543-87. Testing for resistance of plastics to chemical reagents.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

Para el análisis de los datos obtenidos las muestras fueron clasificadas según la ruta de síntesis y se hace una comparación con los resultados obtenidos con los poliuretanos de un estudio realizado anteriormente.⁴⁷ Las composiciones de cada una de las muestras fueron presentadas en la tabla 7.

Tabla 8. Clasificación de las muestras según la ruta de síntesis

| RUTA | DESCRIPCIÓN | MUESTRAS |
|------|--|-----------------|
| 1 | Aceite de higuera sin modificar y estireno | 1 |
| 2 | Aceite de Higuera modificado con Pentaeritrol y estireno | 2,3,y 4 |
| 3 | Aceite de higuera modificado con almidón de yuca y estireno | 5,6,7,8, 9 y 10 |
| 4 | Aceite de higuera modificado con pentaeritrol y posterior incorporación de almidón de yuca | 11,12 y13 |

3.1 RESULTADOS

Se presentan los resultados del proceso en el siguiente orden: Pérdida de peso, dureza Shore, CO₂ emitido, microfotografías ópticas, ataque químico y análisis termogravimétrico (TGA) de cada muestra según el medio degradativo.

3.1.1 Pérdida de peso

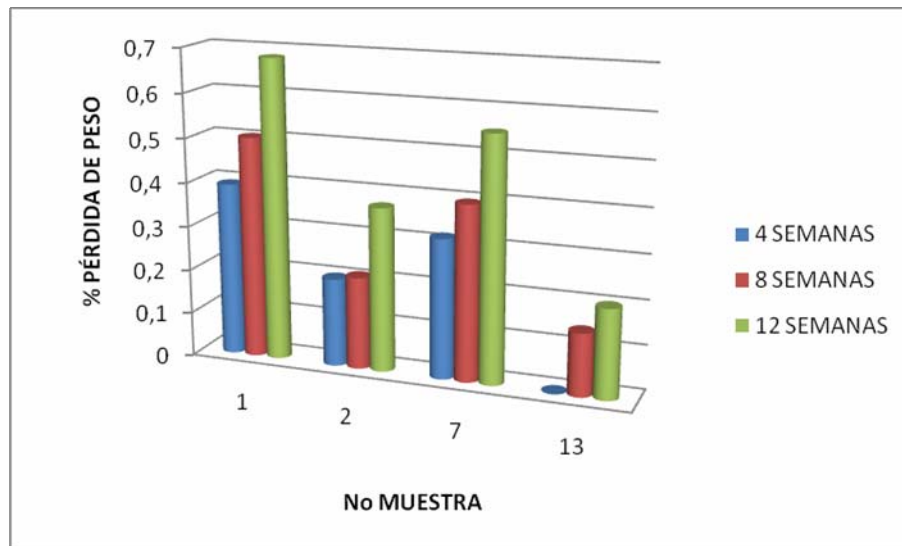
- Tierra abonada: en la tabla 9 se presentan los datos de porcentaje pérdida de peso en función del tiempo de degradación. Los datos resaltados corresponden a los valores de mayor pérdida de peso para cada ruta trabajada (figura 16).

⁴⁷SANABRIA, A. URIBE, R. Estudio de la biodegradación en suelo de poliuretanos sintetizados de poliols obtenidos a partir de aceite de higuera y almidón de yuca. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

Tabla 9. Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada

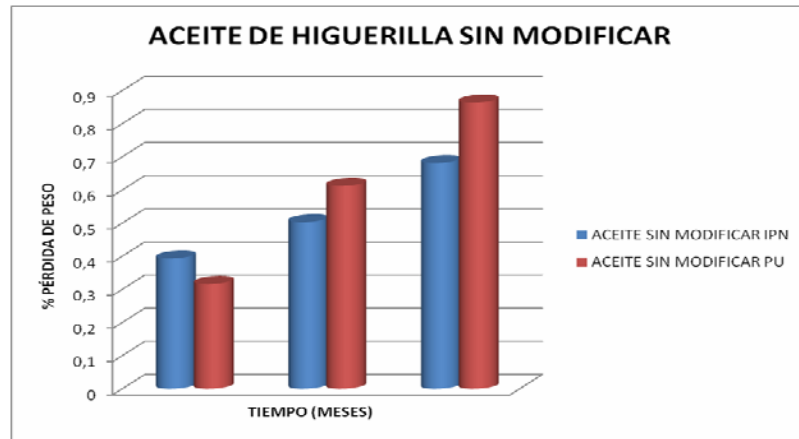
| MUESTRA | % PÉRDIDA DE PESO | | |
|---------|-------------------|-------|-------|
| | TIEMPO SEMANAS | | |
| | 4 | 8 | 12 |
| 1 | 0,393 | 0,503 | 0,681 |
| 2 | 0,2 | 0,209 | 0,371 |
| 3 | 0,167 | 0,214 | 0,344 |
| 4 | 0,13 | 0,319 | 0,319 |
| 5 | 0 | 0,158 | 0,322 |
| 6 | 0,162 | 0,166 | 0,333 |
| 7 | 0,316 | 0,396 | 0,551 |
| 8 | 0,228 | 0,235 | 0,455 |
| 9 | 0,193 | 0,22 | 0,417 |
| 10 | 0,168 | 0,216 | 0,363 |
| 11 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 0 | 0,142 | 0,202 |

Figura 16. Porcentajes de pérdida de peso de cada ruta en función del tiempo de exposición en tierra abonada.



En la figura 17 se presenta una comparación entre los porcentajes de pérdida de peso para IPN y PU sintetizados a partir de aceite de higuera sin modificar. Las gráficas correspondientes al porcentaje de pérdida de peso según las distintas rutas estudiadas para IPN's y sus comparaciones con los PU se muestran el anexo A.

Figura 17. Comparación de porcentaje de pérdida de peso para Poliuretanos e IPNs de la misma ruta en función del tiempo de exposición.



- Tierra enriquecida microorganismos: en la tabla 10 se presentan los datos obtenidos por porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de degradación, observando la misma tendencia de resultados de las muestras expuestas en tierra abonada.

Tabla 10. Porcentaje de pérdida de peso durante 12 semanas de exposición en tierra abonada enriquecida con microorganismos.

| MUESTRAS | % PÉRDIDA DE PESO |
|----------|-------------------|
| | 12 SEMANAS |
| 1 | 0,612 |
| 2 | 0,368 |
| 3 | 0,334 |
| 4 | 0,305 |
| 5 | 0,312 |
| 6 | 0,319 |
| 7 | 0,535 |
| 8 | 0,429 |
| 9 | 0,409 |
| 10 | 0,357 |
| 11 | 0 |
| 12 | 0 |
| 13 | 0,199 |

- Medio de Cultivo: en la tabla 11 se presentan los datos del porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de degradación, se observa la misma tendencia de los resultados de los medios degradativos anteriores, con la excepción que el porcentaje de pérdida de peso es mayor en comparación al tiempo de exposición.

Tabla 11. Porcentaje de pérdida de peso durante un mes de exposición en medio de cultivo

| MUESTRAS | % PÉRDIDA DE PESO 4 SEMANAS |
|----------|-----------------------------|
| 1 | 0,534 |
| 2 | 0,374 |
| 3 | 0,385 |
| 4 | 0,359 |
| 5 | 0,343 |
| 6 | 0,452 |
| 7 | 0,48 |
| 8 | 0,463 |
| 9 | 0,433 |
| 10 | 0,423 |
| 11 | 0 |
| 12 | 0 |
| 13 | 0,285 |

3.1.2 Dureza Shore A. Un cambio en la estructura química conlleva a una modificación de las propiedades mecánicas; en este caso estudiamos el comportamiento de la dureza Shore A en función del tiempo y medio de degradación, las mediciones se realizaron con un durométero, a las muestras se le hicieron 10 mediciones en diferentes partes y se registró el promedio. En la tabla 12 se muestran los valores de dureza Shore A de los IPNs.

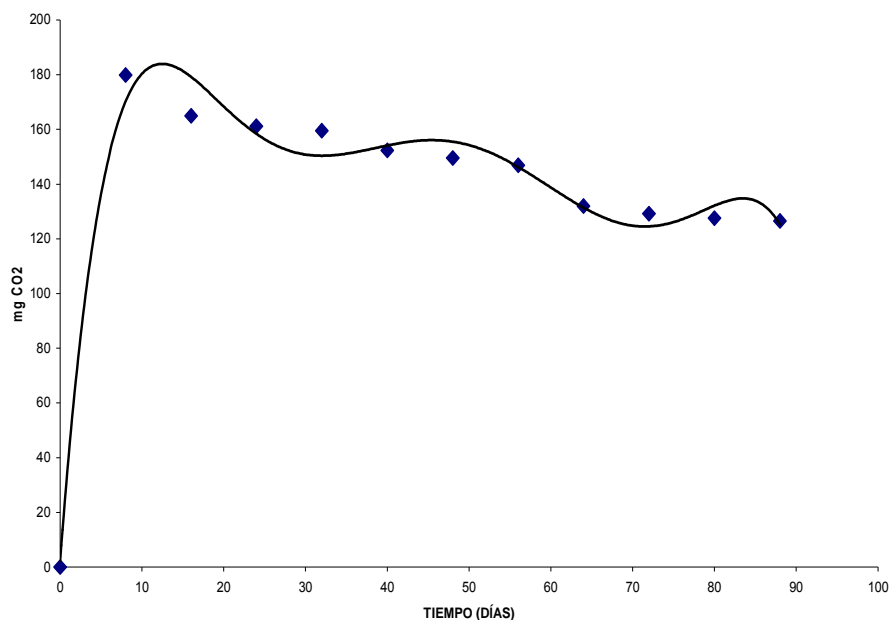
Tabla 12. Comparación de la Dureza Shore A final de las muestras de IPNs expuestas en los diferentes medios degradativos.

| Muestra | Dureza inicial | Tierra abonada (3 meses) | Tierra enriquecida con microorganismos (3 meses) | Medio de cultivo (1 mes) |
|---------|----------------|--------------------------|--|--------------------------|
| 1 | 59 | 56.8 | 53.8 | 52.5 |
| 2 | 78,3 | 74.2 | 71 | 75 |
| 3 | 72 | 71,8 | 70 | 69,9 |
| 4 | 65 | 63,4 | 62,9 | 62 |
| 5 | 63.2 | 62 | 61.4 | 62.3 |
| 6 | 60 | 58.8 | 57.6 | 56.6 |
| 7 | 65,2 | 62.8 | 61.8 | 59.6 |
| 8 | 63.2 | 58.2 | 56.8 | 57.6 |
| 9 | 61.4 | 59.9 | 58.2 | 56.6 |
| 10 | 61.3 | 59.5 | 57.6 | 55.3 |
| 11 | 72.5 | 71.8 | 70.4 | 69.5 |
| 12 | 73.8 | 72.4 | 70.6 | 71.6 |
| 13 | 68.5 | 66.6 | 65.2 | 65.3 |

3.1.3 Dióxido de Carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación. En la figura 18 se observa el comportamiento del CO₂ emitido como producto de la reacción de biodegradación en función del tiempo .

