

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO DE POLIURETANOS  
SINTETIZADOS DE POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE  
HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA.**

**ANGELA SANABRIA CIFUENTES  
ROXANA URIBE VERGARA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO DE POLIURETANOS  
SINTETIZADOS DE POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE  
HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA.**

**ANGELA SANABRIA CIFUENTES  
ROXANA URIBE VERGARA**

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

**Directores:**

**Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO FLOREZ**

**Prof. ÁLVARO RAMÍREZ GARCÍA**

**Codirector:**

**MANUEL FERNANDO VALERO  
Estudiante de Doctorado en Ing. Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

## **DEDICATORIA**

*A Dios el ser al cual le debemos todo en nuestra vida.*

*A mi mamá, la gran responsable de mis triunfos y a la cual se los dedico.*

*A la memoria de mi papá, que desde donde éste siempre me ilumina.*

*A mis hermanos, familiares y amigos por su gran apoyo durante este proceso.*

*A Diego, la persona que estuvo siempre a mi lado durante esta etapa de mi vida.*

**ÁNGELA SANABRIA C.**

## **DEDICATORIA**

*Este trabajo y la culminación de este plan de estudios, está dedicada a Dios que me ha permitido tener esta oportunidad y me ha dado unos maravillosos padres quienes con su incondicional apoyo hicieron cada obstáculo más fácil de superar. Además, me permitió contar con el ejemplo de vida de mis hermanas y sus constantes consejos que me han hecho la persona que soy. Asimismo, puso en mi camino a amigos incondicionales que nunca han dejado de demostrarme su cariño sincero.*

**ROXANA URIBE VERGARA.**

## **AGRADECIMIENTOS**

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Polímeros UIS.

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

Profesor Edgar F. Castillo, Claudia Sandoval, CEIAM.

Jesús Mendoza, Guillermo Acero, Luís Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño y a todos aquellos que de una u otra forma colaboraron o hicieron parte de este proyecto..

## TABLA DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>16</b>
<b>1 MARCO TEÓRICO</b> .....	<b>18</b>
1.1 MATERIAS PRIMAS.....	18
1.2 BIODEGRADACIÓN.....	21
1.2.1 Factores que influyen en la biodegradación de polímeros .....	23
1.3 ANÁLISIS Y ENSAYOS .....	24
1.4 ANTECEDENTES .....	26
<b>2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.2 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS .....	28
2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	28
2.3.1 Materiales. ....	28
2.3.2 Preparación de los polioles. ....	29
2.3.3 Síntesis de poliuretanos. ....	30
2.4 PREPARACIÓN DE LOS MEDIOS DEGRADATIVOS.....	30
2.4.1 Tierra abonada.....	31
2.4.2 Tierra abonada y enriquecida con microorganismos.....	31
2.4.3 Medio de cultivo. ....	31
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS .....	32
2.5.1 Pérdida de peso. ....	32
2.5.2 Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación .....	32
2.5.3 Seguimiento de las propiedades mecánicas, químicas y térmicas .....	33
<b>3 RESULTADOS Y ANÁLISIS</b> .....	<b>34</b>

3.1	RESULTADOS .....	34
3.1.1	<i>Pérdida de peso</i> .....	34
3.1.2	<i>Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación.</i> .....	38
3.1.3	<i>Dureza Shore A</i> .....	39
3.1.4	<i>Ataque químico</i> .....	40
3.1.5	<i>Análisis Termogravimétrico (TGA)</i> .....	41
3.1.6	<i>Microfotografías ópticas</i> .....	42
3.2	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	45
	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>48</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>49</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>52</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico .....	18
Figura 2. Reacción de formación de los Poliuretanos.....	19
Figura 3. Reacción de transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol .....	19
Figura 4. Estructura de a) Amilosa, b) Amilopectina .....	20
Figura 5. Glucosilación del almidón de yuca con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera.....	20
Figura 6. Proceso general de biodegradación de polímeros.....	22
Figura 7 . Diagrama de la metodología experimental .....	27
Figura 8. Montaje de muestras enterradas en tierra abonada .....	31
Figura 9. Montaje de microorganismos con muestras de poliuretano.....	32
Figura 10. Montaje utilizado para la determinación de CO <sub>2</sub> .....	33
Figura 11. Mayores porcentajes de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada de poliuretanos para cada ruta.....	35
Figura 12. Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada y enriquecida con microorganismos para cada ruta .....	36
Figura 13. Porcentaje de Pérdida en peso, en función del tiempo de exposición en el medio de cultivo para cada ruta .....	37
Figura 14. Porcentaje Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación.....	39
Figura 15. Termogramas de la muestra de poliuretano a) N° 0 (Aceite de Higuera NCO/OH=0.9), sin degradar (0 semanas), b) N° 0, 12 semanas de degradación, c) N°4 (Aceite de higuera / 5% almidón sin modificar con MDI. NCO/OH= 1), sin degradar, y d) N°4, 12 semanas de degradación.....	42

Figura 16. Microfotografías muestra N° 0 a) 0 meses de degradación,  
b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, d)  
Degradada en tierra abonada y enriquecida con  
microorganismos, e) Degradada en el medio de cultivo. .... 43

Figura 17. Microfotografías muestra N° 3 a) 0 meses de degradación,  
b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) y d)  
Degradada en tierra abonada y enriquecida con  
microorganismos..... 44

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Definiciones de Plástico Biodegradable .....	21
Tabla 2. Descripción de las muestras seleccionadas. ....	28
Tabla 3. Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada de poliuretanos sintetizados .....	35
Tabla 4. Porcentaje de pérdida de peso durante dos meses de exposición en tierra abonada y enriquecida con microorganismos de poliuretanos sintetizados .....	36
Tabla 5. Porcentaje de Pérdida en peso durante un mes de exposición en el medio de cultivo durante un mes .....	37
Tabla 6. Comparación del porcentaje de pérdida de peso de las muestras en los diferentes medios degradativos utilizados.....	38
Tabla 7. Dureza Shore A. de los poliuretanos degradados en tierra abonada en función del tiempo.....	39
Tabla 8 Comparación de la dureza Shore A final de las muestras expuestas en los diferentes medios degradativos .....	40
Tabla 9 Comparación del porcentaje de hinchamiento de las muestras expuestas en los diferentes medios degradativos. ....	41

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. GLOSARIO .....	53
ANEXO B. DIÓXIDO DE CARBONO EMITIDO COMO PRODUCTO DE LA REACCIÓN DE BIODEGRADACIÓN .....	55
ANEXO C. RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS POLIURETANOS DEGRADADOS.....	57
ANEXO D. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LOS POLIURETANOS DEGRADADOS.....	59
ANEXO E. MICROFOTOGRAFÍAS ÓPTICAS DE LAS MUESTRAS DE POLIURETANO DEGRADADAS.....	75

**TITULO:** \* ESTUDIO DE LA BIODEGRADACIÓN EN SUELO DE POLIURETANOS SINTETIZADOS DE POLIOLES OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA.

**Autores:** ANGELA SANABRIA C., ROXANA URIBE VERGARA. \*\*

**Palabras claves:** Biodegradación, poliuretanos, polioliol, aceite de higuera, almidón de yuca.

### **Contenido:**

Se llevó a cabo el estudio de la biodegradación en suelo enriquecido de los poliuretanos sintetizados de polioles obtenidos mediante tres rutas a). Modificación del aceite por reacción de transesterificación con pentaeritritol, b). Suspensiones (mezcla física): Aceite-almidón y aceite modificado por reacción de transesterificación con pentaeritritol y el almidón de yuca y c). Modificación química del almidón por glucosilación, y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados.

Los poliuretanos obtenidos por las rutas mencionadas, presentan diferentes características en su estructura química que afectan directamente este proceso; es decir, al modificar la estructura del polioliol que varía en el índice de hidroxilo y porcentaje de almidón, se modifica la estructura del poliuretano, afectándose el proceso de degradación. Se estudió el tipo, grado y velocidad de biodegradación en cada uno de estos, en función de su densidad de entrecruzamiento, utilizando como medios degradativos suelo enriquecido y cultivos de microorganismos extraídos del mismo.

Se midió el dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación. Se caracterizaron las muestras degradadas a partir de su pérdida de peso, seguimiento de sus propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas (dureza Shore A, ataque químico, análisis termogravimétrico y microfotografías ópticas).

Se evidenció que los poliuretanos obtenidos del aceite sin modificar presentan mayor carácter biodegradable debido a su bajo densidad de entrecruzamiento y a la cantidad de grupos OH, seguidos de los poliuretanos derivados de los polioles obtenidos por la ruta 2, debido a las interacciones entre el almidón y la matriz del polímero y a la rigidez de los materiales con almidón. En los poliuretanos sintetizados por la ruta 3, la biodegradabilidad fue mínima por su alto grado de entrecruzamiento que dificultó el ataque de los microorganismos al material.

---

\* Trabajo de Grado

\*\* Facultad de Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería química. Directores: Jorge Enrique Pulido Florez, Álvaro Ramírez García. Codirector: Manuel F. Valero.

**TITLE:** \* BIODEGRADATION STUDY OF SYNTHESIZED POLYURETHANES FROM POLYOLS BASED ON CASTOR OIL AND CASSAVA STARCH IN GROUND.

**AUTHORS:** ANGELA SANABRIA C., ROXANA URIBE VERGARA. \*\*

**KEY WORDS:** Biodegradation, polyurethanes, polyol, castor oil, cassava starch.

## **CONTENT:**

Biodegradación study in enriched ground of polyurethanes synthesized from polyols was carried out by means of three routes: a). Castor oil modified using a transesterification reaction with pentaerythritol b). Oil-starch and oil modified-starch suspensions c). Starch chemical modification by glycosylation, followed of oil and poliol transesterification.

The polyurethanes obtained by the mentioned routes, present different characteristics in their chemical structure that affect biodegradation process directly; in other words, when polyol structure is modified that varying hydroxyl index and starch percentage, is also modified polyurethane structure, being affected degradation process. It was studied type, degree and speed of biodegradación in each sample, based on its reticulation density, using enriched ground and microorganisms extracted of the ground.

Carbon dioxide emitted was measured as a biodegradation product. The degraded samples were characterized through their loss of weight; mechanical, physical, chemical and thermal properties (Shore A hardness, chemical attack, TGA and microphotographies).

It was demonstrated that polyurethanes obtained from pure oil present greater biodegradable character due to his low reticulation degree and the amount of OH groups, followed of polyurethanes derived from polyols obtained by route 2, due to the interactions between the starch and the matrix of polymer and to the rigidity of starch materials. In polyurethanes synthesized by route 3, the biodegradability was minimum by its high reticulation degree that made difficult the attack of microorganisms to the material.

---

\* Work Degree.

\*\* Physic-Chemical faculty, Chemical engineering school, Directors: Jorge Enrique Pulido Florez, Álvaro Ramirez García. Codirector: Manuel F. Valero.

## INTRODUCCIÓN

La producción y consumo de materiales poliméricos sintéticos ha aumentado en las últimas décadas aceleradamente, debido al incremento en sus aplicaciones y a la disminución de su vida útil <sup>[8]</sup>. La resistencia al ataque microbiano y el bajo grado de degradación de estos materiales, hace que permanezcan en la naturaleza por mucho tiempo lo que constituye un problema en su disposición final.

La síntesis de poliuretanos basados en materiales renovables ha tenido un gran auge en los últimos años. El Grupo de Polímeros de La Universidad Industrial de Santander ha investigado nuevas rutas para la obtención de poliuretanos utilizando polioles obtenidos del aceite de higuera y el almidón de yuca; dentro de estas nuevas rutas se encuentran:

- Modificación del aceite por reacción de transesterificación con pentaeritritol <sup>[6]</sup>.
- Suspensiones (mezcla física): Aceite-almidón y aceite modificado por reacción de transesterificación con pentaeritritol y el almidón de yuca <sup>[10]</sup>.
- Modificación química del almidón por glucosilación, utilizando etilenglicol y glicerol, y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados <sup>[14]</sup>.

Los poliuretanos obtenidos a partir de estas rutas ya han sido caracterizados en sus propiedades mecánicas, físicas, químicas y térmicas; sin embargo, no se ha realizado un estudio sobre su biodegradación dada la novedad de los polioles utilizados y de las nuevas estructuras obtenidas.

Lo innovador de este proyecto consiste en estudiar el proceso de biodegradación de los poliuretanos obtenidos por las rutas mencionadas, los cuales presentan diferentes características en su estructura química que afectan directamente este proceso; es decir, al modificar la estructura del poliol que varía en el índice de hidroxilo, porcentaje de almidón y cantidad de pentaeritritol, se modifica la estructura del poliuretano, afectándose el proceso de degradación. Se estudió el tipo, grado y velocidad de biodegradación en cada uno de estos, en función de su densidad de entrecruzamiento, utilizando como medios degradativos suelo enriquecido y cultivos de microorganismos extraídos del mismo.

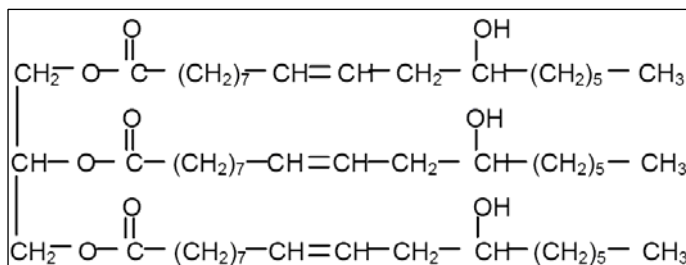
Al tener información sobre la descomposición de estos poliuretanos en estos medios se lograría reducir el peso y el volumen que éstos ocupan en los rellenos sanitarios, dando un tiempo de operación mayor y una posible solución al problema de agotamiento de espacio en estos lugares.

Este documento inicialmente muestra conceptos teóricos claves en el desarrollo de la investigación, referentes a las materias primas utilizadas (aceite de higuera y almidón de yuca), la obtención de polioles y poliuretanos mediante las rutas mencionadas, el proceso de biodegradación en polímeros, así como los ensayos realizados. Posteriormente se describe el procedimiento experimental utilizado en la realización de las pruebas, así como los materiales, montajes y métodos estándar utilizados. Luego se presentan los resultados, en los cuales se analizó la influencia que tienen las diferentes rutas utilizadas para la síntesis del poliuretano en su proceso de biodegradación. Finalmente, se presentan las conclusiones.

# 1 MARCO TEÓRICO

## 1.1 MATERIAS PRIMAS

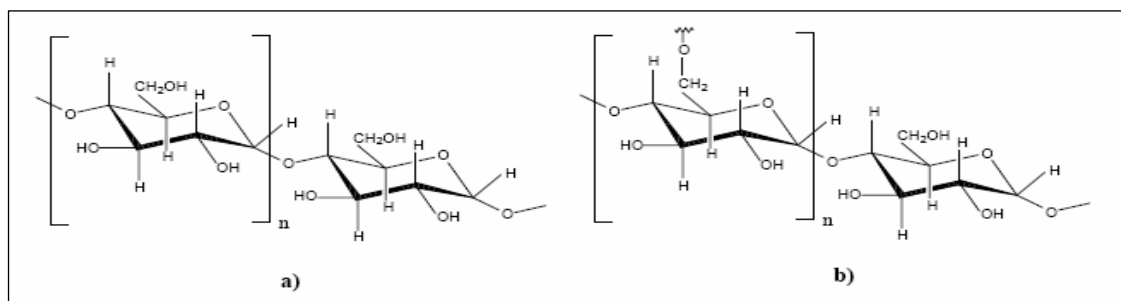
Dentro de las materias primas utilizadas en la síntesis de polioles y poliuretanos está el *Aceite de Higuera*, el cual es un material muy usado debido a su estructura química y a su pureza <sup>[4]</sup>. Es uno de los pocos glicéridos naturales casi puros, ya que el 90% aproximadamente corresponde al ácido ricinoléico (ricinoleína), el 10% restante incluye los ácidos grasos no hidroxilados como el linoléico, oleico, esteárico, linolénico, palmítico y dihidroxiesteárico. El aceite de higuera es un *poliol* (contiene en su estructura uno o más grupos hidroxilo sobre átomos de carbono diferente), que presenta un doble enlace en la posición 9,10 y un grupo hidroxilo en el carbono número 12 (Figura 1). Estas características le permiten, mediante una reacción de poliadición con isocianatos, la producción de poliuretanos (Figura 2), los cuales poseen como elemento estructural característico el grupo Uretano que puede ir acompañado de grupos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres, éteres, amidas y grupos úrea.



**Figura 1.** Molécula del triglicérido del ácido ricinoléico <sup>[4]</sup>.

Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera son sistemas con buena resistencia al agua y flexibilidad; sin embargo, debido a su bajo número de hidroxilo (aproximadamente 2.7), se obtienen materiales con baja fuerza de tensión, alta elongación de ruptura y bajo módulo tensil.