Se observa un aumento de CO₂ en el primer mes, seguido de un descenso del mismo, y con una tendencia a estabilizarse después del segundo mes, este comportamiento se debe a que la mayor cantidad de CO₂ emitido se produce en las primeras etapas del proceso de biodegradación aerobia. (Ver anexo B)

Figura 18. Porcentaje de Dióxido de Carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación. Norma ASTM D-5988



3.1.4 Ataque químico. Un mayor grado de hinchamiento del material indica que la red de IPN es menos entrecruzada. Presentándose un menor grado de entrecruzamiento con el transcurso de un mayor tiempo de degradación. El solvente seleccionado para esta prueba fue gasolina.

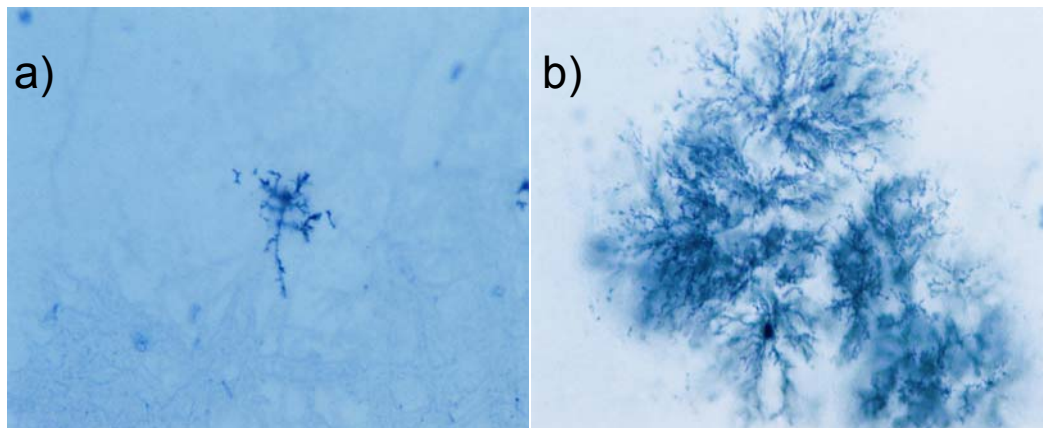
En la tabla 13 se presentan los datos de hinchamiento de las muestras en dos de los medios degradativos.

Tabla 13. Porcentaje de hinchamiento de las muestras en medio de cultivo y tierra abonada

| MUESTRA | % DE HINCHAMIENTO | |
|---------|------------------------------|-------------------------------|
| | TIERRA ABONADA 12 SEMANAS | MEDIO DE CULTIVO 4 SEMANAS |
| 1 | 26,988 | 29,019 |
| 2 | 20,677 | 21,765 |
| 3 | 17,383 | 19,980 |
| 4 | 15,288 | 16,987 |
| 5 | 7,213 | 7,656 |
| 6 | 6,054 | 7,111 |
| 7 | 11,142 | 12,066 |
| 8 | 15,134 | 17,005 |
| 9 | 19,342 | 20,317 |
| 10 | 26,958 | 28,509 |
| 11 | 21,496 | 23,570 |
| 12 | 21,738 | 22,163 |
| 13 | 23,680 | 25,462 |

3.1.5 Microfotografías ópticas. El proceso degradativo hace evidentes ciertos cambios sobre la superficie del polímero como pueden ser la pérdida de brillo, color y la aparición de distintas imperfecciones. En la figura 19 y en el anexo D se muestran las microfotografías tomadas a las muestras durante el tiempo de estudio de degradación de los IPN. Las microfotografías fueron tomadas con un microscopio óptico de luz transmitida con la utilización de un objetivo 10x, escala de 1 cm:10 μ m.

Figura 19. Microfotografías Ópticas de IPN de aceite de higuera sin modificar. a) Un mes de degradación, b) Dos meses de degradación



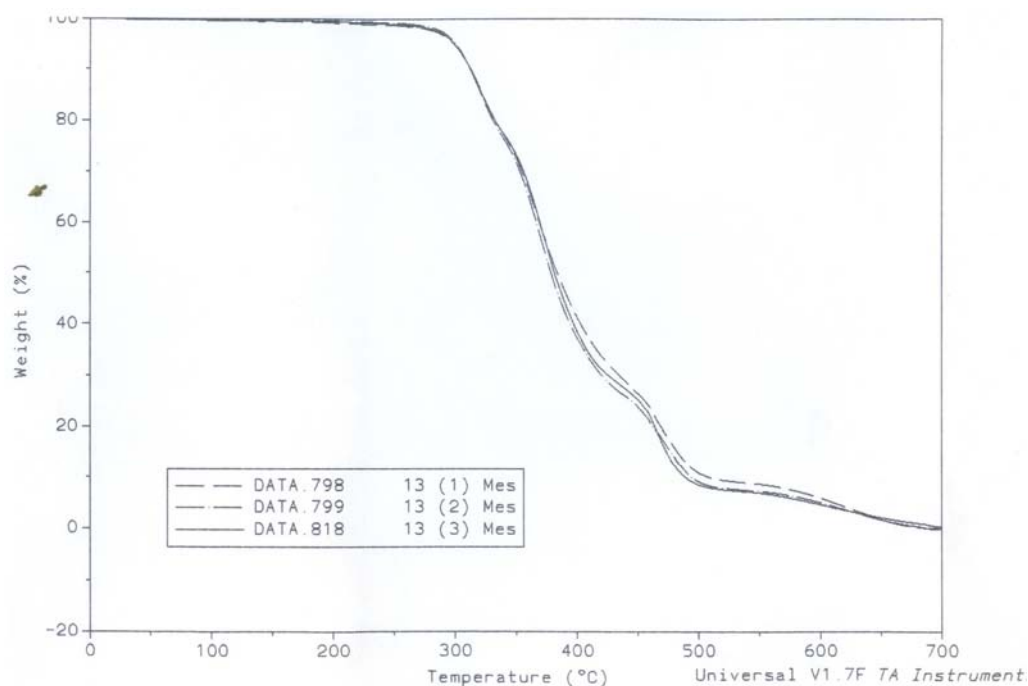
3.1.6 Análisis Termogravimétrico (TGA). Esta prueba ayuda a evidenciar el cambio en la estructura química del IPN por efecto de la biodegradación.

Las muestras en un intervalo de pérdida de peso de 15-25% para rango de temperatura de 270-320 °C; en este intervalo corresponde a la primera etapa del proceso de degradación térmica, hay disminución de peso debido a la pérdida de humedad, hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera sin modificar y modificado, partículas de almidón y oligómeros. La pérdida de peso en la segunda etapa, que se encuentra en el rango de temperatura de 335-410°C con un intervalo de pérdida de peso de 50-63%, se atribuye a la degradación del poliestireno lineal y/o a los pseudo IPN's.

Las mayores pérdidas de peso de los IPN's ocurren en la tercera y última etapa, que se encuentra en el rango de temperatura de 460-600°C y corresponde a un intervalo de pérdida de peso de 80-90% en el que se da la completa descomposición de los IPN's reticulados.

El análisis permitió observar que los IPN presentaban un comportamiento similar durante su proceso de degradación, como se puede ver en las gráficas del Anexo E. Los resultados indican que la velocidad de pérdida de peso en la tercera zona disminuye, mientras que la velocidad en la primera y segunda aumentan, a medida que estas son degradadas en función del tiempo.

Figura 20. TGA comparativo mes a mes de muestra de IPN a partir de aceite de higuera sin modificar



3.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En los datos obtenidos para la pérdida de peso se observó que en los diferentes medios degradativos en estudio, la muestra de IPN perteneciente a la Ruta 1 (aceite de Higuera sin modificar), fue la que presentó un porcentaje mayor de pérdida de peso; este resultado se puede explicar debido a que el ataque de los microorganismos es más eficiente en este material dado que el entrecruzamiento del mismo es menor. Siguiendo el orden de mayores pérdidas de peso nos encontramos con las muestras de la ruta 3, (aceite de higuera modificado con almidón) donde se destacó la muestra 7; es natural encontrar este resultado, basándose en el hecho que la muestra 7 contiene el mayor porcentaje de almidón y composición de poliuretano respecto a las demás de la misma ruta. Las muestras de la Ruta 2 (IPN a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol) por su parte, mostraron una pérdida de peso menor que las dos anteriores (Ruta 1 y Ruta 3), aquí cabe señalar que la modificación hecha al aceite de higuera con pentaeritritol añade funcionalidad al poliol (aumenta el índice de OH) y los IPN obtenidos así poseen una estructura con densidad de entrecruzamiento mayor. Por último la Ruta 4 tuvo resultados casi nulos en cuanto a pérdida de peso; de acuerdo con la doble modificación hecha al aceite de higuera para la síntesis de éstos IPN's, su estructura es mucho más compleja y por lo tanto dificulta la acción de los microorganismos sobre la misma. Para precisar estos resultados podemos decir que la acción de los microorganismos es más difícil en las muestras

donde el incremento de funcionalidad es mayor por lo que provee un aumento de la densidad de entrecruzamiento del IPN obtenido, este comportamiento se debe tal vez a un efecto sinérgico entre los grupos polares del almidón y la matriz de poliuretano.

Resaltamos en este punto que este comportamiento se mantuvo para los diferentes medios degradativos estudiados, pero para el caso específico del medio de cultivo, los resultados fueron muy cercanos a los obtenidos en tierra abonada y en tierra abonada enriquecida con microorganismos pese a que el tiempo de exposición de las muestras a este fue una tercera parte del tiempo empleado en los otros medios.

Al comparar los resultados de pérdida de peso de las muestras de IPNs con las de muestras de poliuretanos sintetizadas a partir de aceite de higuera, nos da como resultado que éstos últimos sufren un mayor grado de biodegradación por acción de microorganismos para los mismos medios como consecuencia que su estructura es más sencilla comparada con la red de IPN.

Contrario a lo encontrado en el estudio de biodegradación de PU, para el caso de IPN se apreció que el aumento en el porcentaje de almidón conlleva a su vez un aumento en la pérdida de peso al final del proceso degradativo.

Paralelamente a la pérdida de peso, las muestras de IPN evidenciaron un cambio en sus propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas. La Dureza Shore A de las muestras mostró una disminución de valor respecto al comienzo del tiempo de degradación, consecuente con la pérdida de peso la muestra de la Ruta 1 presenta una disminución significativa de Dureza. Las pruebas de TGA que se realizaron para IPN's con diferente tiempo de degradación, muestran la tendencia a obtener una pequeña disminución en las temperaturas necesarias para alcanzar un determinado porcentaje de descomposición. A simple vista las diferentes muestras presentan manchas sobre su superficie, y por ende se ven opacas; por su parte las microfotografías (Anexo D) hacen innegable un cambio en la morfología del material ya que en las mismas se puede observar la aparición de imperfecciones y grietas en las muestras.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con las rutas de síntesis de los diferentes IPN's, se encontró que de éstos el más sensible a la acción de los medios degradativos fue el obtenido a partir de Aceite de Higuierilla sin modificar, esto concuerda con el hecho de que la estructura del mismo respecto a las demás muestras sea la más sencilla teniendo en cuenta que el índice hidroxilo es menor para el Aceite de Higuierilla puro que estando ya modificado con Pentaeritritol o almidón de yuca. La variación del carácter biodegradable de las muestras de IPN's obedece al siguiente orden (más biodegradable a menos biodegradable):

Ruta 1 (IPN a partir de Aceite de Higuierilla sin modificar y estireno).

Ruta 3 (IPN a partir de Aceite de Higuierilla modificado con almidón de yuca y Estireno)

Ruta 2 (IPN a partir de Aceite de Higuierilla modificado con pentaeritritol y Estireno)

Ruta 4 (IPN a partir de Aceite de Higuierilla modificado con pentaeritritol e incorporación de almidón y Estireno)

En los IPN's que utilizan suspensión de almidón en aceite (Ruta 3) y una misma relación PU/PS, se observó mayor degradación a medida que se aumenta el porcentaje de almidón. La degradación se reduce cuando se mantiene fijo el porcentaje de almidón y se disminuye la relación PU/PS, debido que se incrementa la fase de poliestireno cuyo carácter es no biodegradable.

Con base en los resultados del trabajo de biodegradación de PU⁽²⁶⁾ y en los nuestros, se puede concluir que el medio en el cual la degradación es más rápida es en el medio de cultivo, debido a la acción directa de los microorganismos y a su alta concentración; adicional a esto podemos decir que los PU son más fácilmente degradables que los IPN de rutas similares, en cierto sentido esto se esperaba dada la mayor complejidad estructural de los IPN.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un estudio centrado en el proceso de biodegradación en el medio de cultivo con un posible aislamiento de cada tipo de microorganismos y la utilización de otros microorganismos diferentes a los EM para de esta forma determinar cual de ellos degrada los materiales poliméricos con mayor facilidad.

La utilización del microscopio de fuerza atómica sería muy conveniente dada su capacidad de mostrar detalles que con el microscopio de luz transmitida no es posible observar.

BIBLIOGRAFIA

ACHAYA K.T. Chemical derivatives of castor oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, Nov 1971.

ASTM D-5988. Estándar test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic material or residual plastic materials after composting (2004).

BADILLO, L. RIOS, J. Estudios técnico para la producción y aplicaciones de copolímeros vinílicos de almidón. Bucaramanga, 1987, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, escuela de Ingeniería Química.

BARRATT, S.R., ENNOS, A., GREENHALGH, M. Fungi are the predominant micro-organisms responsible for degradation of soil-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. Journal of Applied Microbiology, 2003.

BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Barcelona: Reverté, 1975.

DEVIA, N. et al. Simultaneous interpenetrating networks based on castor oil elastomers and polystyrene. V. Behavioral trends and analysis En Journal of Applied Polymer Science, 1979.

DUARTE, D. VALDIVIESO, M. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de Higuera modificado. Bucaramanga, 2004, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

ESCALANTE, S., SOCARRAS, J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de metileno difenil diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificado con almidón de yuca. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

Handbook of polymer degradation. Second edition. USA: Halim Hamid. Marcel Dekker, 2000.

LORENZO, A.T., SABINO, M.A., MULLER, A.J. Estudio de la biodegradación de una polimezcla de poli(E-Caprolactona) y almidón de maíz (Pcl/Alm) y su compatibilización con almidón plastificado. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2003.

MARTÍNEZ, M. RAMÍREZ, H. Síntesis y caracterización de redes interpenetradas de polímero simultáneamente formadas (SIN) a partir de aceite de higuera modificado y estireno. Bucaramanga, 2005, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

NGOC BUU, TRAN, Jean Vialle, QUANG, Tho Pham. Castor oil – based polyurethanes: 1. Structural characterization of castor oil – nature of intact glycerides and distribution of hydroxyl groups. *Polymer*, 1997.

Norma ASTM D-543-87. Testing for resistance of plastics to chemical reagents.

Norma ASTM-D785. Standard test method for Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials.

PATEL P., SUTHAR, B. Interpenetrating Polymer Networks from castor Oil-based polyurethane and poly (ethyl methacrylate). *Polymer*, Feb 1990.

PRASHANTHA, K., et al. Interpenetrating polymer networks base don polyol modified castor oil polyurethane and poly (2-hydroxyethylmethacrylate) Synthesis, chemical, mechanical and thermal properties. *Polymer*, 1999.

SANABRIA, A. URIBE, R. Estudio de la biodegradación en suelo de poliuretanos sintetizados de polioles obtenidos a partir de aceite de higuera y almidón de yuca. Bucaramanga, 2006, Trabajo de Grado, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Química.

SAUNDERS, J. FRISCH, K. Polyurethanes Chemistry and Technology Part I, Chemistry, in *High Polymers*, Wiley Interscience. 1976.

SAUNDERS, J.H. The relations between polymer structure and properties in urethanes. *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. New York, Interscience 1964.

SCHURCHARDI U., SERCHELI, R. Transesterification of vegetable oils; a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998.

SHIN, B. BALAKRISHNAN, S. NARAYAN, R. Rheological, mechanical and biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. *Polymer Engineering and Science*, 2004.

SPERLING, L. H., et. al. Novel Plastics and Elastomers from Castor Oil Based IPN's: A Review of an International Program. *Polymer Alloys*, D. Klempner and K.C. Frisch, eds., Plenum Press, New York, 1977.

SPERLING, L. MISHRA, V. The current status of Interpenetrating Polymer Networks. *Polymers for Advanced Technologies*, 1996.

UPRETI, M. C., SRIVASTAVA, R. B. A potential aspergillus species for biodegradation of polymeric materials. *Current Science*, 2003.

WILEY, John. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 1964.

YOSHITO, O., et. al. Biodegradation of low-density polyethylene, polystyrene, polyvinyl chloride, and urea formaldehyde resin buried under soil for over 32 years. *Journal of Applied Polymer Science*.

ANEXO A. GRAFICAS DE PORCENTAJE DE PÉRDIDA PESO PARA IPN Y COMPARATIVAS CON PU

Figura A 1. Porcentaje de pérdida de peso de todas las muestras en tierra abonada.

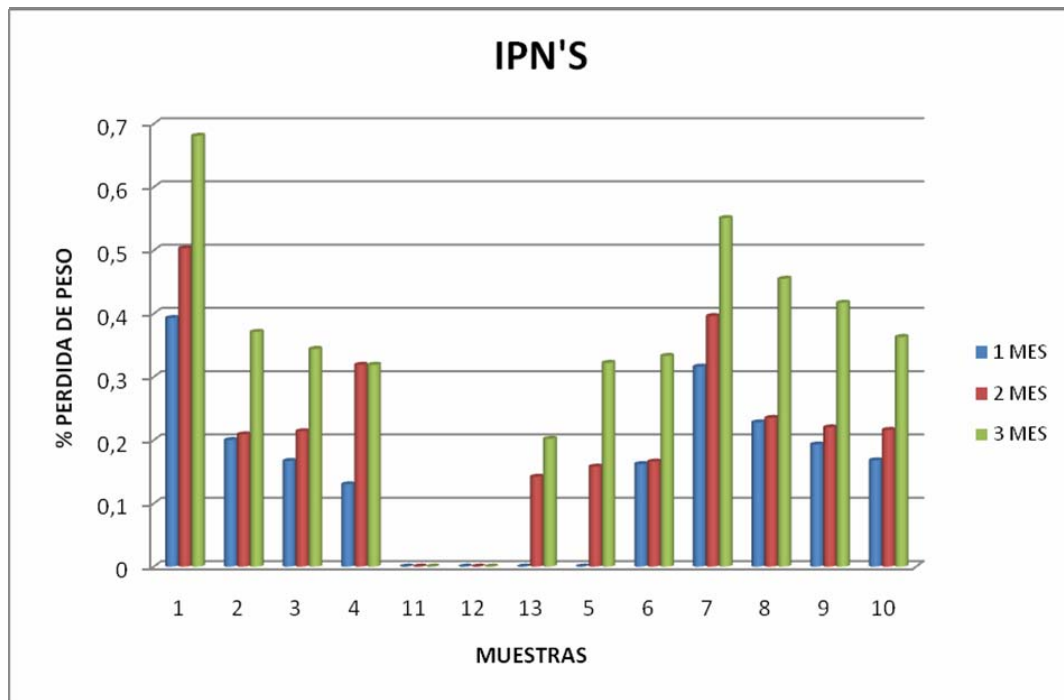


Figura A 2. Comparación de porcentaje de pérdida de peso de IPN (PU/PS=80/20, NCO/OH=1) y PU (NCO/OH=1) a partir de aceite de higuierilla sin modificar en tierra abonada durante 3 meses.

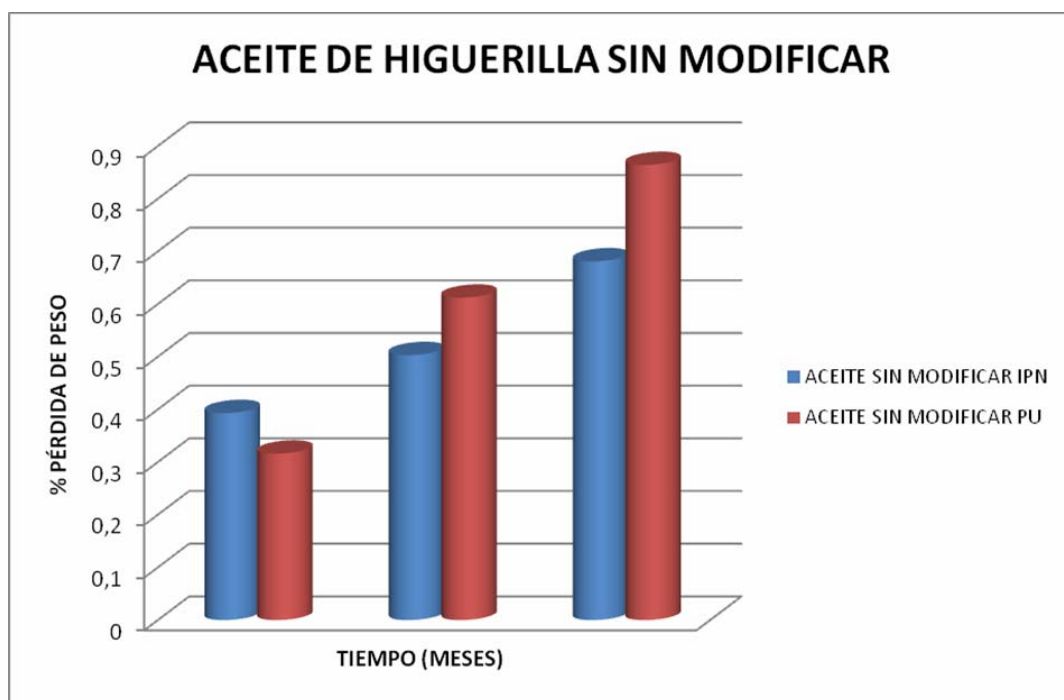


Figura A 3. Comparación porcentaje de pérdida de peso para IPN (PU/PS=90/10, NCO/OH=1) y PU (NCO/OH=1) en tierra abonada.