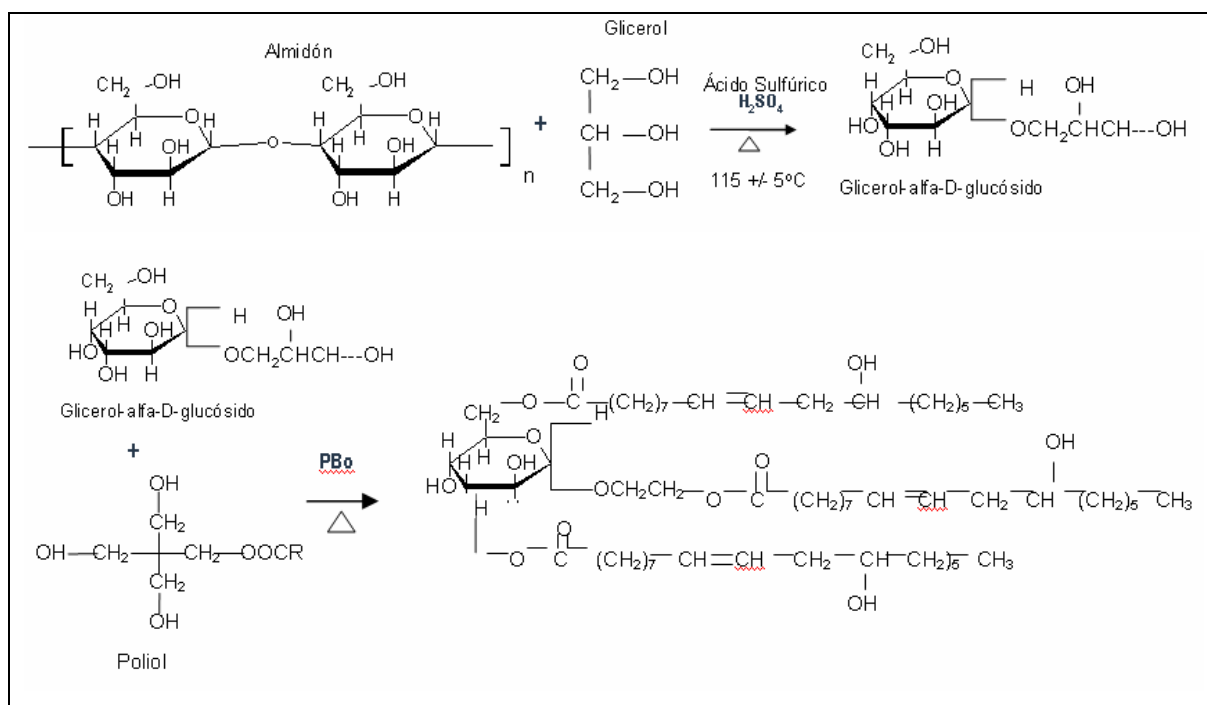




**Figura 4.** Estructura de a) Amilosa, b) Amilopectina

Los resultados indican que no es posible lograr una buena unión química entre las dos fases (gránulos de almidón y matriz del poliuretano), por simple adición física del almidón, con lo que simplemente actúa como reforzante del material <sup>[14]</sup>.

• **Modificación del almidón de yuca por glucosilación y posterior transesterificación con el aceite de higuera:** La reacción procede según el esquema que se muestra en la Figura 5 <sup>[14]</sup>.



**Figura 5.** Glucosilación del almidón de yuca con glicerol y posterior transesterificación con el aceite de higuera<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> PULIDO, Jorge E., RAMÍREZ, Álvaro., VALERO, Manuel F., CHENH, Zhongdong. Polyurethane networks based on castor oil modified by transesterification and cassava starch addition. En: IMRC –XV International Materials Research Congress. México: Cancun, 2006.

En este caso se obtuvo un polioli-glucósido que forma parte de la red de polímero, obteniéndose un material con un grado de entrecruzamiento mayor <sup>[14]</sup>.

Debido a los diferentes tipos de poliols utilizados en la síntesis del poliuretano, se obtuvo un número muy amplio de estructuras y propiedades, las cuales influirán directamente en el proceso de biodegradación del material, razón de este trabajo.

## 1.2 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.

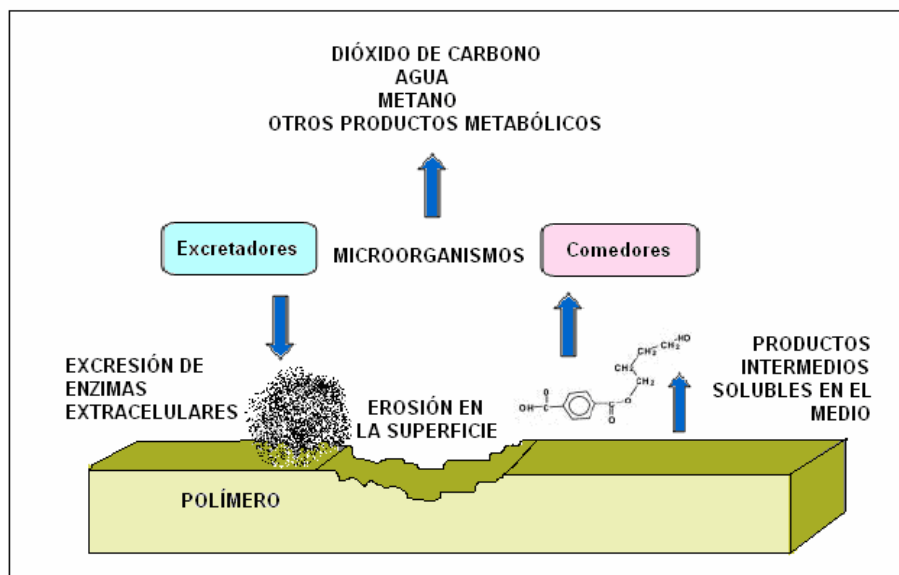
Sin embargo, se deben tener en cuenta varias definiciones publicadas por organizaciones internacionales acerca de cuándo un plástico debe considerarse biodegradable (Tabla 1).

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.

**Tabla 1.** Definiciones de Plástico Biodegradable <sup>[9]</sup>.

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 (Figura 6). 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.



**Figura 6.** Proceso general de biodegradación de polímeros <sup>[9]</sup>.

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.

### 1.2.1 Factores que influyen en la biodegradación de polímeros <sup>[9]</sup>

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.
  - *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 poliuretano- en la velocidad de

biodegradación, ya que todos los poliuretanos 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.

### 1.3 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 significantes con poca exposición en medios degradativos. Para la evaluación de estos cambios se utilizan los siguientes ensayos:

- *Solubilidad y ataque químico* <sup>[3]</sup>: 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)* <sup>[3]</sup>: 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* <sup>[3]</sup>: 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 CO<sub>2</sub> producido durante el proceso. Uno de los métodos estándar más utilizados para este fin fue publicado por ASTM en la norma D-5988.

#### 1.4 ANTECEDENTES

Numerosos estudios se han realizado acerca de la biodegradación de polímeros sintetizados a partir de materiales renovables.

Boo Young Shin y colaboradores <sup>[20]</sup>, 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. R. Santayanon y colaboradores <sup>[19]</sup>, utilizaron almidón de yuca en la síntesis de poliuretanos, obteniendo una degradación más rápida en los poliuretanos sintetizados con almidón normal, que los sintetizados con almidón modificado. Sonal Desai y colaboradores <sup>[5]</sup>, utilizaron polipropilenglicol como polioli y almidón como agente entrecruzante en la síntesis de poliuretanos, obteniendo porcentajes de biodegradación (%pérdida de peso) hasta del 8% al utilizar 2.5 moles de almidón. Lorenzo A.T. y colaboradores <sup>[12]</sup>, estudiaron el proceso de biodegradación de mezclas Policaprolactona y Almidón de maíz/Almidón de maíz plastificado, obteniendo mayores valores de pérdida de peso en las mezclas con mayor contenido de almidón.

Sin embargo, no se han realizado estudios sobre la biodegradación de los polioles utilizados y de las nuevas estructuras obtenidas por el Grupo de Investigaciones en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander.

## 2 DESCRIPCIÓN DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

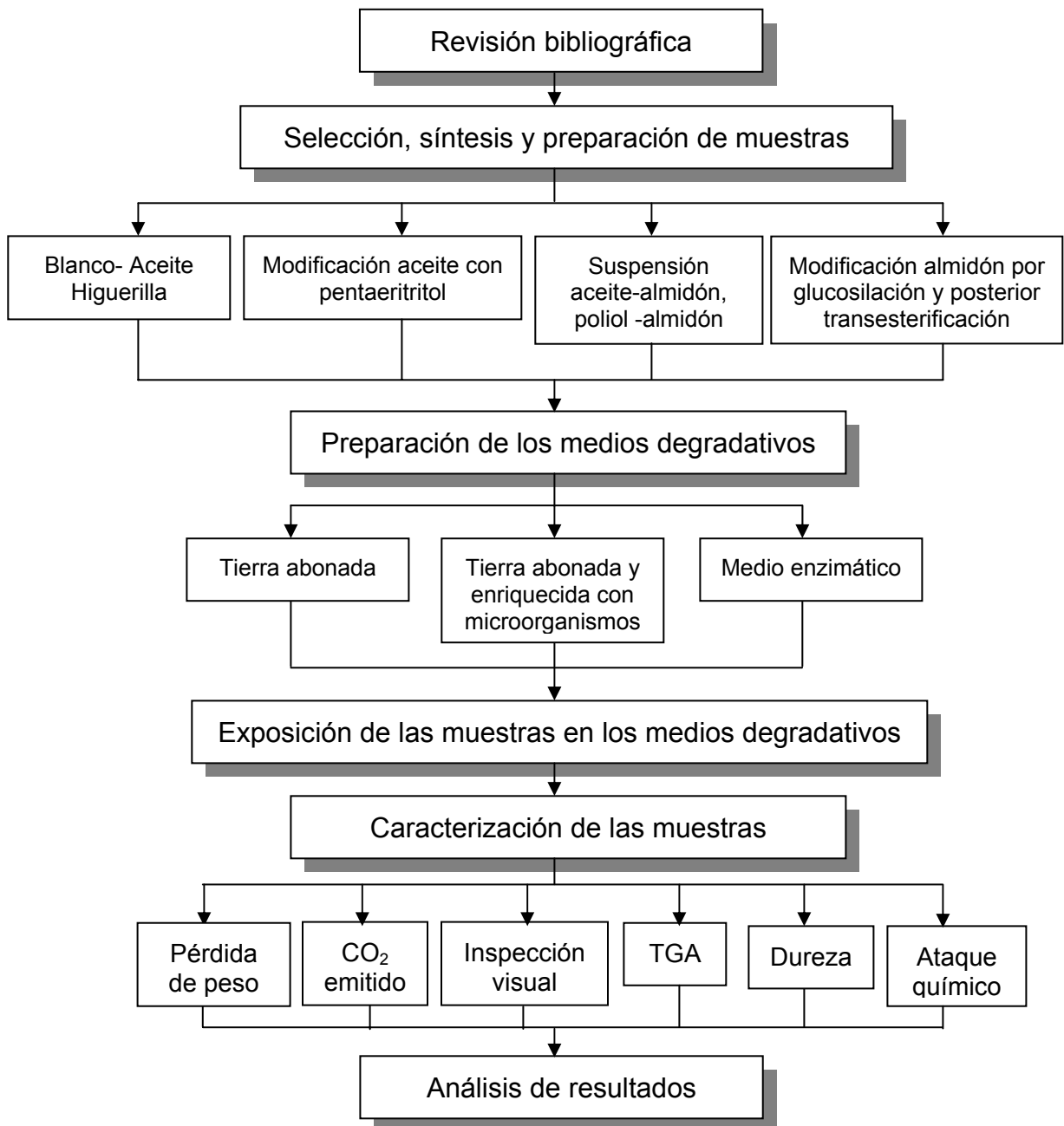


Figura 7 . Diagrama de la metodología experimental

## 2.2 SELECCIÓN DE LAS MUESTRAS

Con el fin de estudiar la influencia de las rutas mencionadas (o combinación de las mismas) para la obtención de polioles en la síntesis de poliuretanos, en su proceso de biodegradación y la forma en que se ve afectado este proceso, al hacer variaciones en la obtención del polímero como: el índice de hidroxilo, el porcentaje de almidón y la cantidad de pentaeritritol, se seleccionaron 12 muestras de poliuretano (Tabla 2).

	Nº	DESCRIPCIÓN
ACEITE HIGUERILLA PURO	0	Blanco, aceite de higuera. NCO/OH=0,9.
	1	Blanco, aceite de higuera. NCO/OH=1,0.
RUTA 1	2	Aceite modificado por transesterificación con pentaeritritol, P1. NCO/OH=0,7
RUTA 2	3	Aceite de higuera /3% almidón sin modificar con MDI. NCO/OH=1.
	4	Aceite de higuera /5% almidón sin modificar con MDI. NCO/OH=1.
	5	Aceite de higuera /9% almidón sin modificar con MDI. NCO/OH=1.
RUTA 1 Y 2	6	Suspensión P1/5% almidón. NCO/OH=0,9.
	7	Suspensión P1/5% almidón. NCO/OH=0,8.
RUTA 1 y 3	8	Suspensión P1/5% almidón. NCO/OH=0,7.
	9	P1/10% glucósido glicerina. NCO/OH=0,9.
RUTA 3	11	P0/10% glucósido glicerina. NCO/OH=0,9.
	12	Aceite higuera/10% glucósido glicerina. NCO/OH = 0,9.

**Tabla 2.** Descripción de las muestras seleccionadas.

## 2.3 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS<sup>[14]</sup>

**2.3.1 Materiales.** Para la realización de este trabajo, se utilizaron los siguientes materiales:

- Aceite de higuera: índice de hidroxilo 161 +/- 2 mg KOH/g e Índice de acidez: 2,33 mg KOH
- Almidón de yuca comercial: marca Yucarina, Fabricado por DISA S.A.
- Pentaeritritol: marca Fisher.
- Óxido de plomo: marca Merck.
- MDI (Metileno difenil diisocianato): marca Aldrich.

**2.3.2 Preparación de los polioles.** <sup>[14]</sup> Para la preparación de polioles -según las rutas planteadas- y la síntesis de poliuretanos, se siguieron los procedimientos desarrollados en trabajos anteriores; a continuación se hará una breve descripción de los mismos:

- **Transesterificación del aceite de higuera con pentaeritritol (polioles 0 y 1).** En un balón-reactor equipado con termómetro, agitador, entrada de nitrógeno y condensador de reflujo; inicialmente se cargó el aceite de higuera, se incrementó la temperatura a 100°C por 30+/- 5 min. para retirar las trazas de humedad. Se agregó el pentaeritritol y el óxido de plomo. La reacción se llevó a cabo a 215 +/- 5°C por 2 horas. Los productos de la reacción se denominaron polioliol 0 y polioliol 1; el polioliol 0 contiene 1.35 +/- 0.1% y el polioliol 1 2.7 +/- 0.1% (masa de pentaeritritol/masa de aceite).

- **Incorporación del almidón de yuca sin modificación al aceite y polioliol 1.** Se utilizó el mismo reactor descrito anteriormente. La temperatura se incrementó hasta 130 +/- 5°C únicamente (la temperatura de descomposición del almidón es 150°C); la mezcla se agitó durante 2 ½ horas, sin presencia de catalizador. El contenido de almidón en las suspensiones aceite-almidón es de 3, 5, y 9%. Las suspensiones polioliol-almidón se prepararon con un contenido de almidón del 5%, únicamente.

- **Preparación de los glucósidos a partir de glicerina.** Se mezclan la glicerina y el catalizador, ácido sulfúrico concentrado, en relación 0.5% p/p en un balón de tres bocas equipado con agitador magnético, termómetro, entrada de nitrógeno y línea de vacío. La mezcla se calentó a 80°C por 10 min. bajo atmósfera de nitrógeno y presión reducida de 125 +/- 5mm Hg. Se agregó el almidón y la reacción se llevó a cabo a 110 +/- 5°C por 2 horas. Se adicionó óxido de bario, para retirar el ácido sulfúrico y el producto se filtró. Finalmente se aumentó la temperatura a 150 +/- 5°C para retirar la glicerina que no reaccionó.

- **Transesterificación del aceite, y polioles 0 y 1, usando el glucósido de glicerina.** Se siguió el mismo procedimiento descrito para la transesterificación con pentaeritritol. Se prepararon polioles-glucósidos con 5 y 10% en relación masa de glucósido/ masa de aceite (o polioli).

**2.3.3 Síntesis de poliuretanos.** Se agregó el aceite o el polioli, con la cantidad requerida del diisocianato (MDI 0 IPDI). La mezcla se agitó vigorosamente por aprox. 5 minutos (el tiempo depende del tipo de polioli); ésta se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire y se vertió en un molde de acero. El prepolímero se curó inicialmente a temperatura ambiente por 4 horas y a 90°C por otras 4 horas.

De las láminas obtenidas, se troquelaron piezas de forma circular de 1.5cm de diámetro y 0.3cm de espesor.

## **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.
- 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.
- 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 y lombrinaza). A partir de la muestra de suelo se aislaron los microorganismos (hongos, levaduras, bacterias); utilizando la técnica por siembra en superficie, en agar nutritivo. 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.

## EXPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS EN LOS MEDIOS DEGRADATIVOS

**2.4.1 Tierra abonada.** Las muestras fueron enterradas en contenedores verticalmente a una profundidad de 10cm y a una distancia entre ellas de 7.5cm. 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. Cada 15 días se tomó una muestra para su evaluación hasta completar un período de estudio de 3 meses. (Figura 8).

**2.4.2 Tierra abonada y enriquecida con microorganismos.** Las muestras se pesaron inicialmente y se enterraron en una caja petri, 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 cada 20 días.