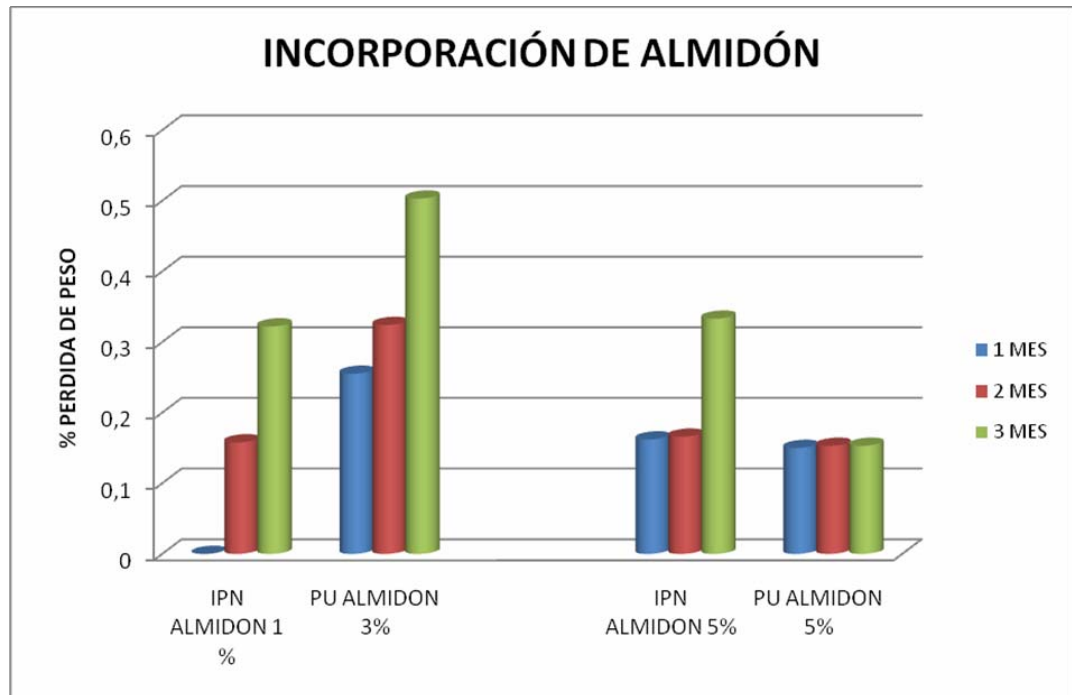


Figura A 4. Comparación porcentaje de pérdida de peso IPN's con 7% de almidón variando la relación PU/PS (P0=90/10, P1=80/20, P2=70/30, P3=60/40, NCO/OH=1) y PU con 9% de almidón (NCO/OH=1), en tierra abonada durante tres meses.

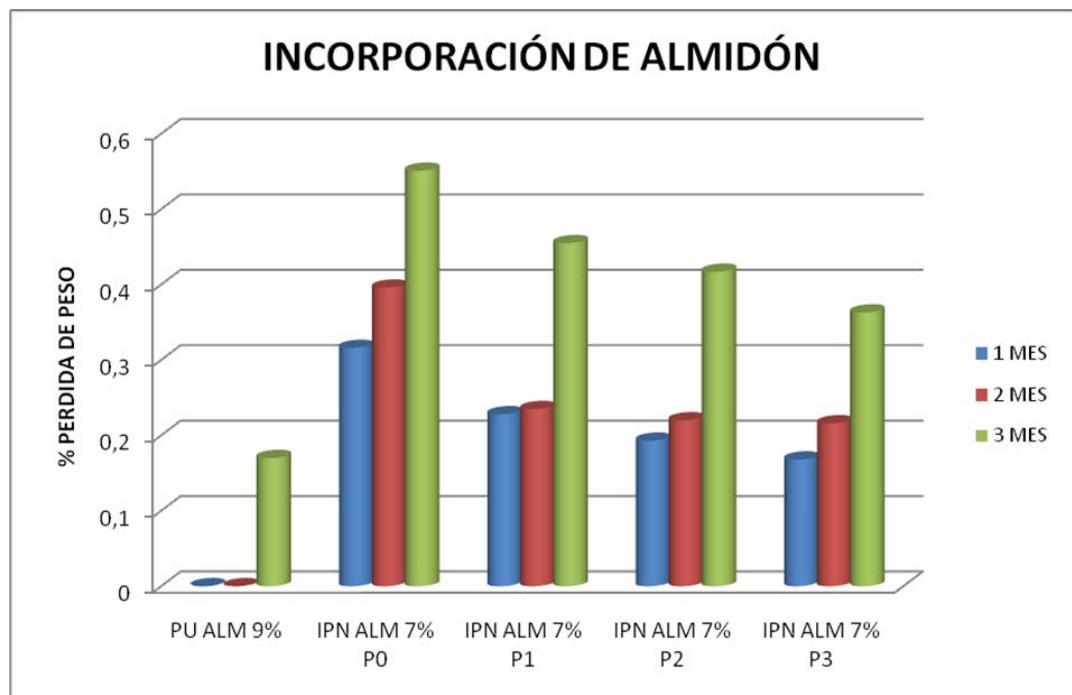


Figura A 5. Porcentaje de pérdida de peso de PU e IPN sintetizados a partir de aceite de higuerilla modificado con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón. PU NCO/OH=0,9, IPN NCO/OH=1.

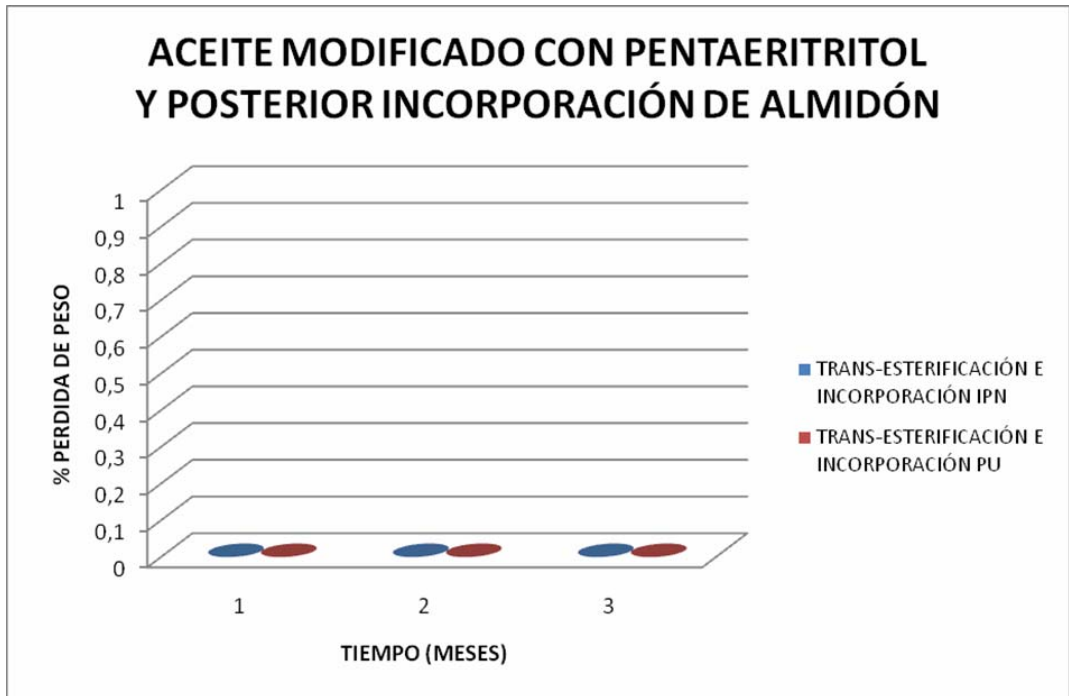


Figura A 6. Porcentaje de pérdida de peso de PU e IPN sintetizados a partir de aceite de higuerilla modificado con pentaeritritol y posterior incorporación de almidón. PU NCO/OH=0,7 y 0,8, IPN NCO/OH=0,85.

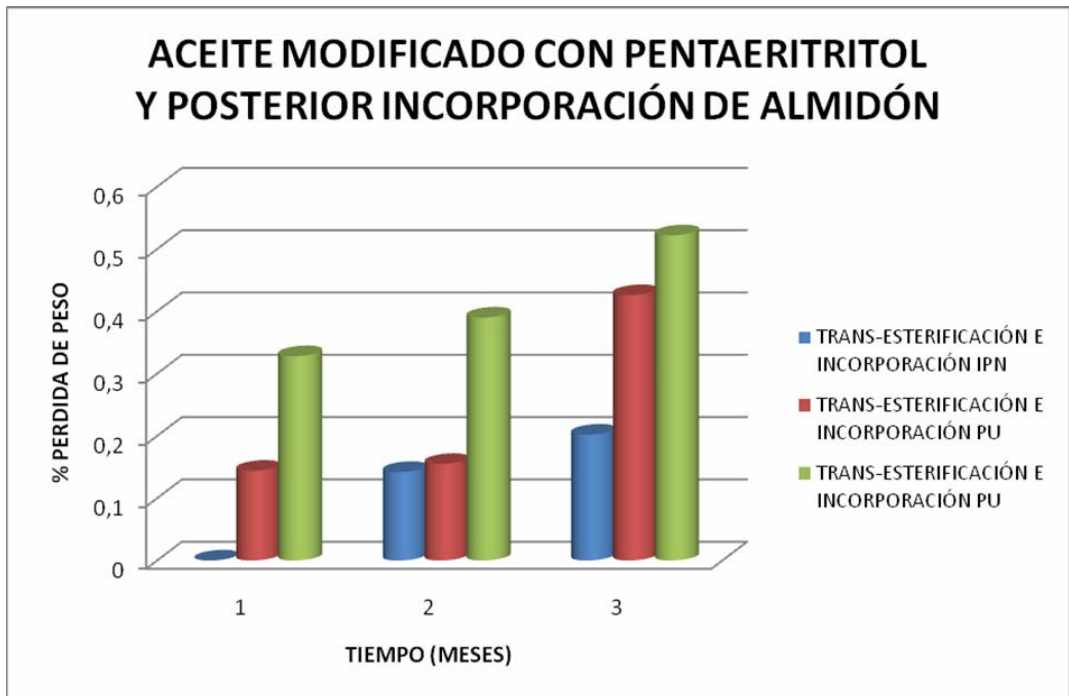


Figura A 7. Comparación porcentaje de pérdida de peso IPN's a partir de aceite de higuera modificado con pentaeritritol variando la relación PU/PS (P0=90/10, P1=80/20, P2=70/30, NCO/OH=1) y PU(NCO/OH=0,7), en tierra abonada durante tres meses.

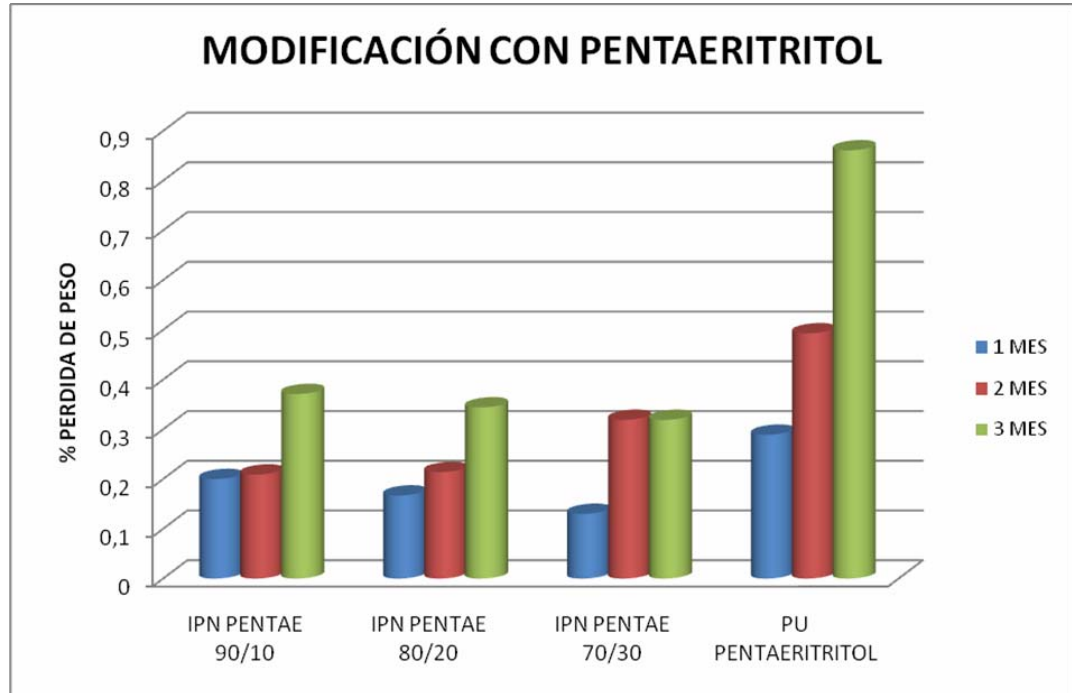


Figura A 8. Comparación de porcentaje de pérdida de peso de IPN (PU/PS=80/20, NCO/OH=1) y PU (NCO/OH=1) a partir de aceite de higuera sin modificar en medio de cultivo.

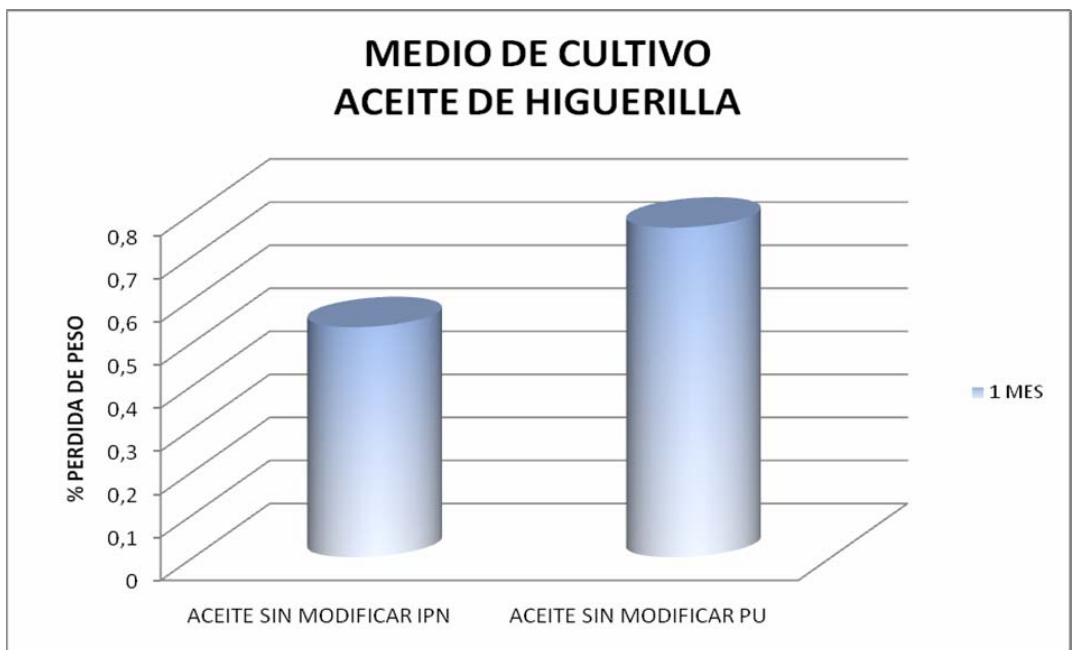


Figura A 9. Comparación porcentaje de pérdida de peso para IPN (PU/PS=90/10, NCO/OH=1) y PU (NCO/OH=1) en medio de cultivo.

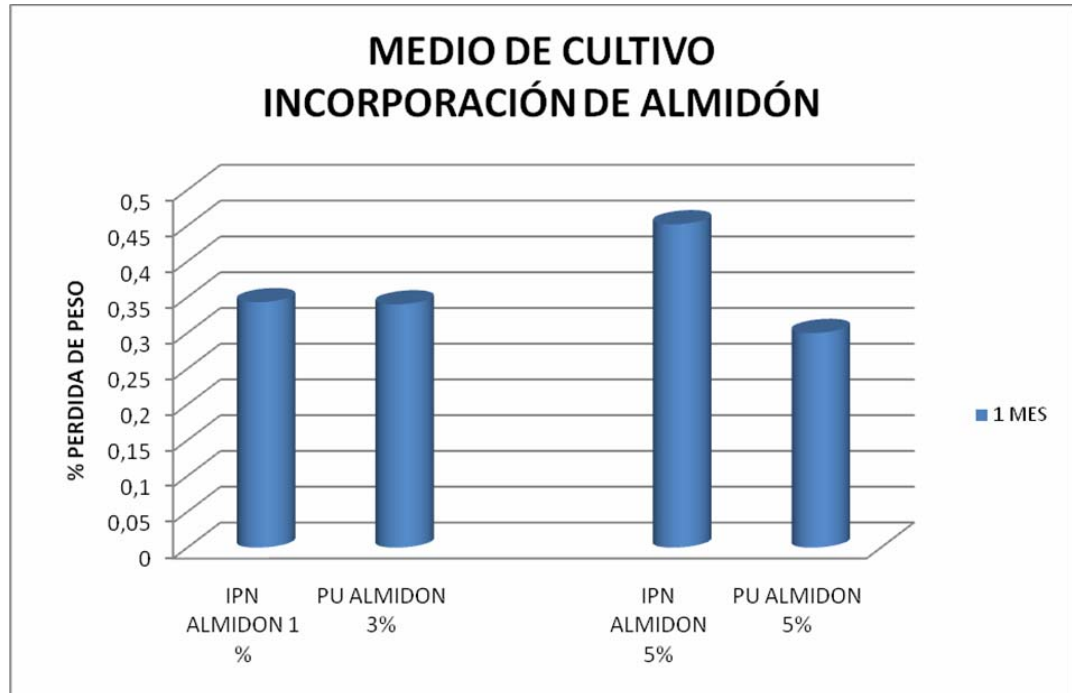
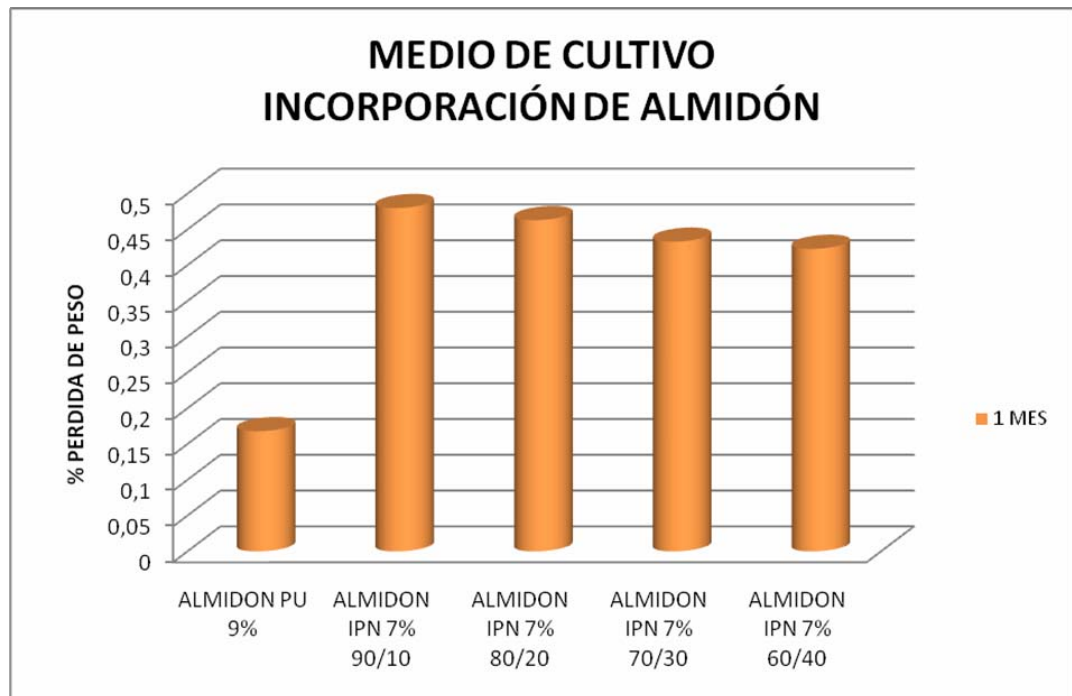


Figura A 10. Comparación porcentaje de pérdida de peso IPN's con 7% de almidón variando la relación PU/PS (P0=90/10, P1=80/20, P2=70/30, P3=60/40, NCO/OH=1) y PU con 9% de almidón (NCO/OH=1), en medio de cultivo durante un mes.