**Figura 8.** Montaje de muestras enterradas en tierra abonada

**2.4.3 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 birreactor y permanecieron en una incubadora a una temperatura de  $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , durante un período de estudio de un mes. Al finalizar este tiempo, las trece muestras fueron caracterizadas. (Figura 9).



**Figura 9.** Montaje de microorganismos con muestras de poliuretano

## 2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

La caracterización de las muestras comprende los siguientes aspectos:

**2.5.1 Pérdida de peso.** Se pesó inicialmente cada muestra. Después de cada 15 días en tierra, la muestra extraída, 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.

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

**2.5.2 Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación** <sup>[1]</sup>. Para su determinación se utilizó el siguiente montaje (Figura 10). En el fondo del desecador se colocó aproximadamente 500g 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 3 ó 4 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 CO<sub>2</sub> = 44 g/mol.  
 VHCl = Volumen de HCl utilizado en la titulación.



**Figura 10.** Montaje utilizado para la determinación de CO<sub>2</sub>.

**2.5.3 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* <sup>[17]</sup>. Se llevó a cabo conforme a la norma ASTM D-785. Se midió utilizando un durómetro, tomando 5 medidas a lo largo de la superficie de la muestra. Reportado como un promedio de las mediciones realizadas.
- *Ataque químico.* <sup>[16]</sup> Se realizó según la norma ASTM D543-87. El solvente utilizado para tal fin fue gasolina.
- *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.
- *Microfotografías ópticas.* La microfotografía de cada muestra degradada se tomó en un microscopio Nikon Labophot – 2, utilizando un objetivo 4x con aumento de 250µm, con el fin de observar cambios en su estructura, color, brillo entre otras.

### 3 RESULTADOS Y ANÁLISIS

Este capítulo se desarrolló en dos secciones. En la primera se realizó una descripción de los resultados, destacando los más significativos. En la segunda sección se realizó la discusión de los resultados obtenidos.

#### 3.1 RESULTADOS

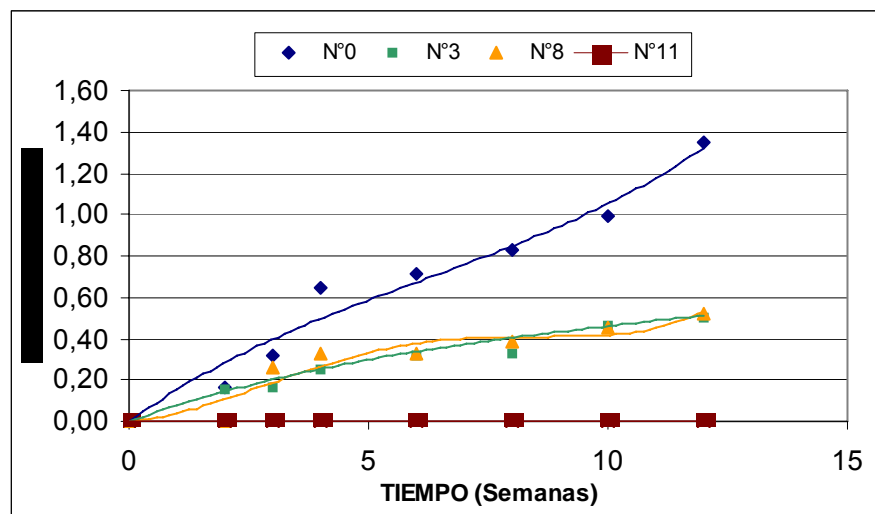
Se presentan los resultados del proceso, por seguimiento de la pérdida de peso, dióxido de carbono emitido, dureza Shore A, resistencia al ataque químico y análisis termogravimétrico (TGA); de cada muestra según el medio de degradación.

**3.1.1 Pérdida de peso.** Para su análisis se agruparon las muestras según las rutas planteadas. Inicialmente se presentan los resultados del proceso, por seguimiento de la pérdida de peso, de cada muestra según el medio de degradación.

**a) Tierra abonada.** En la Tabla 3, se observa la pérdida de peso de las muestras degradadas en tierra abonada en función del tiempo de degradación. Los datos resaltados corresponden a los mayores valores obtenidos en cada una de las rutas (Figura 11), destacándose el poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera pura (N°0) y los obtenidos a partir de la ruta 2 (N°3 y N°8).

MUESTRA	% PÉRDIDA DE PESO		
	TIEMPO ( SEMANAS)		
	4	8	12
0	0,647	0,831	1,354
1	0,316	0,612	0,864
2	0,289	0,493	0,861
3	0,255	0,324	0,503
4	0,150	0,153	0,153
5	0,000	0,000	0,170
6	0,000	0,000	0,000
7	0,144	0,155	0,426
8	0,328	0,390	0,522
9	0,142	0,142	0,142
11	0,000	0,000	0,000
12	0,000	0,000	0,000

**Tabla 3.** Porcentaje de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada de poliuretanos sintetizados.



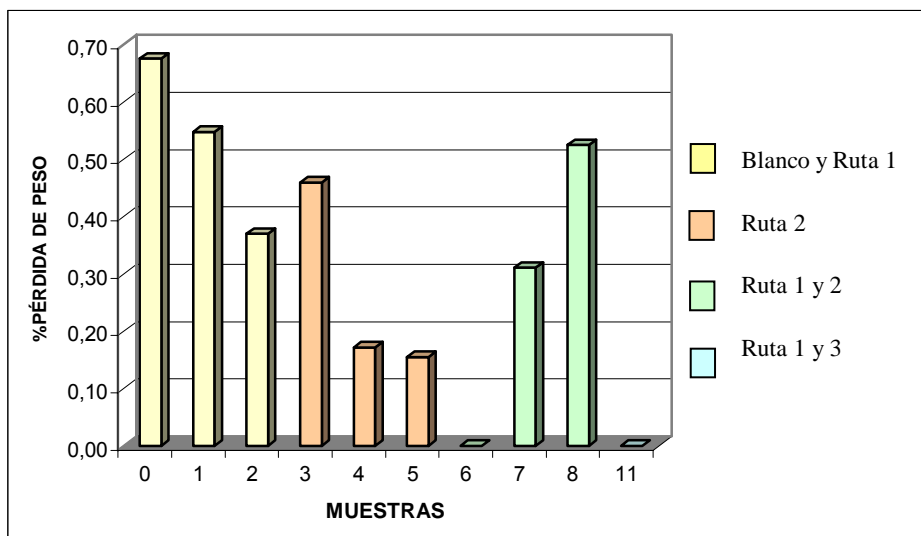
**Figura 11.** Mayores porcentajes de pérdida de peso en función del tiempo de exposición en tierra abonada de poliuretanos para cada ruta

**b) Tierra abonada y enriquecida con microorganismos.** En la Tabla 4 se observa los porcentajes de pérdida de peso obtenidos durante la etapa de degradación en tierra abonada y enriquecida con microorganismos. Se puede apreciar la misma tendencia obtenida en los resultados de las muestras expuestas

en tierra abonada, para un tiempo de dos meses (Figura 12). La adición de los microorganismos en las condiciones mencionadas en la parte experimental, no arrojó cambios en los resultados de pérdida de peso.

MUESTRA	% PÉRDIDA DE PESO
	TIEMPO ( SEMANAS)
	8
0	0,676
1	0,548
2	0,370
3	0,460
4	0,172
5	0,155
6	0,000
7	0,311
8	0,525
11	0,000

**Tabla 4.** Porcentaje de pérdida de peso durante dos meses de exposición en tierra abonada y enriquecida con microorganismos de poliuretanos sintetizados.

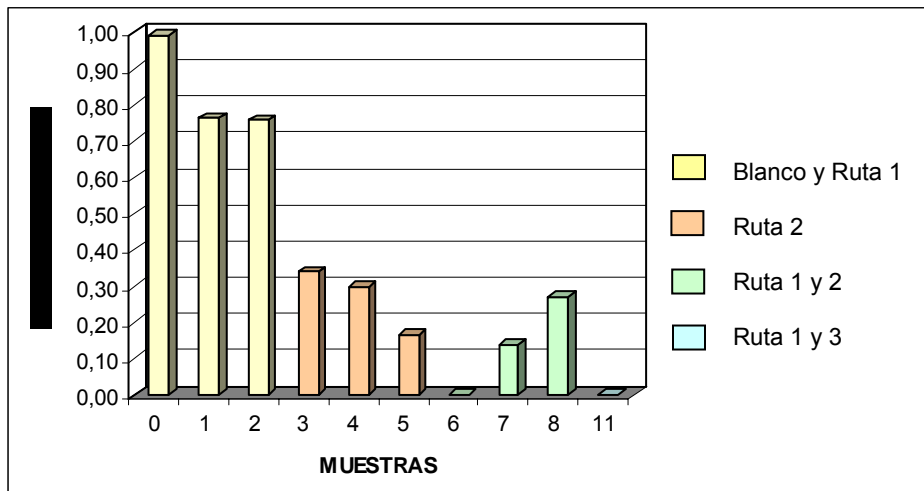


**Figura 12.** Porcentaje de pérdida de peso, durante dos meses de exposición en tierra abonada y enriquecida con microorganismos para cada ruta.

**c) Medio de cultivo.** Como se muestra en la Tabla 5 se mantiene la tendencia observada en los medios anteriores. En este caso se obtuvo mayores porcentajes de pérdida de peso comparados con los resultados obtenidos en la tierra abonada, teniendo en cuenta el tiempo de exposición de las muestras en el medio de un mes (Figura 13).

MUESTRA	% PÉRDIDA DE PESO
	TIEMPO ( SEMANAS)
	4
0	0,993
1	0,765
2	0,758
3	0,340
4	0,300
5	0,168
6	0,000
7	0,139
8	0,270
11	0,000

**Tabla 5.** Porcentaje de Pérdida en peso durante un mes de exposición en el medio de cultivo durante un mes.



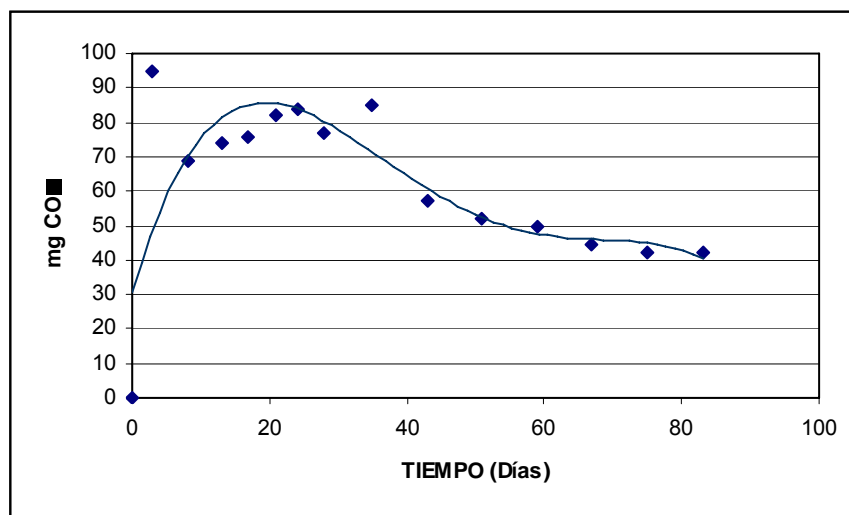
**Figura 13.** Porcentaje de Pérdida en peso, durante un mes de exposición en el medio de cultivo para cada ruta.

La Tabla 6 muestra la recopilación de los resultados obtenidos en porcentaje de pérdida de peso, en los diferentes medios degradativos, obteniéndose mayores valores en las muestras de poliuretano expuestas al medio de cultivo; debido a la cantidad presente de microorganismos desarrollados en el cultivo.

MUESTRA	MEDIO DE DEGRADACIÓN		
	TIERRA ABONADA (12 SEMANAS)	TIERRA ENRIQUECIDA CON MICROORGANISMOS (8 SEMANAS)	MEDIO DE CULTIVO (4 SEMANAS)
<b>0</b>	<b>1,354</b>	<b>0,676</b>	<b>0,993</b>
1	0,864	0,548	0,765
2	0,861	0,370	0,758
<b>3</b>	<b>0,503</b>	<b>0,460</b>	<b>0,340</b>
4	0,153	0,155	0,300
5	0,170	0,172	0,168
6	0,000	0,000	0,000
7	0,426	0,311	0,139
<b>8</b>	<b>0,522</b>	<b>0,525</b>	<b>0,270</b>
11	0,000	0,000	0,000

**Tabla 6.** Comparación del porcentaje de pérdida de peso de las muestras en los diferentes medios degradativos utilizados.

**3.1.2 Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación.** En la figura 14 se observa el comportamiento del dióxido de carbono emitido, como producto de la reacción de biodegradación, en función del tiempo de la prueba. Se muestra que en los primeros 20 días hubo un aumento en la cantidad de dióxido de carbono emitido y luego un descenso del mismo, con una tendencia a estabilizarse aproximadamente en el día 60; esto es debido a que la mayor cantidad de carbono emitido se produce en las primeras etapas de biodegradación aerobia. Estos resultados evidencian la biodegradación de los poliuretanos sometidos al ensayo.



**Figura 14.** Porcentaje Dióxido de carbono emitido como producto de la reacción de biodegradación.

**3.1.3 Dureza Shore A.** Una evidencia en el cambio de la estructura química del polímero es la disminución de las propiedades mecánicas del mismo. En este caso se estudió la variación de la dureza Shore A en función del tiempo y medio de degradación. En la Tabla 7 se muestran los valores de la dureza Shore A, de los poliuretanos obtenidos por las rutas planteadas, en función del tiempo de degradación, expuestos en tierra abonada.

MUESTRA	DUREZA SHORE A			
	TIEMPO ( SEMANAS)			
	0	4	8	12
0	52,00	50,00	47,67	45,33
1	58,67	58,33	57,00	57,00
2	52,67	52,33	52,00	52,00
3	69,33	67,67	67,67	66,67
4	70,33	70,00	69,33	68,67
5	70,33	70,00	69,67	69,67
6	96,66	96,00	95,67	94,33
7	88,33	86,00	85,00	84,33
8	70,33	70,00	67,33	67,00
11	98,33	97,00	95,67	95,00

**Tabla 7.** Dureza Shore A de los poliuretanos degradados en tierra abonada en función del tiempo.

En la Tabla 8 se muestra la comparación de los valores de dureza Shore A, obtenidos en la tierra abonada y en el medio de cultivo durante el tiempo de exposición; obteniéndose las mayores disminuciones de dureza en el medio de cultivo.

MUESTRA	DUREZA INICIAL	DUREZA SHORE A FINAL		
		TIERRA ABONADA (12 SEMANAS)	TIERRA ENRIQUECIDA CON MICROORGANISMOS (8 SEMANAS)	MEDIO DE CULTIVO (4 SEMANAS)
0	52,00	45,33	46,33	42,67
1	58,67	57,00	58,67	57,33
2	52,67	52,00	52,67	52,67
3	69,33	66,67	66,67	62,00
4	70,33	68,67	68,67	66,00
5	70,33	69,67	69,33	69,33
6	96,66	94,33	95,00	95,00
7	88,33	84,33	85,00	84,67
8	70,33	67,00	78,00	68,00
11	98,33	95,00	95,67	94,33

**Tabla 8.** Comparación de la dureza Shore A final de las muestras expuestas en los diferentes medios degradativos.

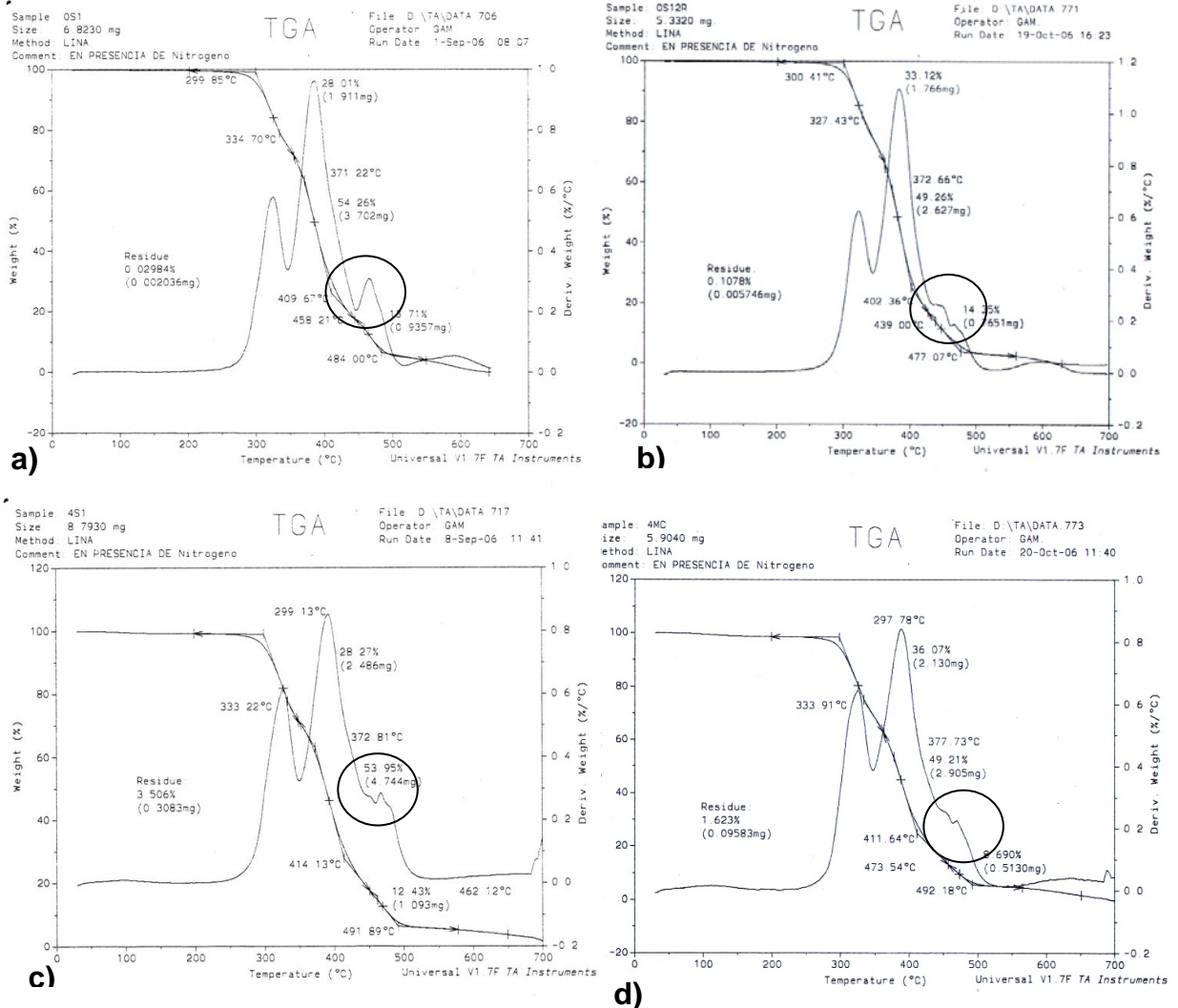
**3.1.4 Ataque químico.** Un menor grado de hinchamiento del material, frente al ataque de solventes, indica que la estructura posee una mayor densidad de entrecruzamiento. En la Tabla 9 se observa el porcentaje de hinchamiento de las muestras en los diferentes medios degradativos. El grado de entrecruzamiento de todos los poliuretanos disminuye a medida que pasa el tiempo de degradación, debido al rompimiento de enlaces de la cadena polimérica; por lo que, el grado de hinchamiento frente al ataque de solventes aumenta. Se encontró que las muestras con mayor diferencia en el porcentaje de hinchamiento, después de ser sometidas al ataque microbiano, fueron la muestra 0 y la muestra 3 (ruta 2). Los resultados evidencian un mayor cambio en la estructura química de estos poliuretanos.

MUESTRA	% HINCHAMIENTO		
	0 SEMANAS	TIERRA ABONADA (12 SEMANAS)	MEDIO DE CULTIVO (4 SEMANAS)
0	29,857	32,150	50,812
1	29,877	30,836	29,738
2	29,135	30,617	29,870
3	24,380	26,905	39,211
4	27,156	24,138	26,235
5	25,287	24,551	23,946
6	18,820	16,099	15,250
7	22,437	20,805	20,470
8	25,190	24,584	24,384
11	29,550	32,809	28.943

**Tabla 9.** Comparación del porcentaje de hinchamiento de las muestras expuestas en los diferentes medios degradativos.

**3.1.5 Análisis Termogravimétrico (TGA).** El análisis termogravimétrico constituye una evidencia del cambio en la estructura química por efecto del proceso de biodegradación. La curva de TGA de las muestras de poliuretano muestra en general tres zonas de degradación. En la primera hay una pérdida de peso del material que corresponde a la pérdida de humedad, oligómeros, hidrocarburos alifáticos lineales de aceite de higuera y almidón – en los poliuretanos en los cuales este se incorporó sin modificación-. La pérdida de peso en la segunda zona, representa la degradación térmica o rompimiento del entrecruzamiento del poliuretano. Finalmente, en la tercera zona se da la completa descomposición de las redes de uretano. Los TGA de las muestras analizadas, de cada ruta se muestran en el Anexo D. 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. En la Figura 15 se muestra las curvas de TGA para la muestra de aceite de higuera (Muestra N°0) y muestra N°4 (Ruta 2) antes y después de la exposición de la misma en tierra abonada durante 3 meses. En los termogramas de estas muestras, se encontró una mayor pérdida de peso

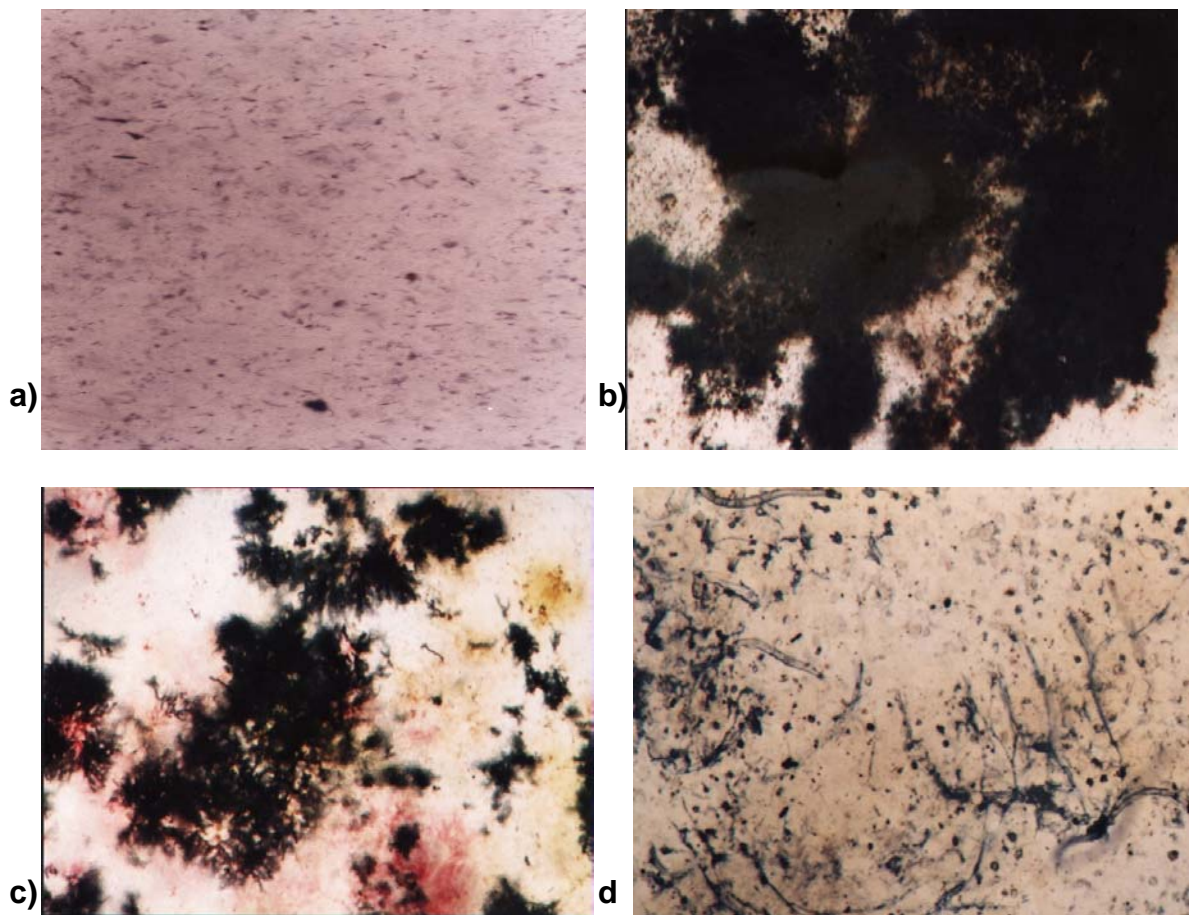
en la primera zona debido posiblemente a la formación de oligómeros formados por la descomposición de la cadena principal de uretano que se evidencia en el cambio resaltado en la zona 3.



**Figura 15.** Termogramas de la muestra de poliuretano a) N° 0 (Aceite de Higuierilla NCO/OH=0.9), sin degradar (0 semanas), b) N° 0, 12 semanas de degradación, c) N°4 (Aceite de higuierilla / 5% almidón sin modificar con MDI. NCO/OH= 1), sin degradar, y d) N°4, 12 semanas de degradación

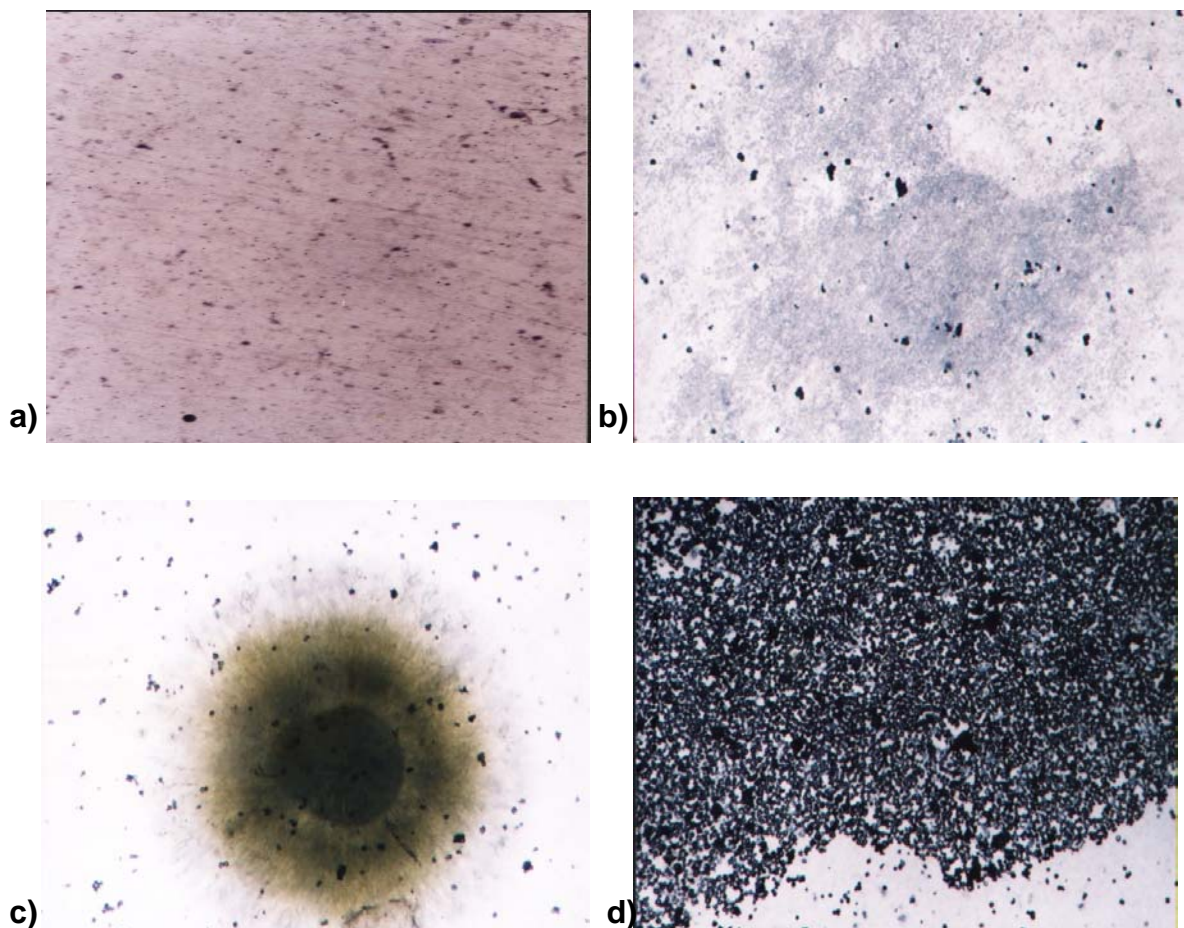
**3.1.6 Microfotografías ópticas.** En la Figura 16 y 17 se evidencia la degradación del material, ya que se observa un cambio físico en la estructura del poliuretano

como pérdida de brillo, color, aparición de grietas e imperfecciones, debido al ataque de microorganismos en la estructura del mismo. Los cambios físicos más destacados son los de las muestras N° 0 y N° 3. Es evidente en estas microfotografías el ataque a la estructura del polímero por biodegradación. Se observa la formación de fracturas, debido al consumo del material por los microorganismos, a medida que avanza la degradación. Se observan cavidades sobre la superficie después del compostaje, sugiriendo la penetración de los microorganismos a la matriz del poliuretano.



**Figura 16.** Microfotografías muestra N° 0 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) Degradada en tierra abonada y enriquecida con microorganismos durante 2 meses, d) Degradada en el medio de cultivo durante 1 mes.

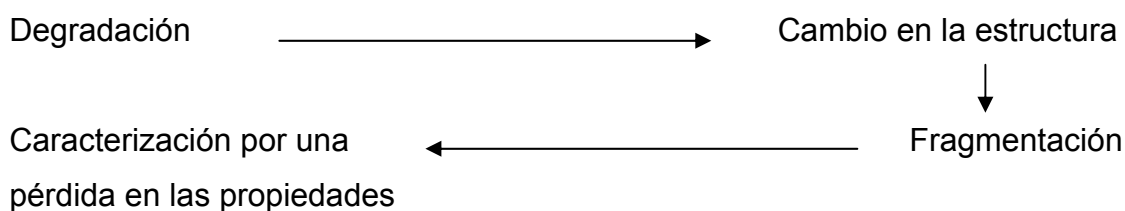
En la Figura 17 se encuentra la microfotografía del poliuretano obtenido a partir de aceite de higuera sin modificar con la incorporación de un 3% de almidón. Se observa en la Figura 17.a el almidón, disperso en la matriz de poliuretano, como puntos negros; en las Figuras 17.b, 17.c y 17.d se observa la acción de los microorganismos sobre los gránulos de almidón; se observa que la forma y apariencia de los gránulos cambia, evidenciando el ataque de los microorganismos. Estos cambios se deben a la descomposición del almidón en unidades estructurales más pequeñas.



**Figura 17.** Microfotografías muestra N° 3 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) y d) Degradada en tierra abonada y enriquecida con microorganismos durante 2 meses.

### 3.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En general, degradación es el proceso donde la deterioración de las propiedades de un polímero toma lugar debido a diferentes factores – en este caso por el ataque de microorganismos-. Como una consecuencia de la degradación los fragmentos pequeños contribuyen convirtiendo el material en quebradizo, por lo que su vida útil disminuye. El mecanismo general de degradación de los poliuretanos es el siguiente:



En los resultados de la pérdida de peso, se encontró que la muestra con mayor pérdida de peso – en todos los medios de degradación, bajo las condiciones de compostaje descritas anteriormente – fue el poliuretano obtenido a partir del aceite de higuera sin modificar. Este resultado se puede explicar ya que la acción de los microorganismos es beneficiada por el bajo índice de entrecruzamiento de estos poliuretanos. La degradación por hidrólisis de la cadena de polímero se ve favorecida por contener grupos funcionales como grupos –OH y grupos ésteres de las cadenas de ácidos grasos del aceite (propensos tanto a la hidrólisis enzimática como a la hidrólisis química).

Se encontró que la pérdida de peso de los poliuretanos obtenidos por la ruta 1 (muestra 2) fue un poco menor comparado con los resultados obtenidos del aceite de higuera sin modificar; esto puede deberse a dos factores relacionados con el incremento en la funcionalidad del polioliol, que actúan en contraposición: el proceso de degradación se ve favorecido debido a que las cadenas del poliuretano poseen una mayor cantidad de grupos –OH propensos a la degradación, pero, por el

contrario al incrementar la funcionalidad del polioliol se incrementa la densidad de entrecruzamiento del polímero, lo que dificulta la acción de los microorganismos.

Se encontró que los poliuretanos sintetizados de polioles resultado de la incorporación física del almidón – ruta 2 – fueron más susceptibles al ataque microbiano; debido a que los gránulos de almidón de la estructura se degradan más fácilmente debido a la acción de los microorganismos (los microorganismos producen enzimas específicas capaces de romper estos polímeros en unidades más pequeñas). Se encontró que al incrementar el porcentaje de almidón la pérdida de peso de la muestra, sometida al proceso de degradación según las condiciones descritas anteriormente, disminuye (muestras 3, 4 y 5 con un porcentaje de almidón del 3%, 5% y 9%, respectivamente); éste fue un resultado no esperado en la investigación. Este comportamiento se puede explicar debido a que posiblemente las interacciones (enlaces puentes de hidrógeno) entre el almidón y la matriz de poliuretano dificultan el proceso de degradación. Al incrementar los enlaces tipo puentes de hidrógeno entre los grupos –OH del almidón y los grupos ésteres del aceite, el carácter biodegradable de estos grupos disminuye. Esto coincide con algunos trabajos previos <sup>[12]</sup> donde se reporta el uso del almidón como compatibilizante de la red de poliuretano. Parte de este efecto puede deberse también, a que la estructura de estos poliuretanos es más rígida debido al efecto como reforzante del almidón dentro de la estructura del polímero. El efecto reforzante del almidón depende fuertemente de la habilidad de éste para formar una red, resultado de las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno. Estas interacciones son mas intensas a medida que se incrementa el porcentaje de almidón.