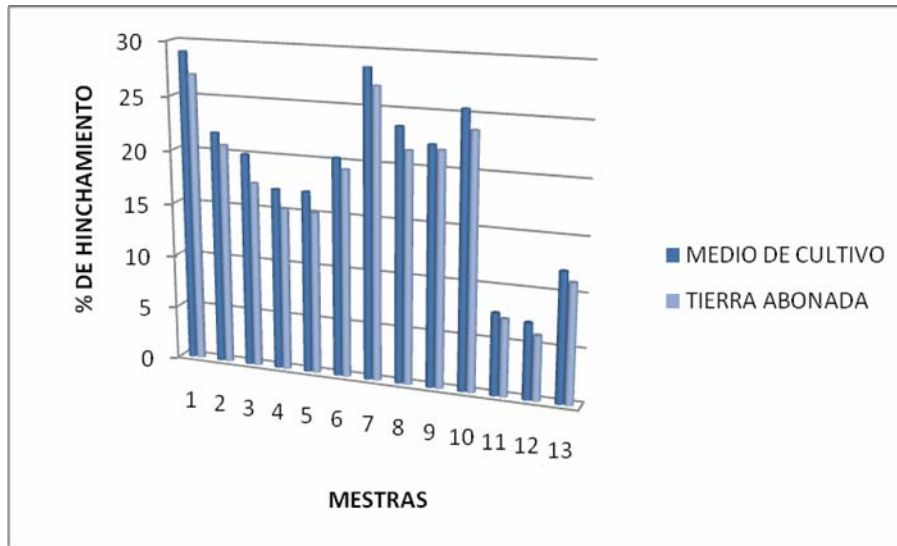
ANEXO B DIÓXIDO DE CARBONO EMITIDO COMO PRODUCTO DE LA REACCION DE BIODEGRADACIÓN

Tabla B1. Datos de CO₂ producido en el proceso de Biodegradación.

| DIA | T °C | HUMEDAD% | PH | VOLUMEN HCl | mg CO ₂ PRODUCIDO |
|-----|------|----------|-----|-------------|------------------------------|
| 0 | 20 | 50,6 | 6,5 | | 0 |
| 8 | | | | 29,3 | 161,15 |
| 16 | | | | 30 | 165 |
| 24 | | | | 29,3 | 161,15 |
| 32 | 21 | 46,7 | 6,5 | 29 | 159,5 |
| 40 | | | | 27,7 | 152,35 |
| 48 | | | | 27,2 | 149,6 |
| 56 | | | | 26,7 | 146,85 |
| 64 | 19 | 43,9 | 6,5 | 26 | 143 |
| 72 | | | | 25,7 | 141,35 |
| 80 | | | | 25 | 137,5 |
| 88 | 19,5 | 51,6 | 6,5 | 24,6 | 135,3 |

ANEXO C GRAFICO DE LA RESISTENCIA AL ATAQUE QUIMICO DE LOS IPN'S DEGRADADOS

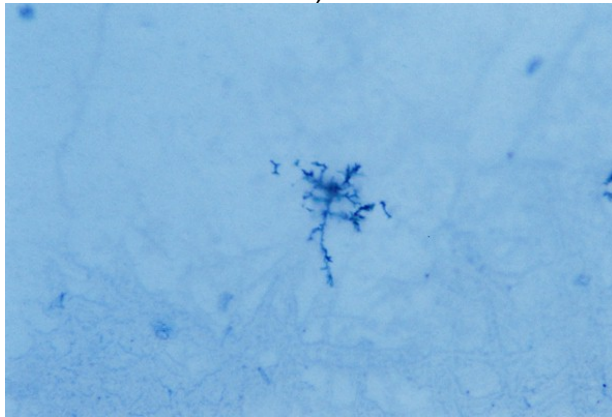
FIGURA C 1. Porcentaje de hinchamiento de las muestras de IPN's en gasolina después del proceso de degradación en tierra abonada (3 meses) y medio de cultivo (1 mes).



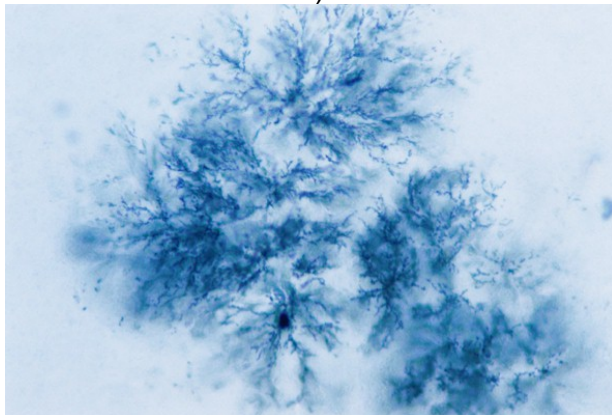
ANEXO D. MICROFOTOGRAFÍAS ÓPTICAS DE LAS MUESTRAS DE i IPN'S DEGRADADAS

Figura D1. Microfotografías: a) muestra 1, un mes de degradación b) muestra 1, dos meses de degradación, c) muestra 1, tres meses de degradación, d) muestra 7 un mes de degradación, e) muestra 7 dos meses de degradación. Escala de aumento 1 cm:10 μ m.

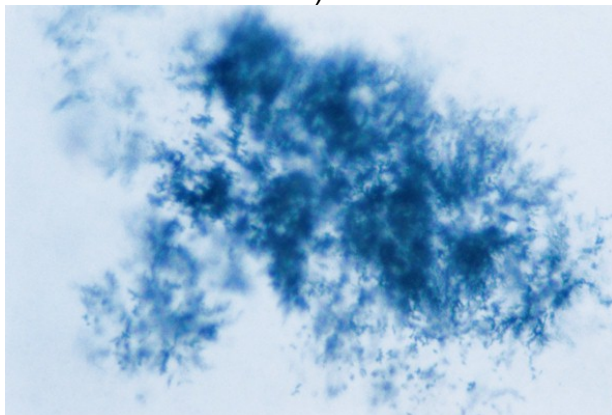
a)



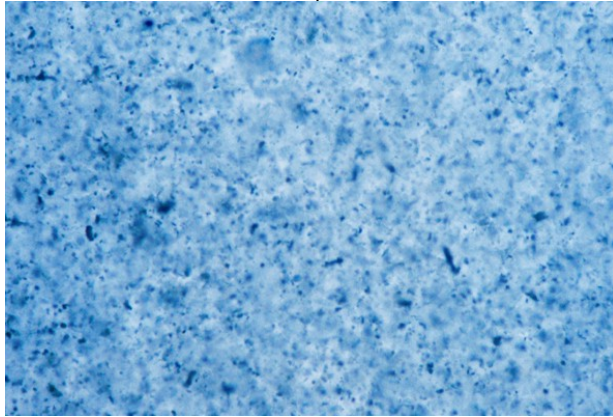
b)



c)



d)



e)

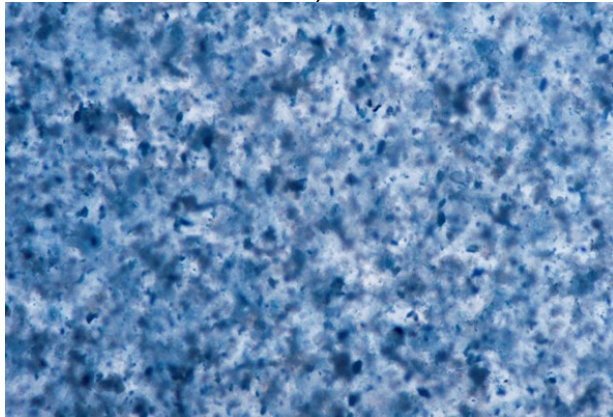
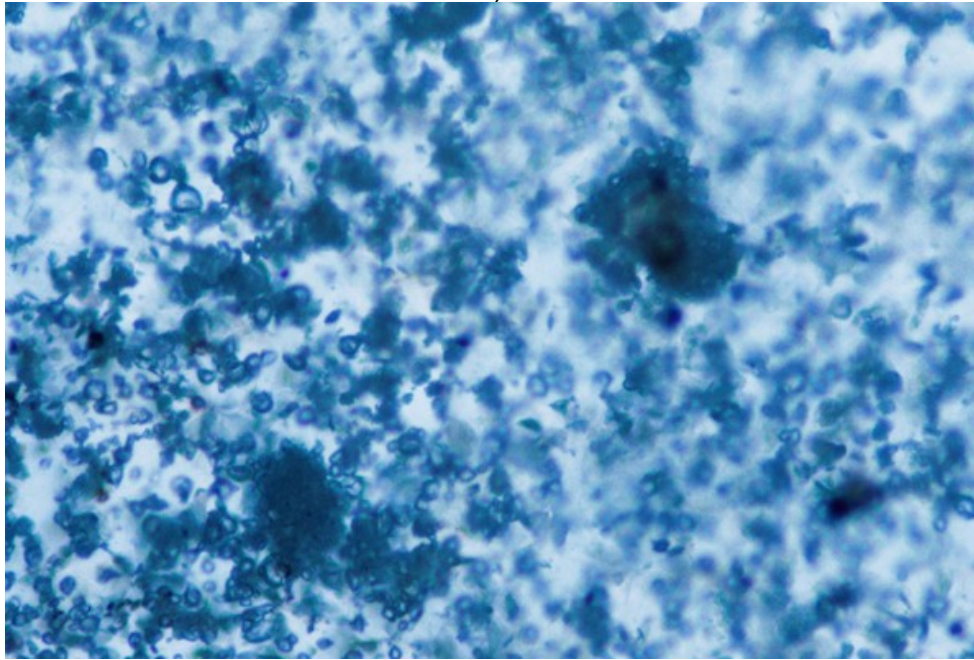
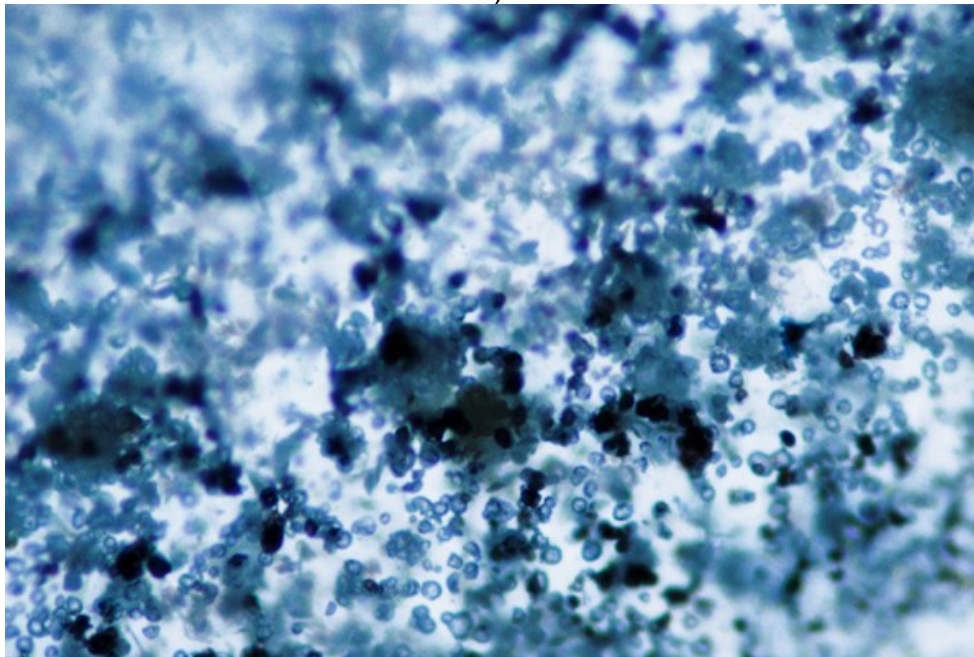