En esta ruta también se encontró una disminución en la pérdida de porcentaje de peso al aumentar la relación NCO/OH en los polioles de las muestras 6, 7, y 8, con una relación 0.9, 0.8 y 0.7 respectivamente; esto debido a que un aumento en la relación NCO/OH del polioliol conlleva a un aumento en la densidad de

entrecruzamiento del material lo que hace más difícil el ataque microbiano a la estructura del poliuretano.

Finalmente se encontró que los poliuretanos sintetizados a partir de los polioli-glucósidos (ruta 3) obtenidos a partir de la modificación química del almidón, presentaron la pérdida de peso más baja (casi nula) entre todos los materiales obtenidos por las distintas rutas. Este comportamiento obedece a que estos materiales poseen una alta densidad de entrecruzamiento, debido a la alta funcionalidad del polioli. Estos resultados eran los esperados, debido a la rigidez de los materiales obtenidos. La modificación química del almidón evita la acción de los microorganismos, debido al cambio en la naturaleza del sustrato.

Como se mencionó anteriormente el proceso de biodegradación es caracterizado por un cambio en las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas del material. Al relacionar los datos logrados en el seguimiento de las propiedades mecánicas, químicas y térmicas (dureza, resistencia al ataque químico, TGA y microfotografías ópticas), con los resultados de pérdida de peso durante el proceso de degradación en diferentes medios bióticos de los poliuretanos obtenidos por las rutas propuestas, se evidencia que los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera sin modificar y la ruta 2, poseen el mayor carácter biodegradable. Esto se debe, en el caso de aceite, a la degradación de los grupos hidroxilo y carbonilo de la estructura del poliuretano propenso a la biodegradación. En el caso de los poliuretanos obtenidos por la ruta 2, se debe al carácter biodegradable del almidón, como se explicó anteriormente.

## CONCLUSIONES

- Se estudió la biodegradación, en diferentes medios bióticos, de poliuretanos sintetizados a partir de los polioles obtenidos por las rutas: 1. Modificación del aceite por reacción de transesterificación con pentaeritritol <sup>[6]</sup>, 2. Suspensiones (mezcla física): Aceite-almidón y aceite modificado por reacción de transesterificación con pentaeritritol y el almidón de yuca <sup>[10]</sup> y 3. Modificación química del almidón por glucosilación utilizando glicerol, y posterior transesterificación con el aceite de higuera y polioles derivados <sup>[14]</sup>. Se obtuvo mediante las pruebas de pérdida de peso, una estimación del carácter biodegradable de las muestras, que varía de la siguiente forma, según la ruta de obtención del poliol:

*Aceite de higuera sin modificar > Ruta 2 > Ruta 1 > Ruta 3*

- Se encontró que los poliuretanos obtenidos del aceite sin modificar presentan mayor carácter biodegradable debido a su bajo grado de entrecruzamiento y a la cantidad de grupos OH, seguidos de los poliuretanos derivados de los polioles obtenidos por la ruta 2 debido a las interacciones entre el almidón y la matriz del polímero y a la rigidez de los materiales con almidón. En el caso de los poliuretanos derivados de los polioles obtenidos por la ruta 3 (glucosilación del almidón), la biodegradabilidad fue mínima debido a su alto grado de entrecruzamiento que dificultó el ataque de los microorganismos al material.
- Se encontró que el carácter biodegradable de los poliuretanos depende del grado de entrecruzamiento del material y la cantidad de grupos funcionales (como -OH y grupos ésteres de las cadenas de ácidos grasos del aceite, propensos tanto a la hidrólisis enzimática como a la hidrólisis química). Al incrementar la densidad de entrecruzamiento y las interacciones en las cadenas, disminuye el carácter biodegradable de las muestras.

## BIBLIOGRAFÍA

1. ASTM D-5988. Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting (2004).
2. ASTM D-4972. Standard Test Method for pH of Soils (2001).
3. BILLMEYER, Fred. Ciencia de los polímeros. Barcelona: Reverté, 1975. p. 129 - 136.
4. CABRERA, Juan y NAVAS, Kelly. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano y redes poliméricas interpenetradas (IPNs) a partir de poliolsuspensiones de aceite de higuera y almidón de yuca y estireno. Bucaramanga 2005. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
5. DESAI, Sonal., THAKORE, I.M., SARAWADE, B.D., DEVI, Surekha. Structure-Property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. En Polym. Eng. Sci. 40(5), p. 1200-1210, 2000.
6. DUARTE, Diana y VALDIVIESO, María Lucía. Obtención y Caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Aceite de higuera modificado. Bucaramanga, 2004. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
7. GÓMEZ, Marco. Química orgánica. Bogotá, 1988. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias, p. 191 - 196.

8. Guía ambiental para el sector plásticos Colombia. Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial de la República de Colombia. Bogotá, 2004.
9. Handbook of polymer degradation. Second edition. Edited by Halim Hamid. Marcel Dekker, INC., USA, 2000.
10. HERNÁNDEZ, Juan Carlos y POSADA, José Antonio. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Almidón de yuca y Aceite de higuera modificados. Bucaramanga, 2005. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
11. HERNÁNDEZ, Monica P., y ORJUELA, Miguel A. Estudio de las rutas de síntesis de poliuretanos a través del tratamiento químico de Poli Etilen Tereftalato, (PET), post - consumo. Bucaramanga 2004. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
12. LORENZO, A.T, SABINO, M.A y MULLER, A.J. Estudio De La Biodegradación De Una Polimezcla De Poli( E -Caprolactona) Y Almidón De Maiz (Pcl/Alm) Y Su Compatibilización Con Almidón Plastificado. En Rev. LatinAm. Met. Mat., 23(2), p.25-35, 2003.
13. MARTÍNEZ, María., RAMÍREZ, H Patricia. 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 (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.
14. PULIDO, Jorge E., RAMÍREZ, Álvaro., VALERO, Manuel F., CHENH, Zhengdong. Polyurethane networks based on castor oil modified by transesterification and cassava starch addition. En: IMRC –XV International Materials Research Congress. México: Cancun, 2006.

15. PULIDO, Jorge E., RAMÍREZ, Álvaro., VALERO, Manuel F., CHENH, Zhengdong. Simultaneous interpenetrating polymer networks based on modified castor oil polyurethane and polystyrene. En: IMRC –XV International Materials Research Congress. México: Cancun, 2006.
16. Norma ASTM D-543-87. Testing for resistance of plastics to chemical reagents.
17. Norma ASTM-D785. Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials.
18. RATO, Jo Ann., STENHOUSE, Peter J., AUERBACH, Margaret., FARRELL, Richard. Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic aliphatic polyester/starch system. En *Polymer*, 40, p. 6777 -6788, 1999.
19. SANTAYANON, R., WOOTHIKANOKKHAN, J., Modification of cassava starch by using propionic anhydride and properties of the starch-blended polyester polyurethane. En *Carbohydrate Polymers*, 51, p. 17-24, 2003.
20. SHIN, Boo-young., BALAKRISHNAN, Sunder y NARAYAN, Ramani. Rheological, Mechanical and Biodegradation studies on blends of thermoplastic starch and polycaprolactone. En *Polymer Engineering and Science*, 44(8), p. 1429-1438, 2004.
21. SOCARRÁS, Jorge., DUARTE, Maria Susana. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Metilén Difenil Diisocianato (MDI) y aceite de higuera modificados con almidón de yuca. Bucaramanga 2005. Trabajo de Grado (Ingeniero Químico). Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química.

## **ANEXOS**

## **ANEXO A. GLOSARIO**

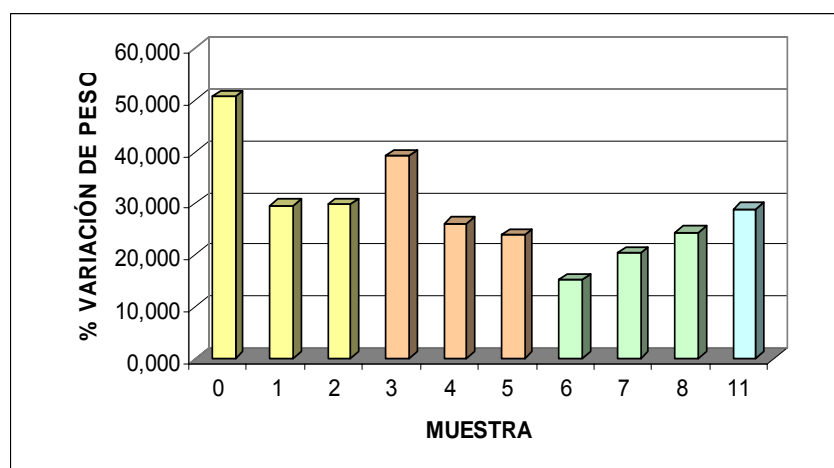
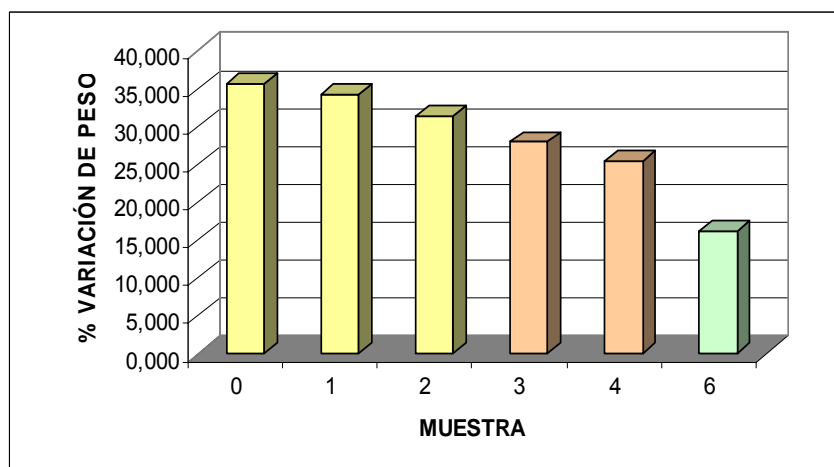
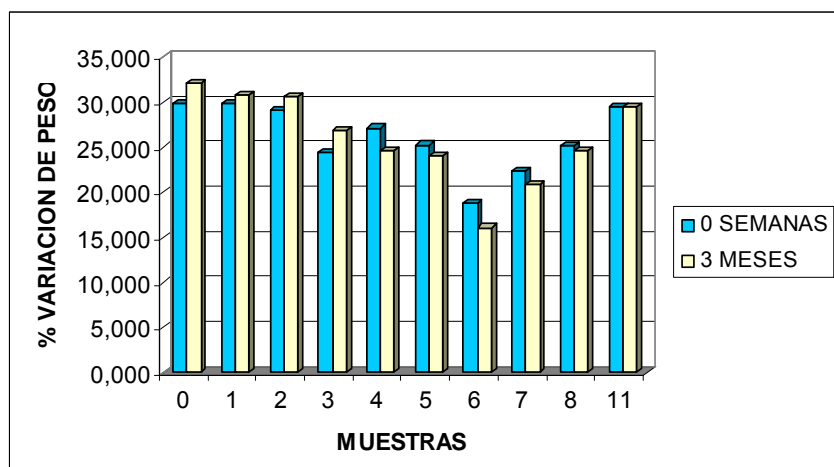
- **Poliadición:** Reacción química entre dos moléculas diferentes, que cuentan, cada una, al menos, con dos grupos funcionales.
- **Enzima extracelular:** Macromolécula biológica que es segregada por células para actuar como catalizador en procesos metabólicos. La mayoría de las enzimas son proteínas, aunque ciertos ARN, llamados ribozimas, también tienen actividad catalítica.
- **Metabolismo:** conjunto de reacciones bioquímicas común en todos los seres vivos, que ocurren en las células, para la obtención e intercambio de materia y energía con el medio ambiente y síntesis de macromoléculas a partir de compuestos sencillos con el objetivo de mantener los procesos vitales (nutrición, crecimiento, relación y reproducción).
- **Agar nutritivo.** El Agar es un coloide extraído principalmente, de las algas rojas. Una de las aplicaciones más importantes es la de su gran utilidad como medio de cultivo de bacterias. Destacan entre las ventajas que posee para este efecto, las siguientes, Su resistencia a no ser licuado por las bacterias, permanece en estado sólido a la temperatura de incubación y no sufre desgarros al efectuar la siembra de bacterias.

**ANEXO B. DIÓXIDO DE CARBONO EMITIDO COMO PRODUCTO DE LA  
REACCIÓN DE BIODEGRADACIÓN**

DÍA	T°C	HUMEDAD%	pH	VOLUMEN HCl ml	mg CO <sub>2</sub> PRODUCIDO
0	25	42,92	6,5		0
3	24			17,2	94,6
8	24,5	47,75	6,5	12,5	68,75
13	25			13,5	74,25
17	23,5			13,8	75,9
21	22,5	44,14	6,5	14,9	81,95
24	24			15,2	83,6
28	23			14	77
35	23	45.84	6.5	15,5	85,25
43	23			10,4	57,2
51	22			9,5	52,25
59	24	43.62	6.5	9,5	52,25
67	25			8,1	44,55
75	25			7,7	42,35
83	22	46.95	6.5	7.7	42.35

**Tabla B1.** Producción de CO<sub>2</sub> de la reacción de biodegradación

**ANEXO C. RESISTENCIA AL ATAQUE QUÍMICO DE LOS POLIURETANOS  
DEGRADADOS**



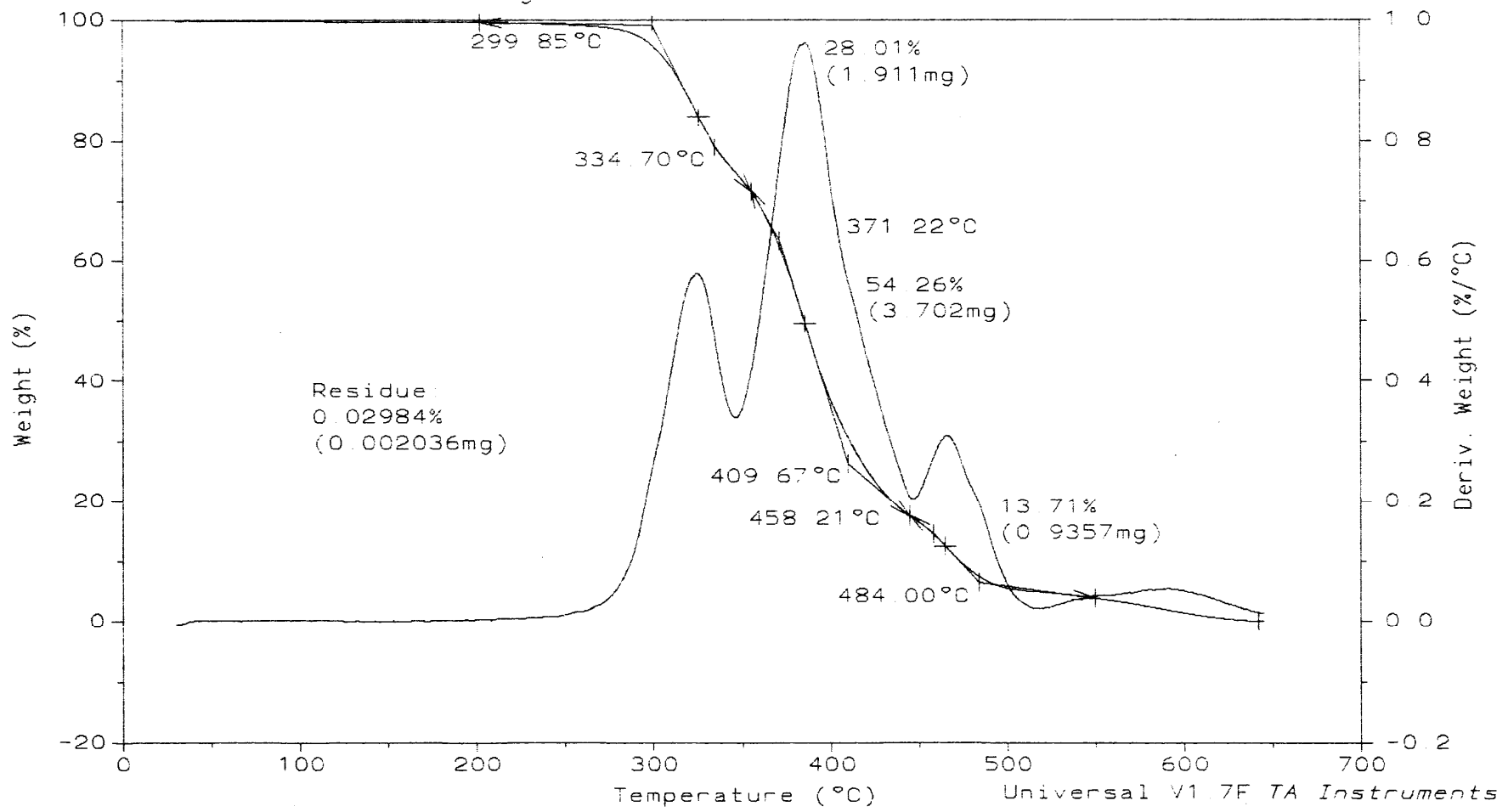
**Figura C1.** Prueba de ataque químico de las muestras de poliuretanos expuestas a: a) Tierra abonada en función del tiempo de degradación, b) Tierra abonada y enriquecida con microorganismos (2 meses), c) Medio de cultivo (1 mes).