Figura D 2. Microfotografías: a) muestra 8, dos meses de degradación, b) muestra 8, tres meses de degradación. Escala de aumento 1 cm:10 μ m.

a)



b)



ANEXO E. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO TGA DE LOS IPN DEGRADADOS

Figura E 1. Muestra 1 primer mes de degradación

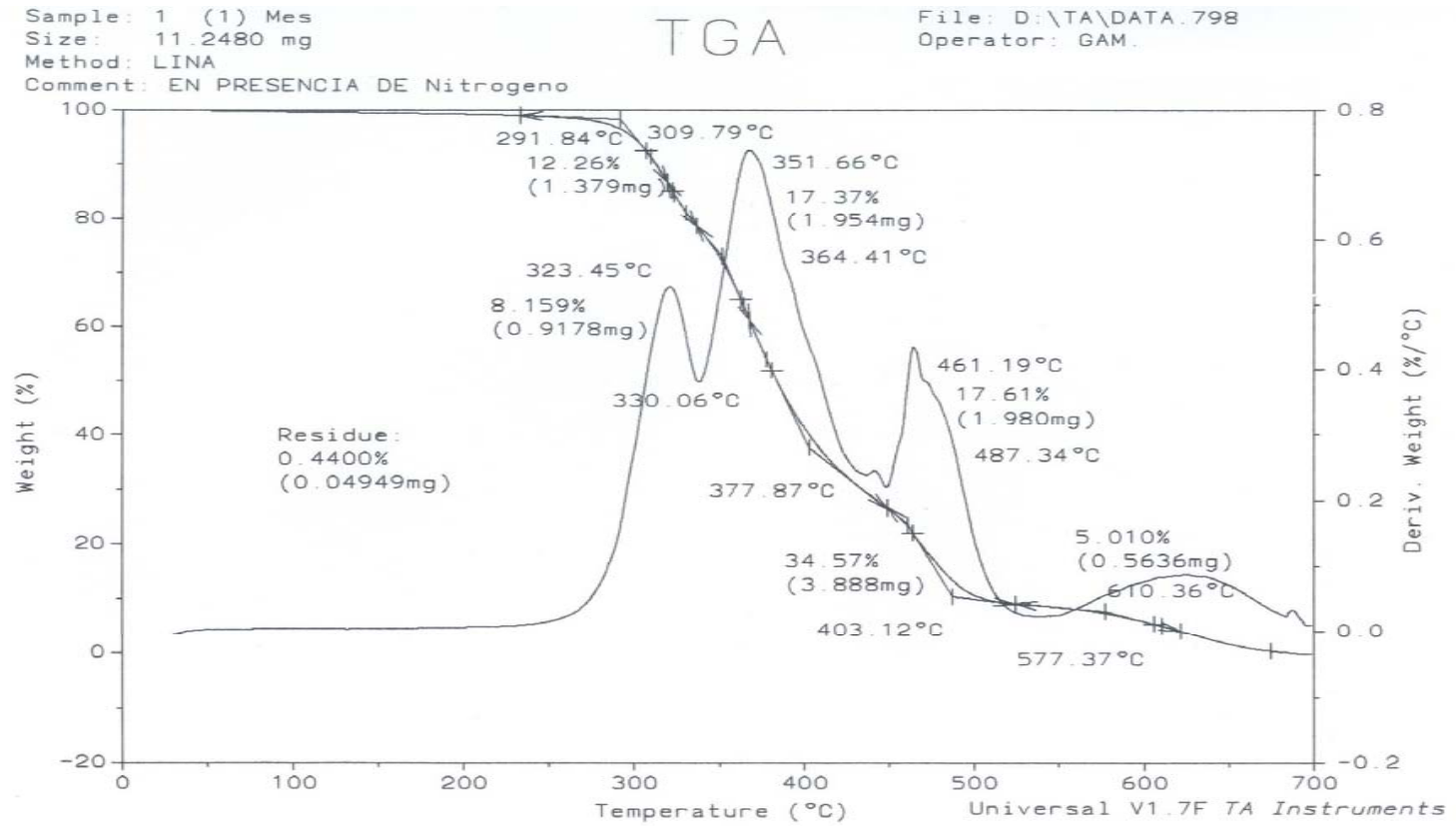


Figura E 2. Muestra 1 segundo mes de degradación.