**ANEXO D. ANÁLISIS TERMOGAVIMÉTRICO (TGA) DE LOS POLIURETANOS  
DEGRADADOS**

Sample: OS1  
Size: 6.8230 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA 706  
Operator: GAM.  
Run Date: 1-Sep-06 08:07

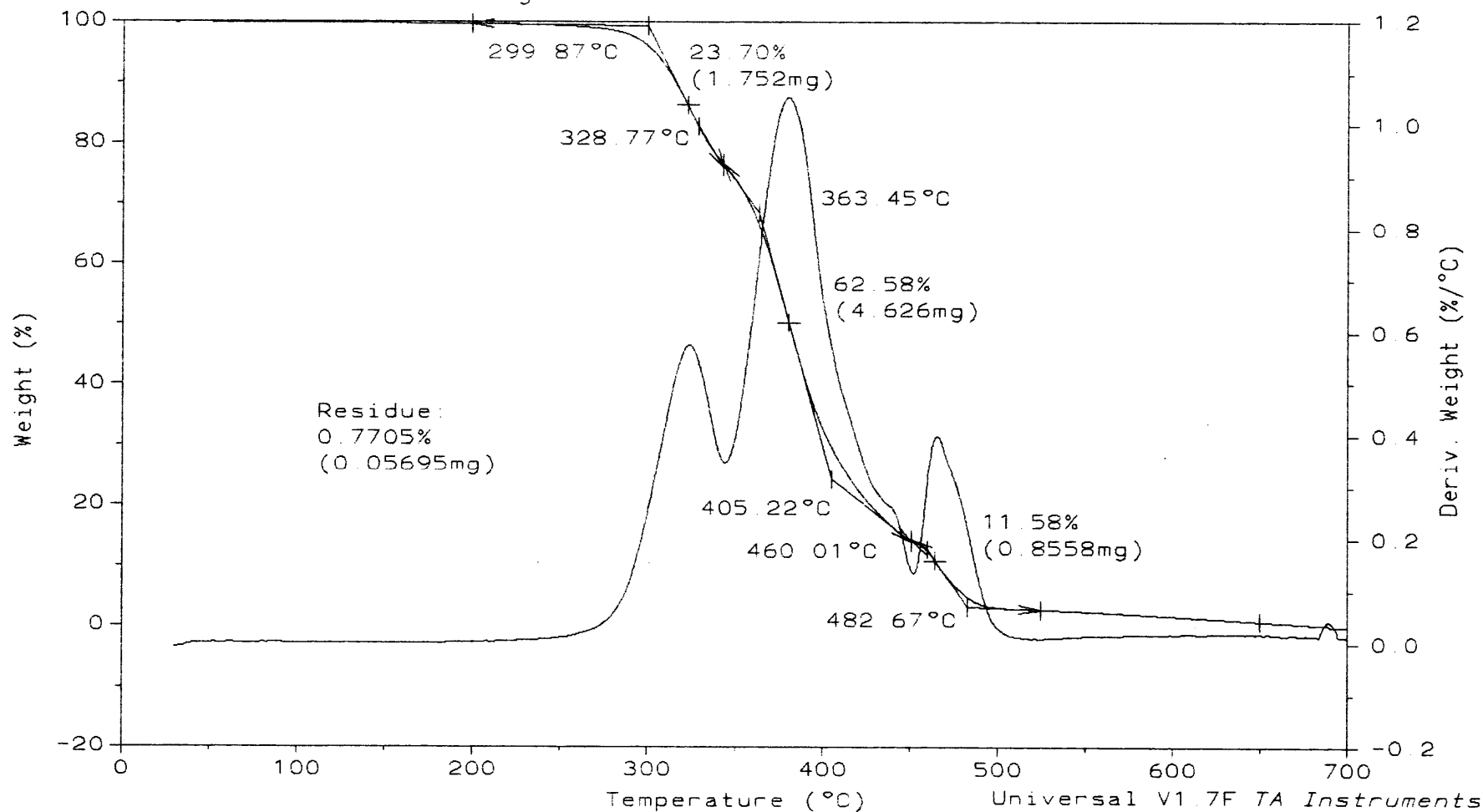


**MUESTRA 0, SEMANA 0, TIERRA ABONADA**

Sample: OS4  
Size: 7.3920 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.733  
Operator: GAM  
Run Date: 20-Sep-06 14:24

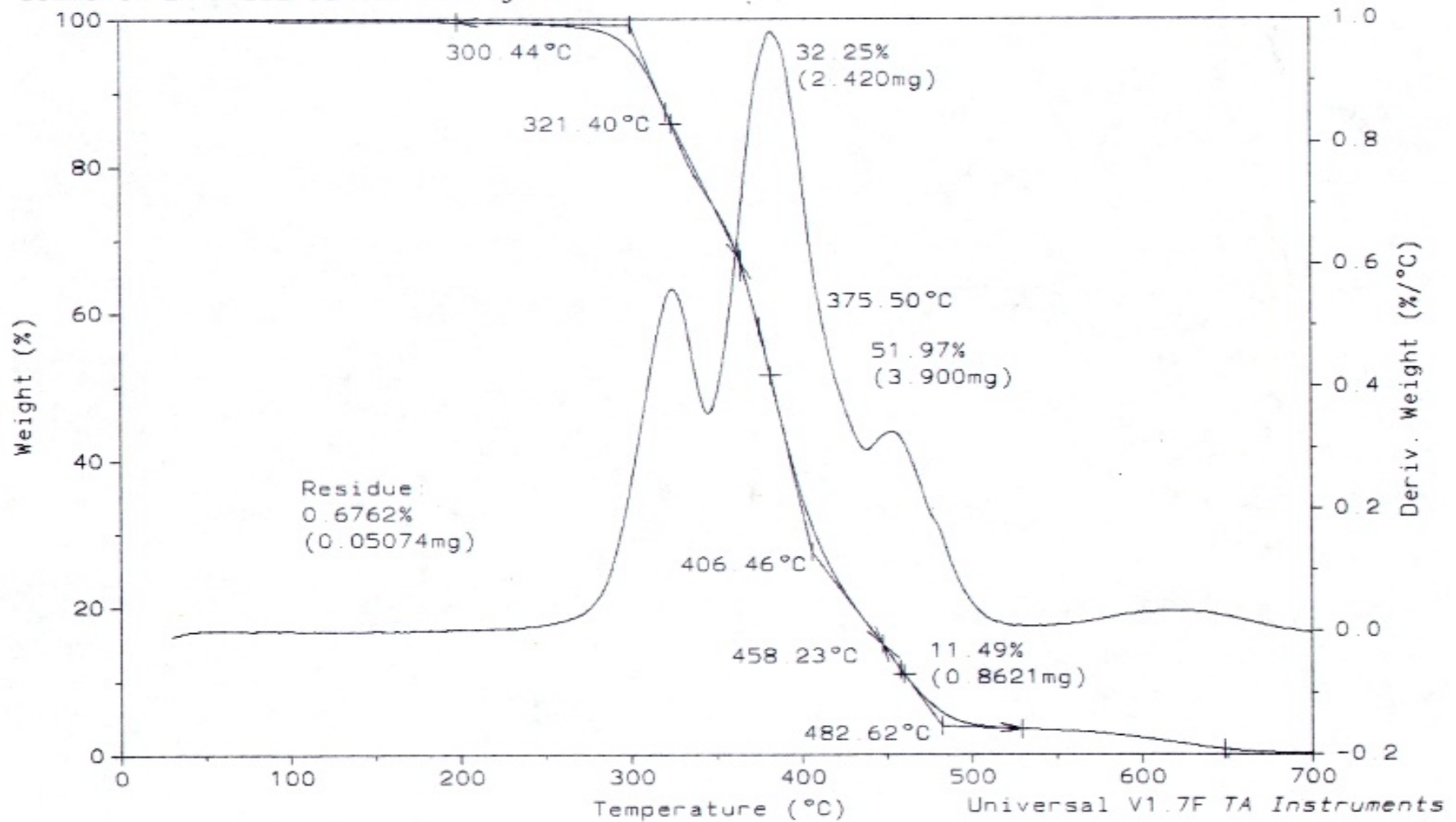


MUESTRA 0, SEMANA 4, TIERRA ABONADA

Sample: OS8  
Size: 7.5040 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.757  
Operator: GAM  
Run Date: 10-Oct-06 14:16

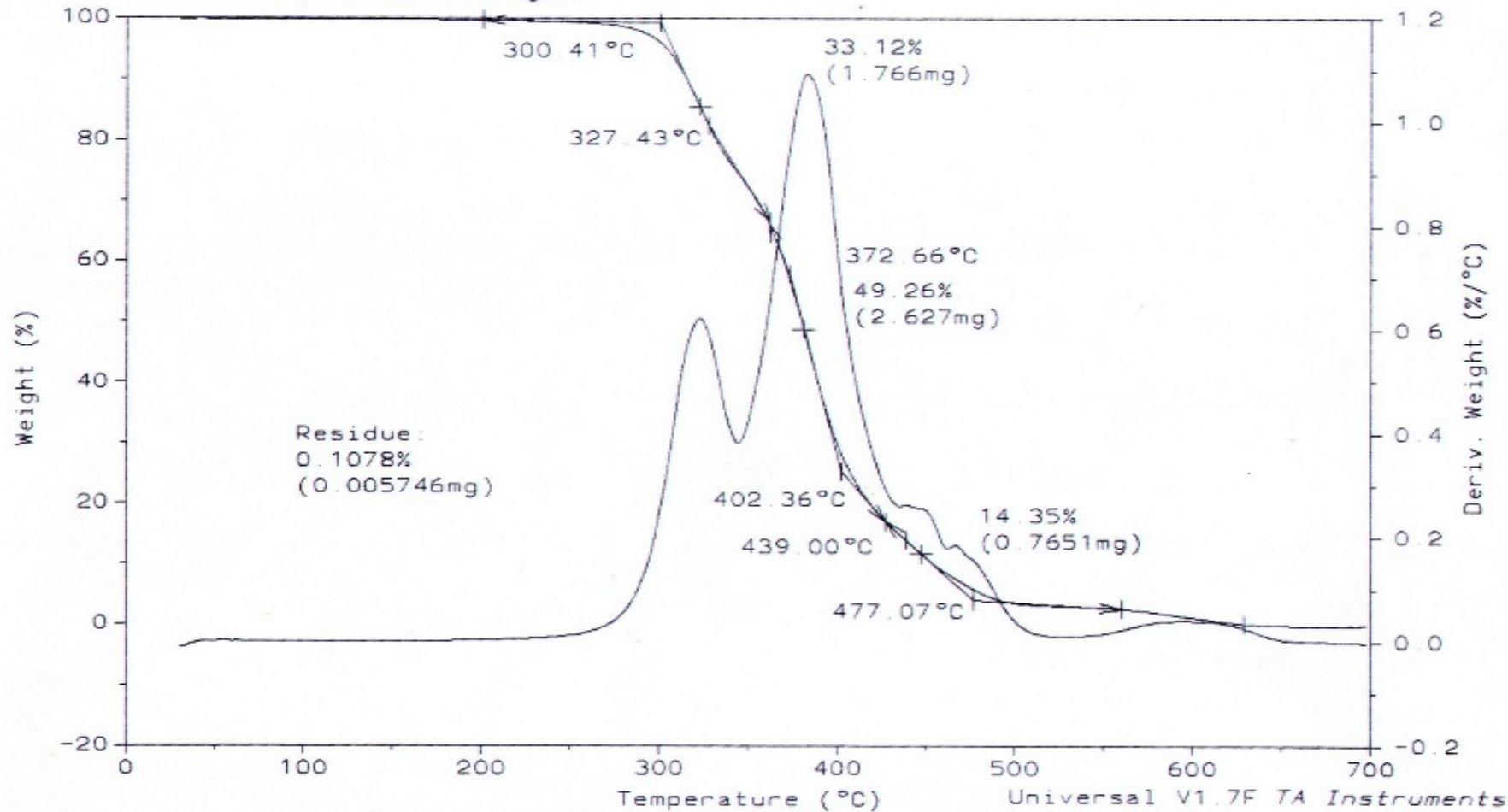


MUESTRA 0, SEMANA 8, TIERRA ABONADA

Sample: DS12R  
Size: 5.3320 mg.  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.771  
Operator: GAM.  
Run Date: 19-Oct-06 16:23

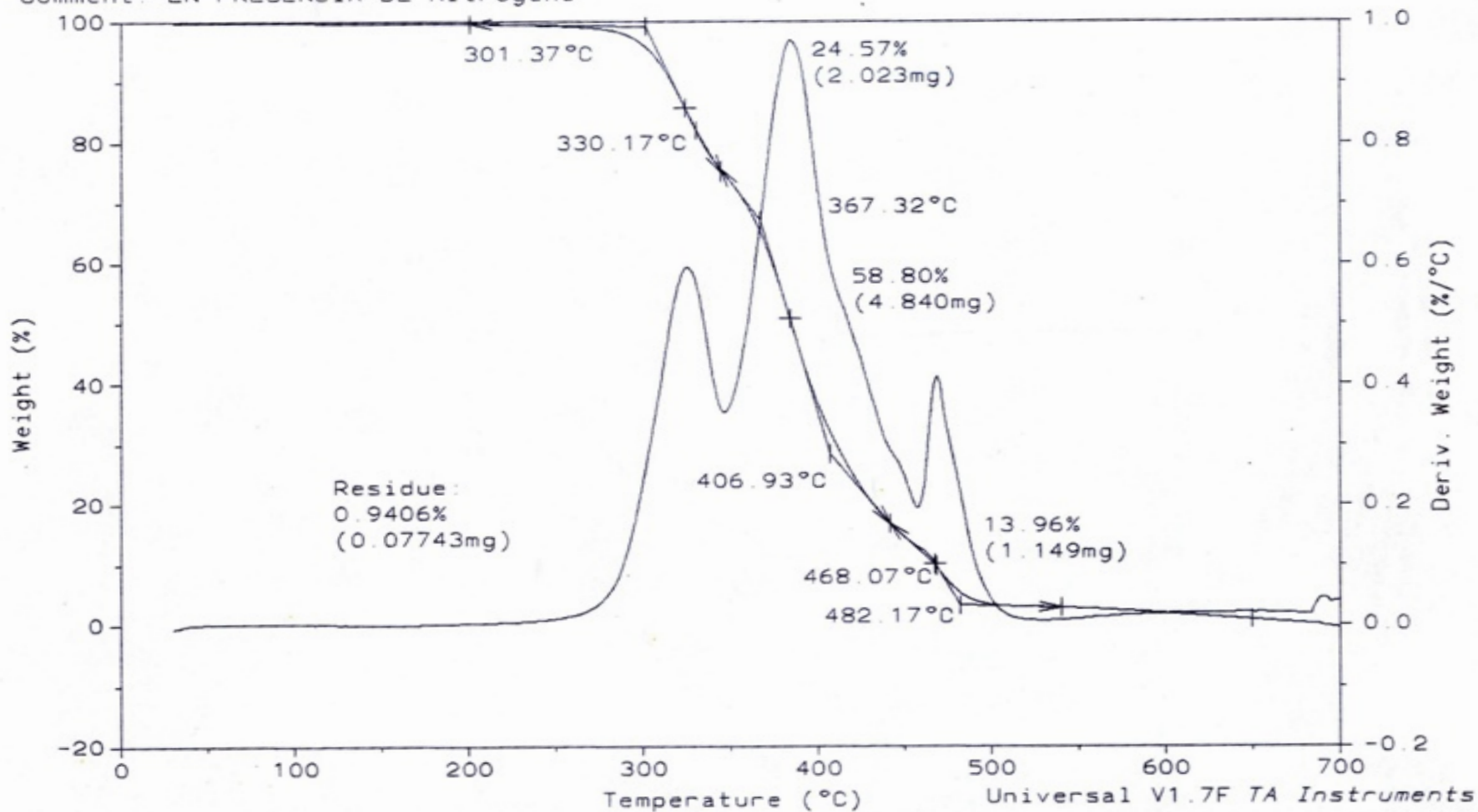


MUESTRA 0, SEMANA12, TIERRA ABONADA

Sample: OMC  
Size: 8.2320 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.775  
Operator: GAM  
Run Date: 20-Oct-06 18:13

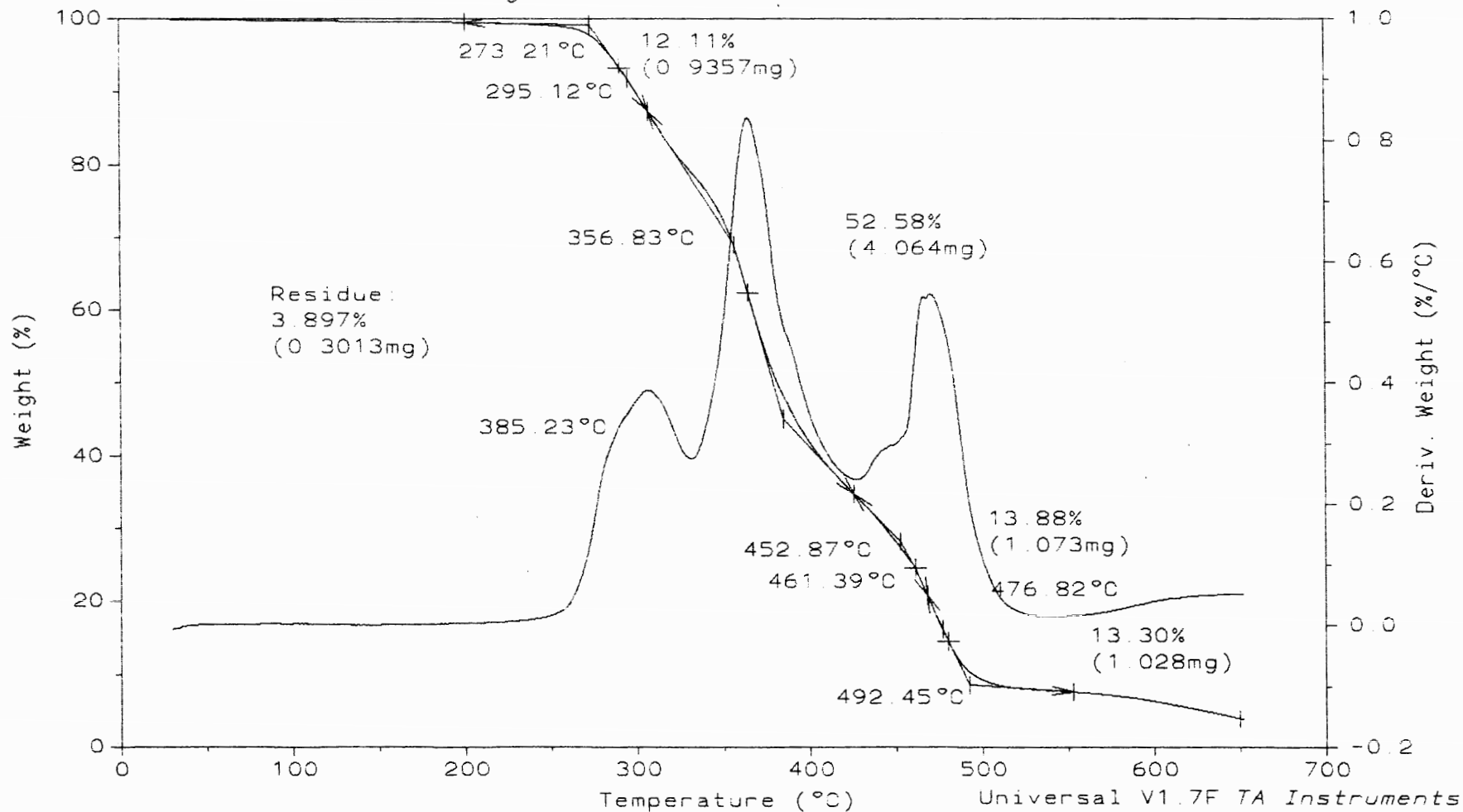


MUESTRA 0, SEMANA 4, MEDIO DE CULTIVO

Sample: 2S1  
Size: 7.7300 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA 714  
Operator: GAM.  
Run Date: 7-Sep-06 08:37

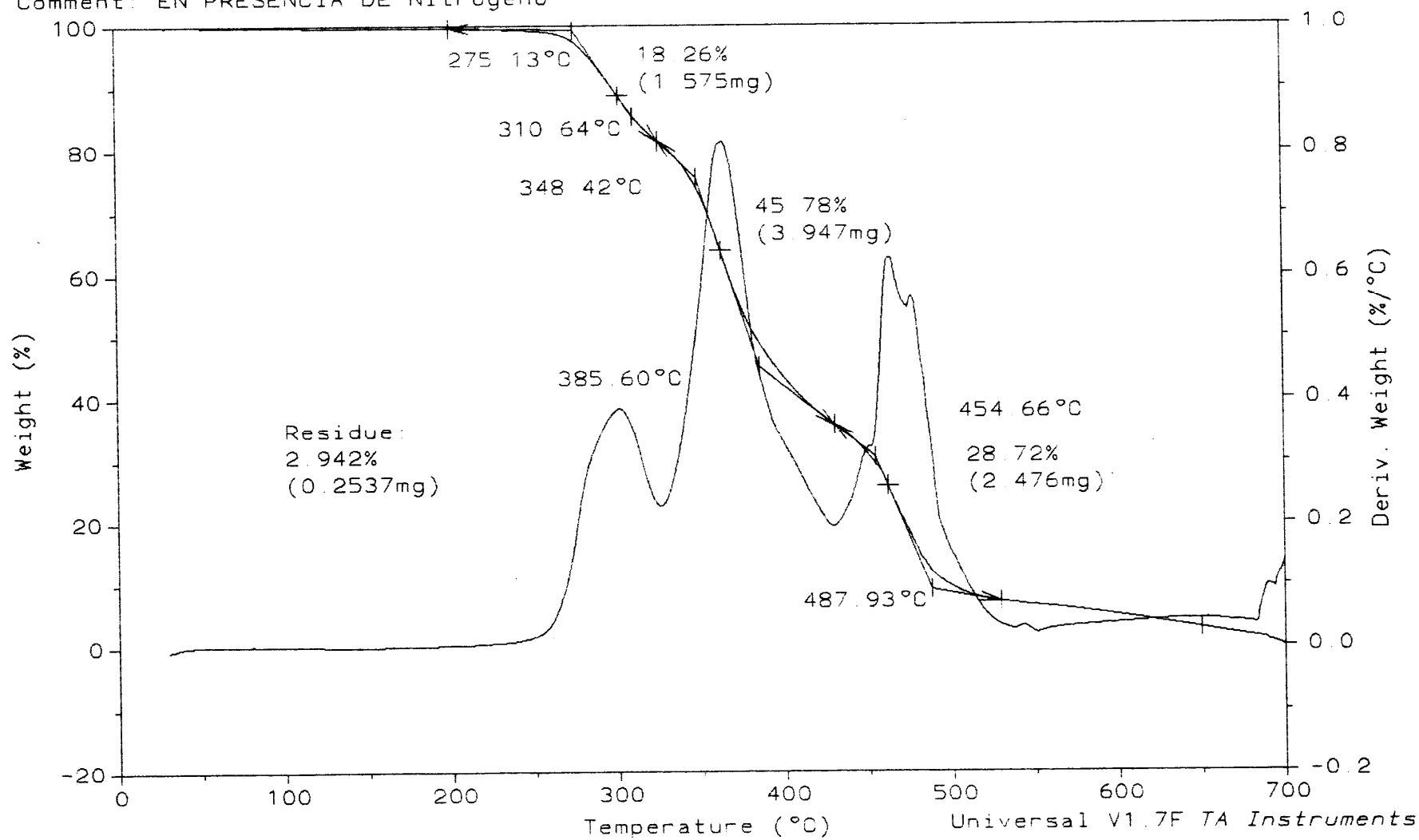


**MUESTRA 2, SEMANA 0, TIERRA ABONADA**

Sample: 2S4  
Size: 8.6220 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.737  
Operator: GAM  
Run Date: 22-Sep-06 08:37

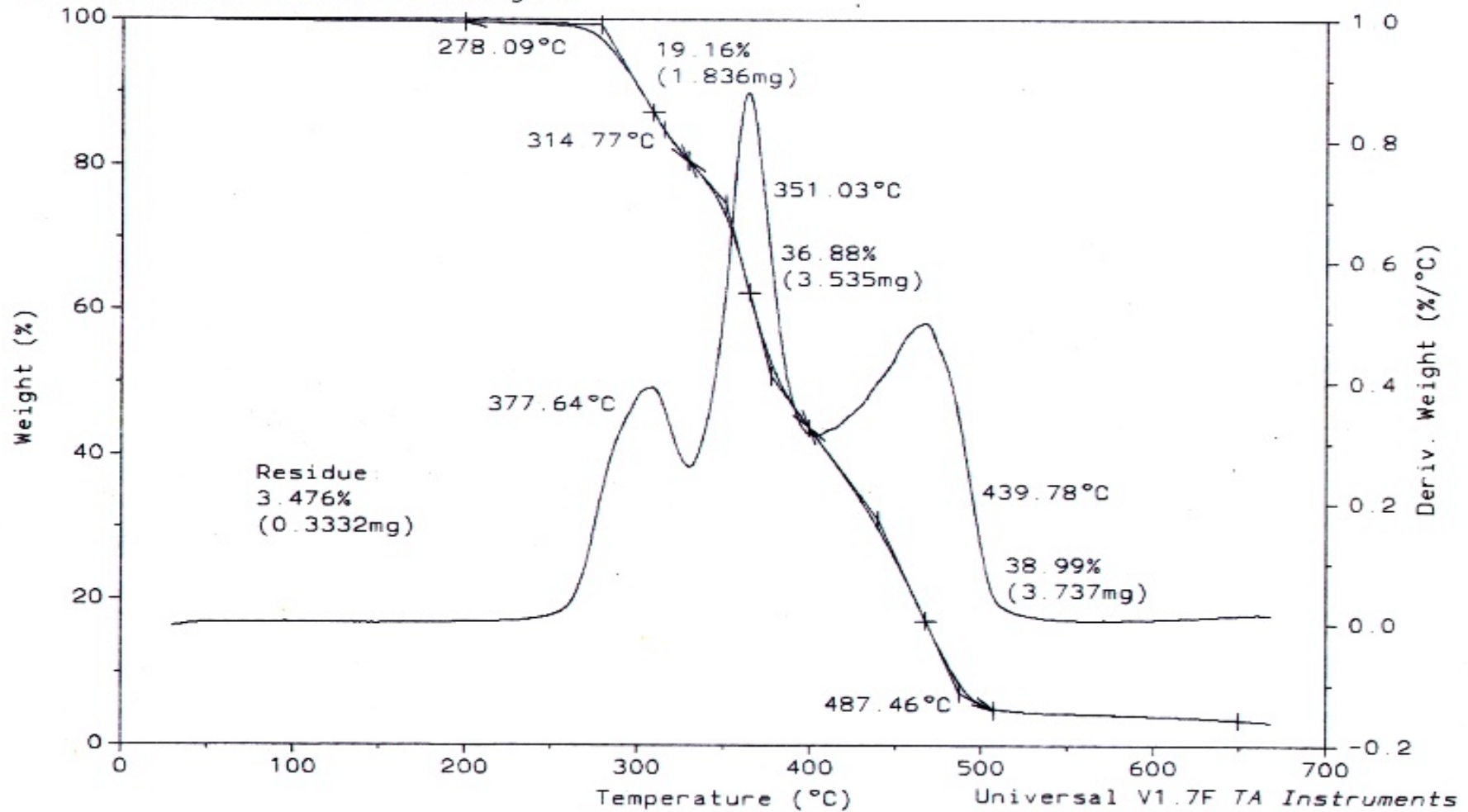


MUESTRA 2, SEMANA 4, TIERRA ABONADA

Sample: 2S8  
Size: 9.5840 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.761  
Operator: GAM  
Run Date: 11-Oct-06 15:26

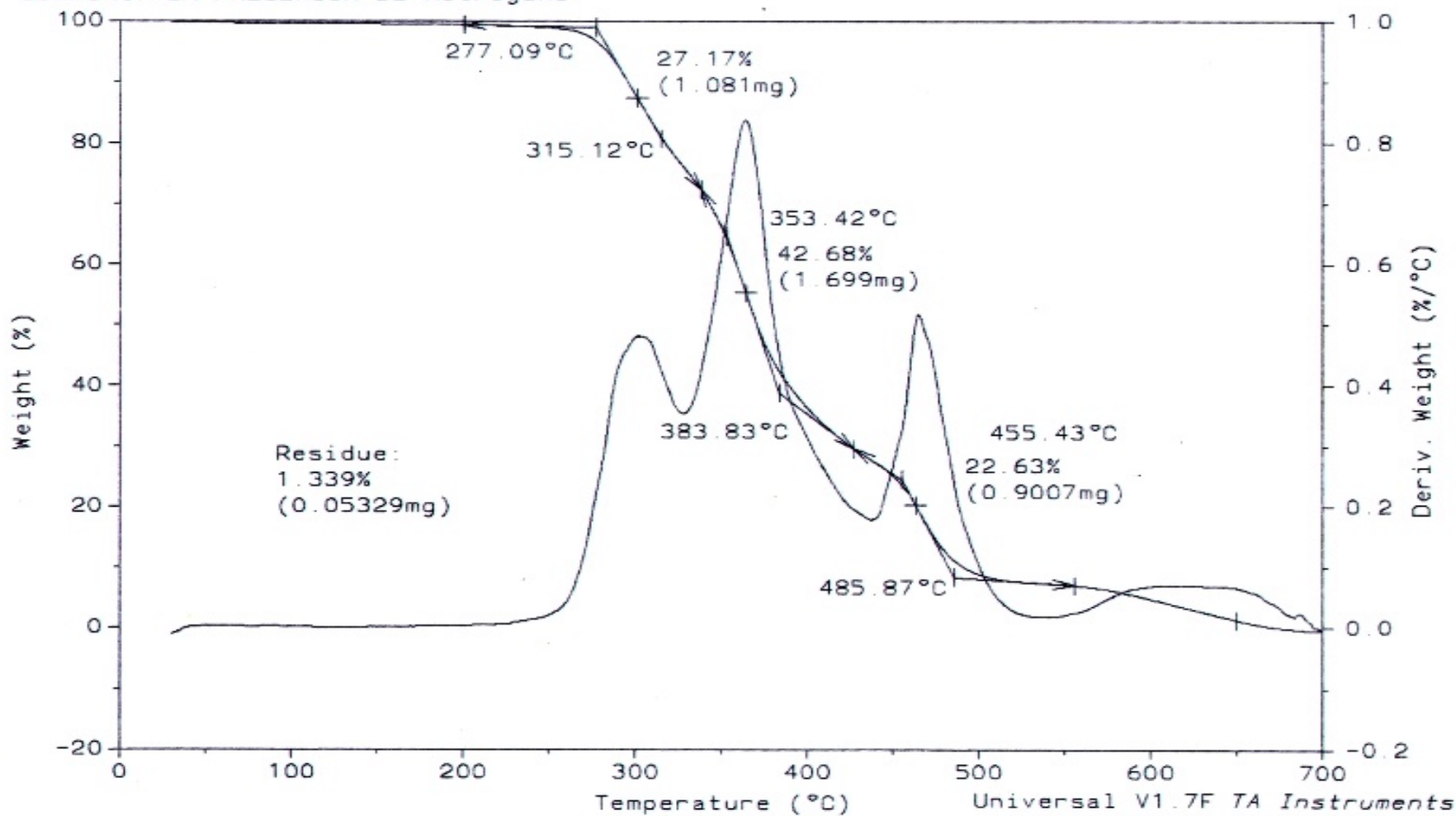


MUESTRA 2, SEMANA 8, TIERRA ABONADA

Sample: 2S12  
Size: 3.9800 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.776  
Operator: GAM  
Run Date: 21-Oct-06 07:51

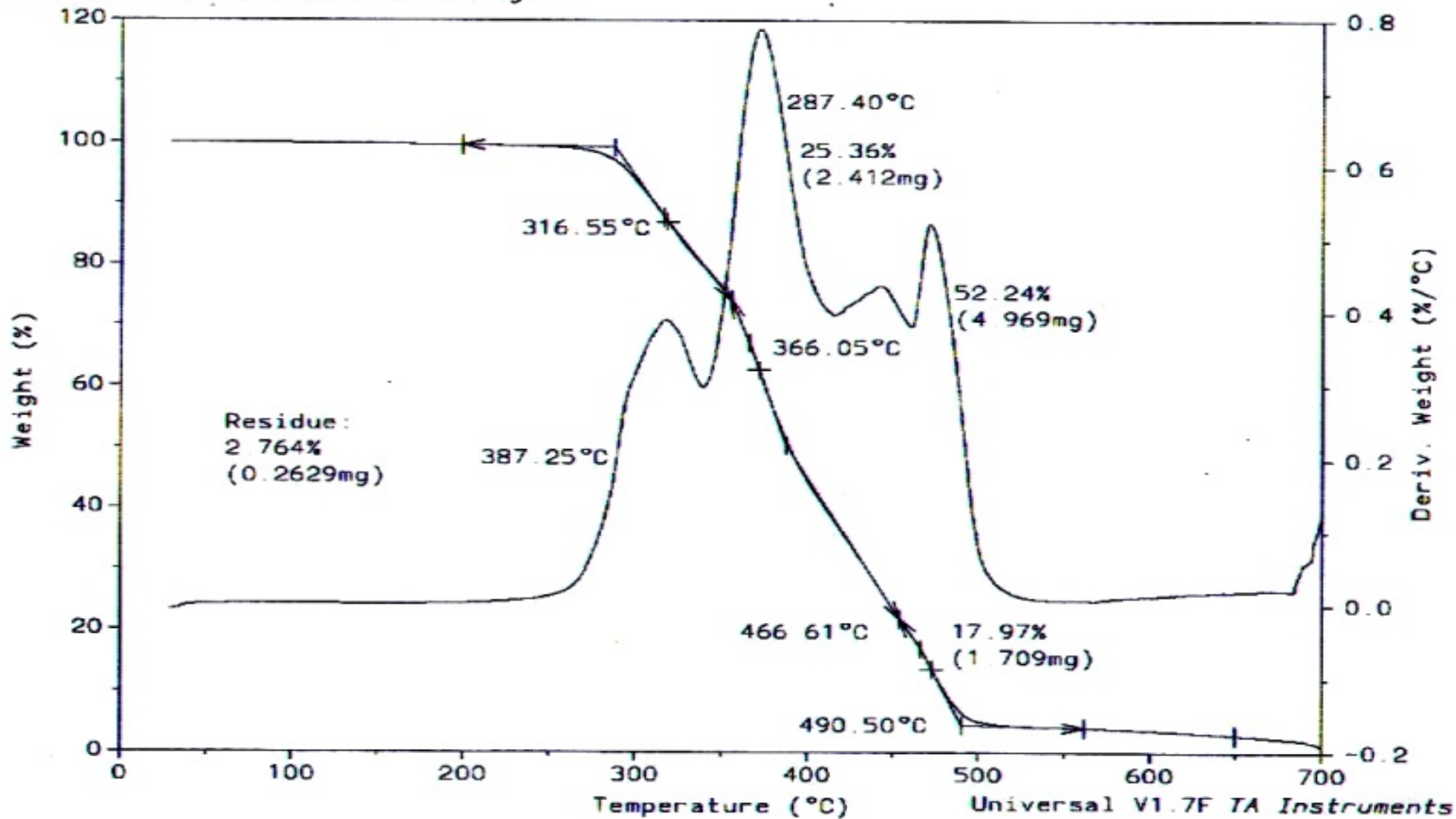


MUESTRA 2, SEMANA 12, TIERRA ABONADA

Sample: 2MC  
Size: 9.5110 mg.  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.774  
Operator: GAM.  
Run Date: 20-Oct-06 14:47