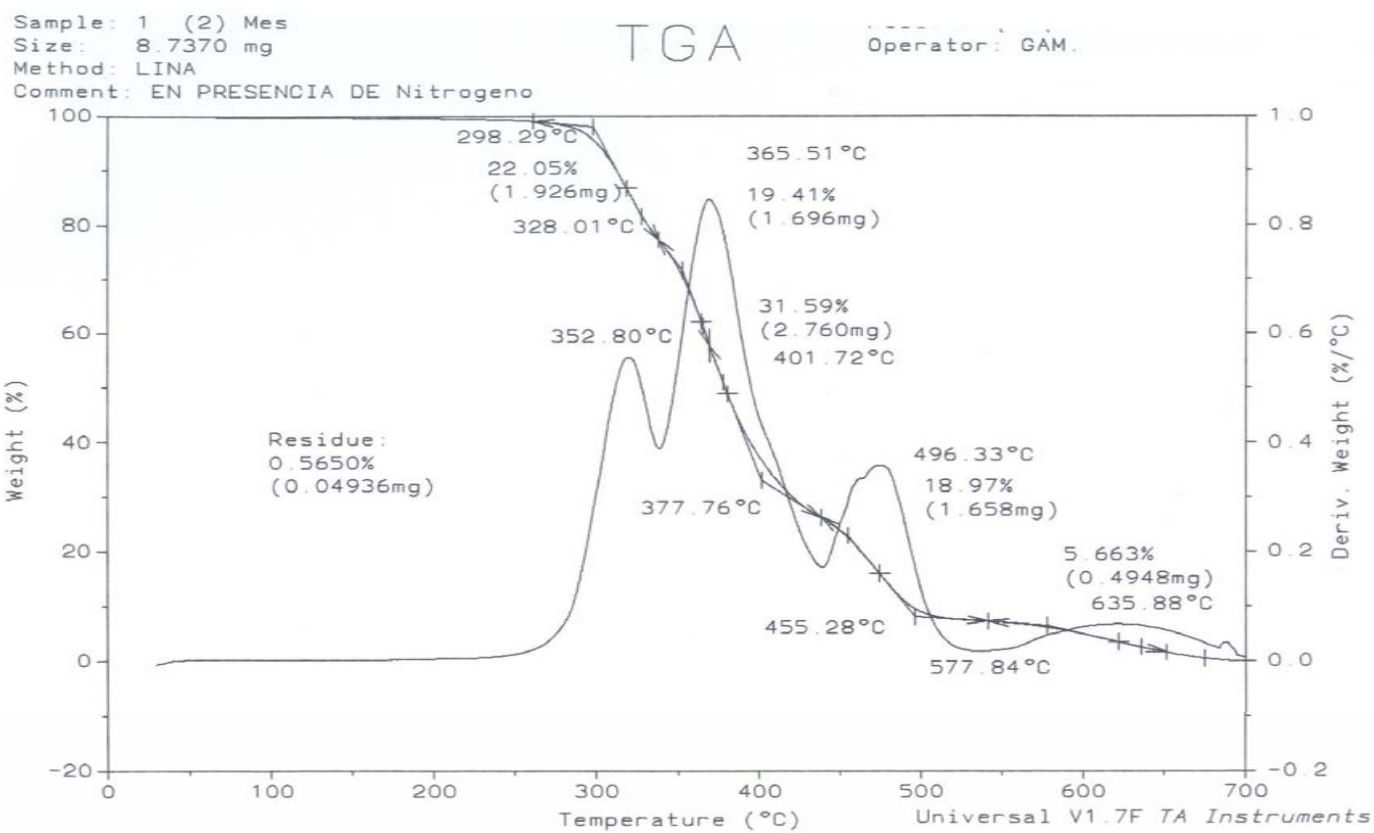


Figura E 3. Muestra 3 primer mes de degradación

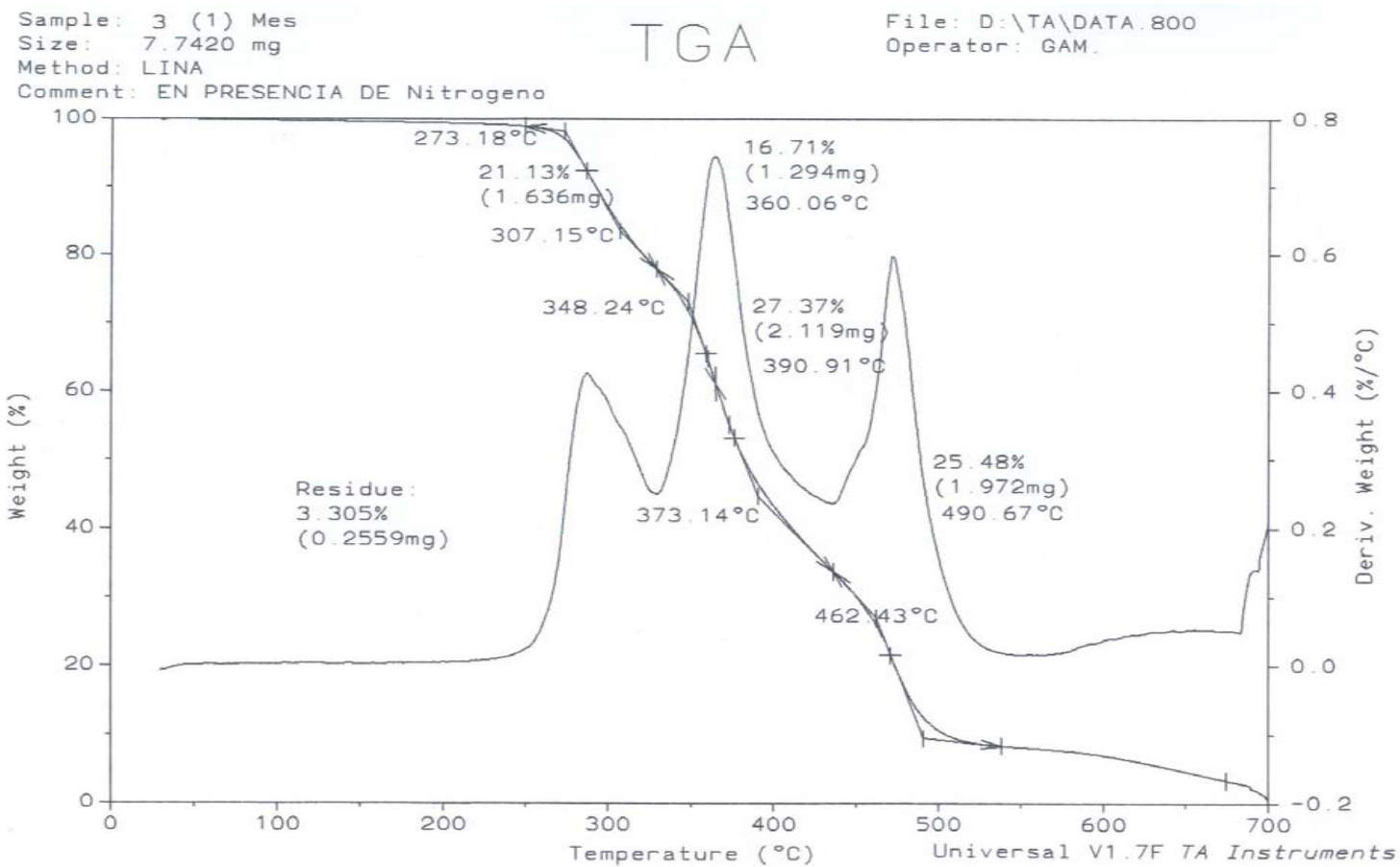


Figura E 4. Muestra 3 segundo mes de degradación.

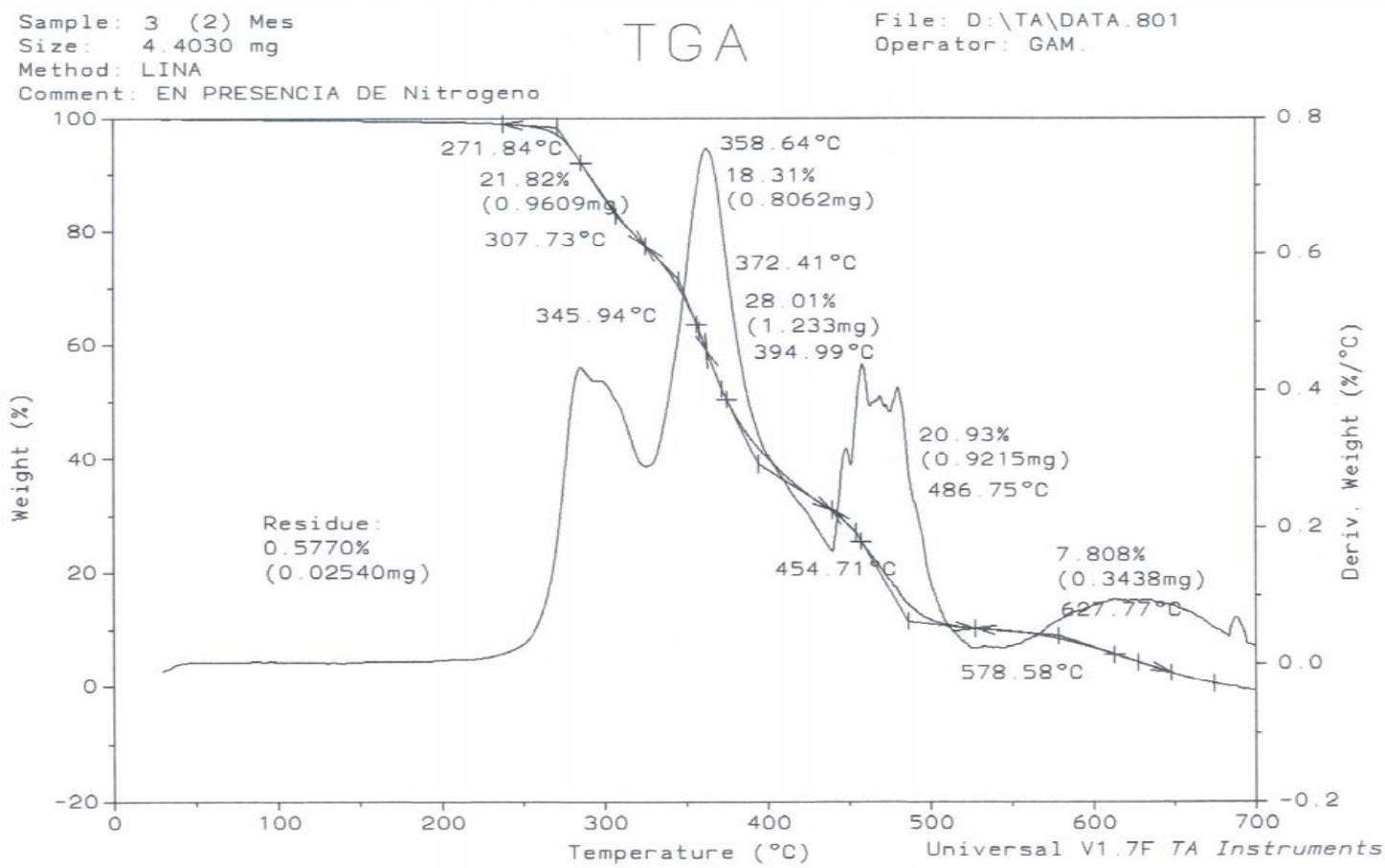


Figura E 5. TGA comparativo para la muestra 12, durante los tres meses de degradación.

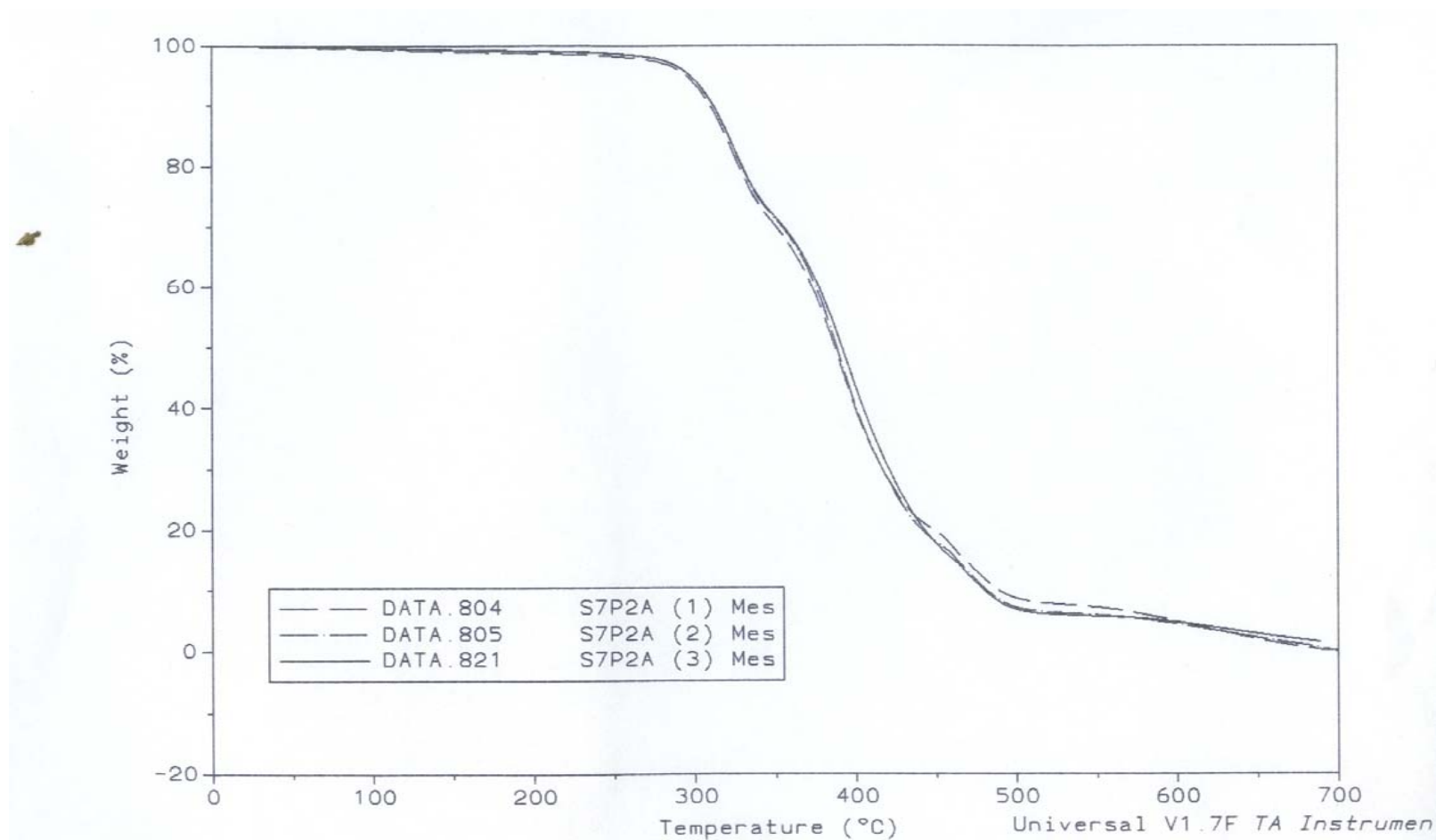


Figura E 6. TGA comparativo para la muestra 6, durante dos meses de degradación