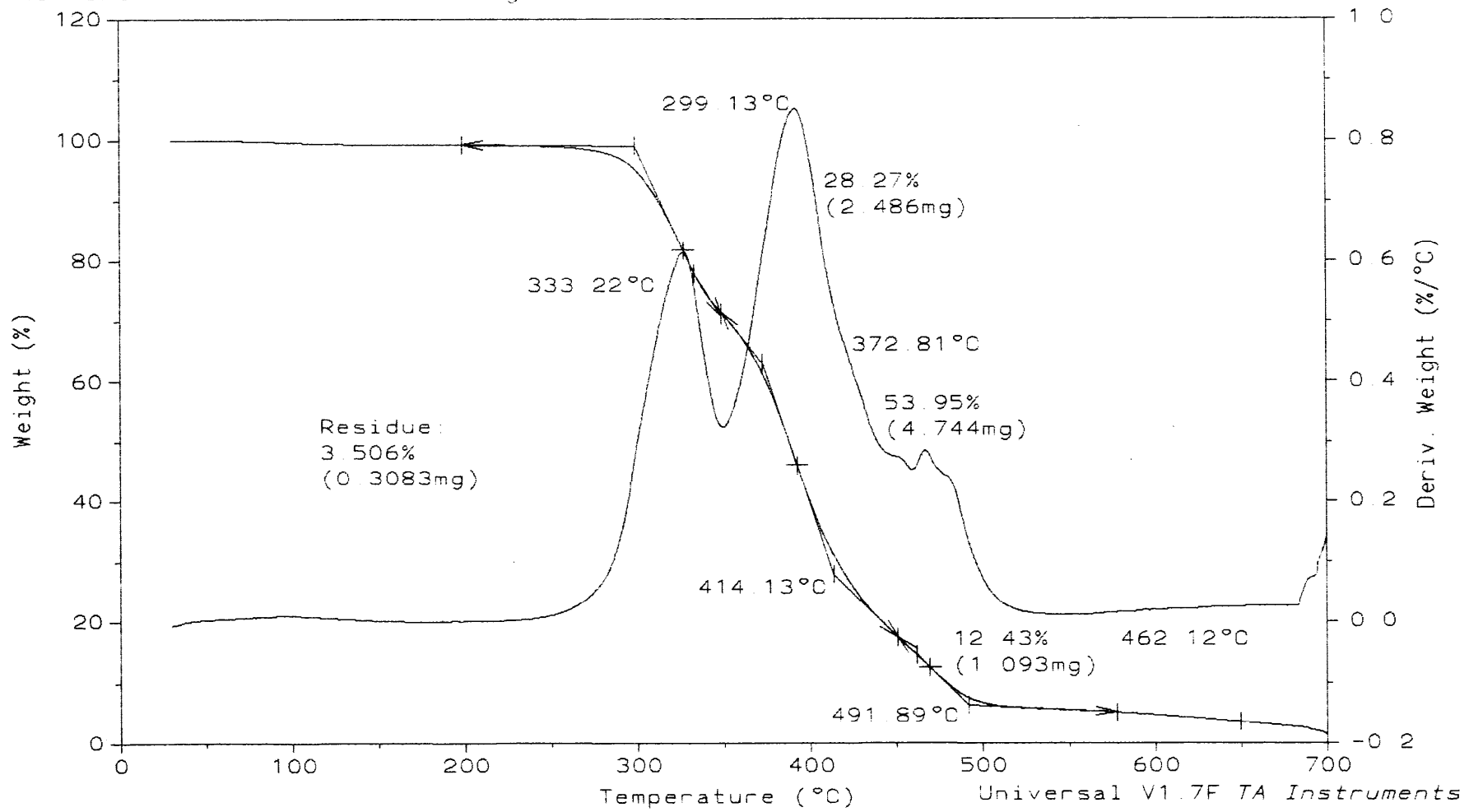


MUESTRA 2, SEMANA 4, MEDIO DE CULTIVO

Sample: 4S1  
Size: 8.7930 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.717  
Operator: GAM  
Run Date: 8-Sep-06 11:41

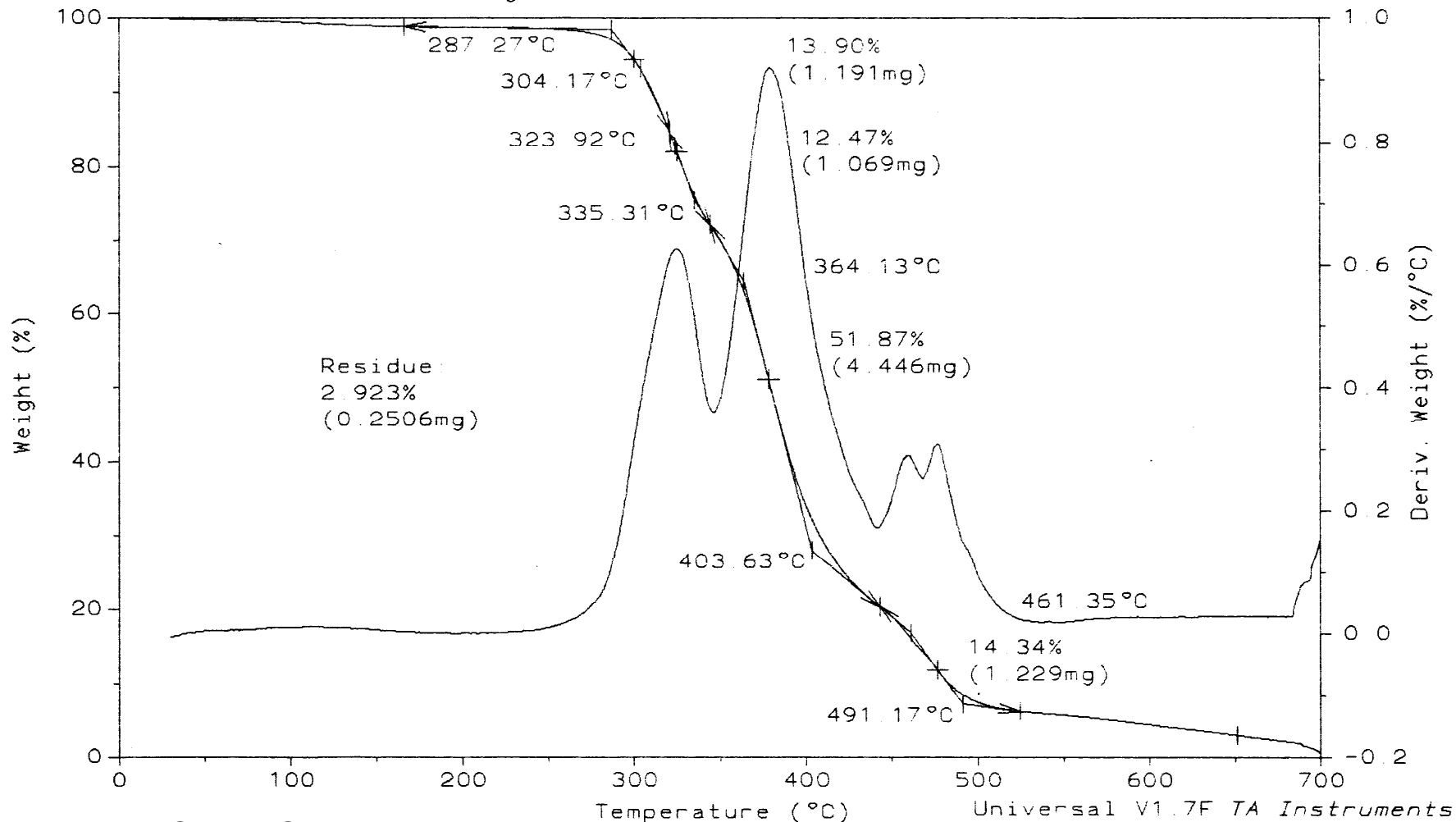


MUESTRA 4, SEMANA 0, TIERRA ABONADA

Sample: 4S4  
Size: 8.5720 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA 738  
Operator: GAM  
Run Date: 22-Sep-06 14:12

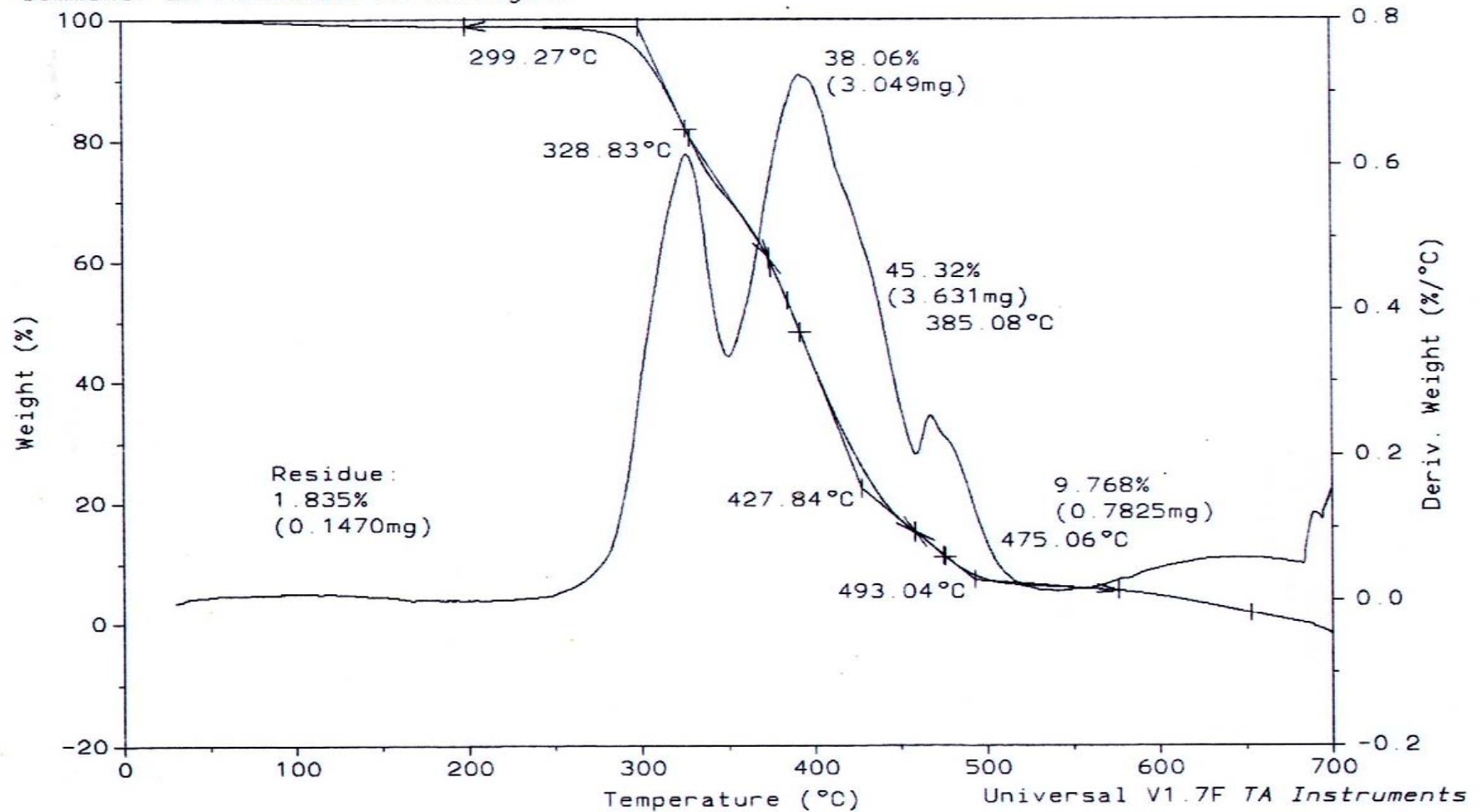


MUESTRA 4, SEMANA 4, TIERRA ABONADA

Sample: 4S8  
Size: 8.0110 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.762  
Operator: GAM.  
Run Date: 13-Oct-06 09:07

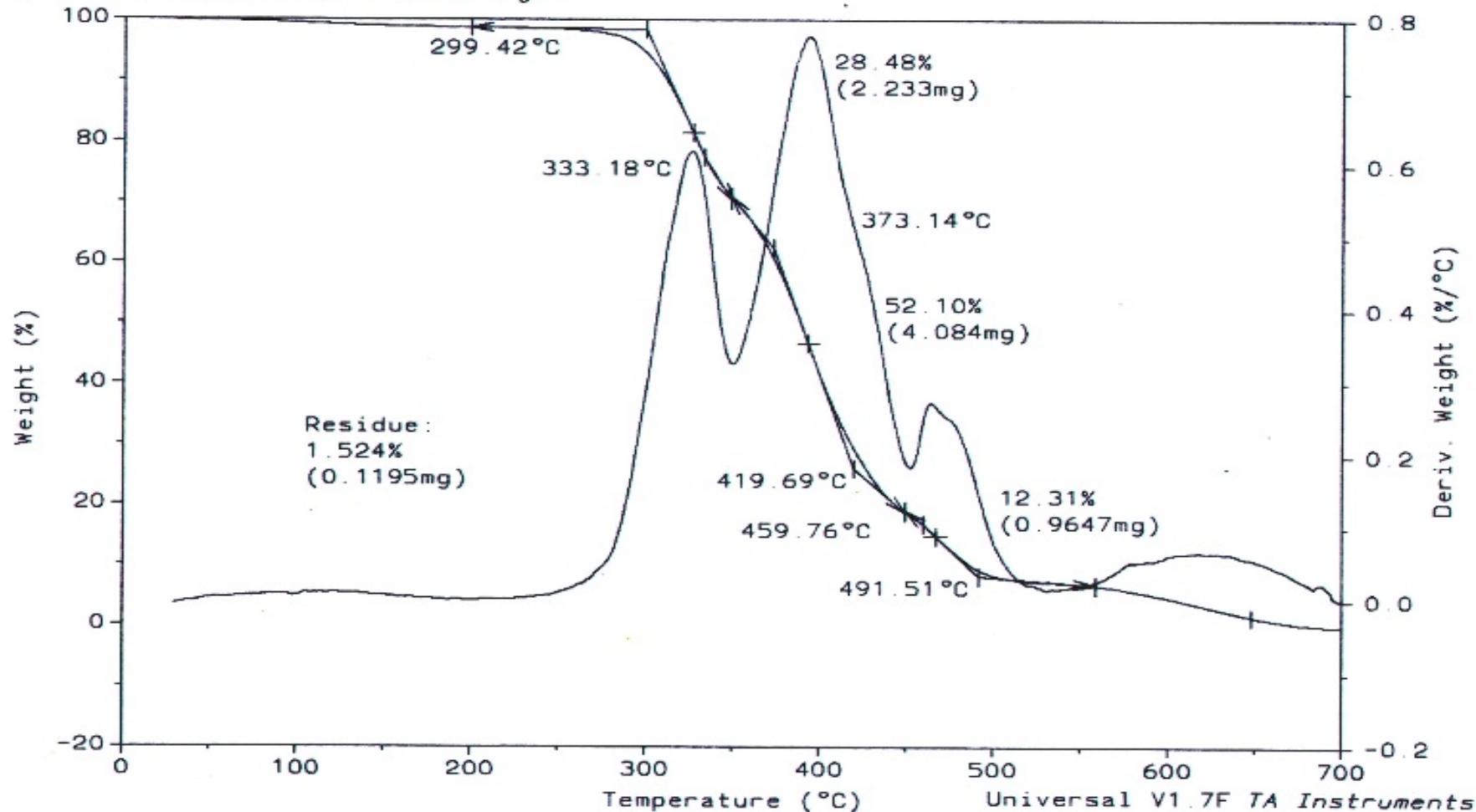


MUESTRA 4, SEMANA 8, TIERRA ABONADA

Sample: 4S12  
Size: 7.8390 mg.  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

# TGA

File: D:\TA\DATA.777  
Operator: GAM.  
Run Date: 23-Oct-06 07:57

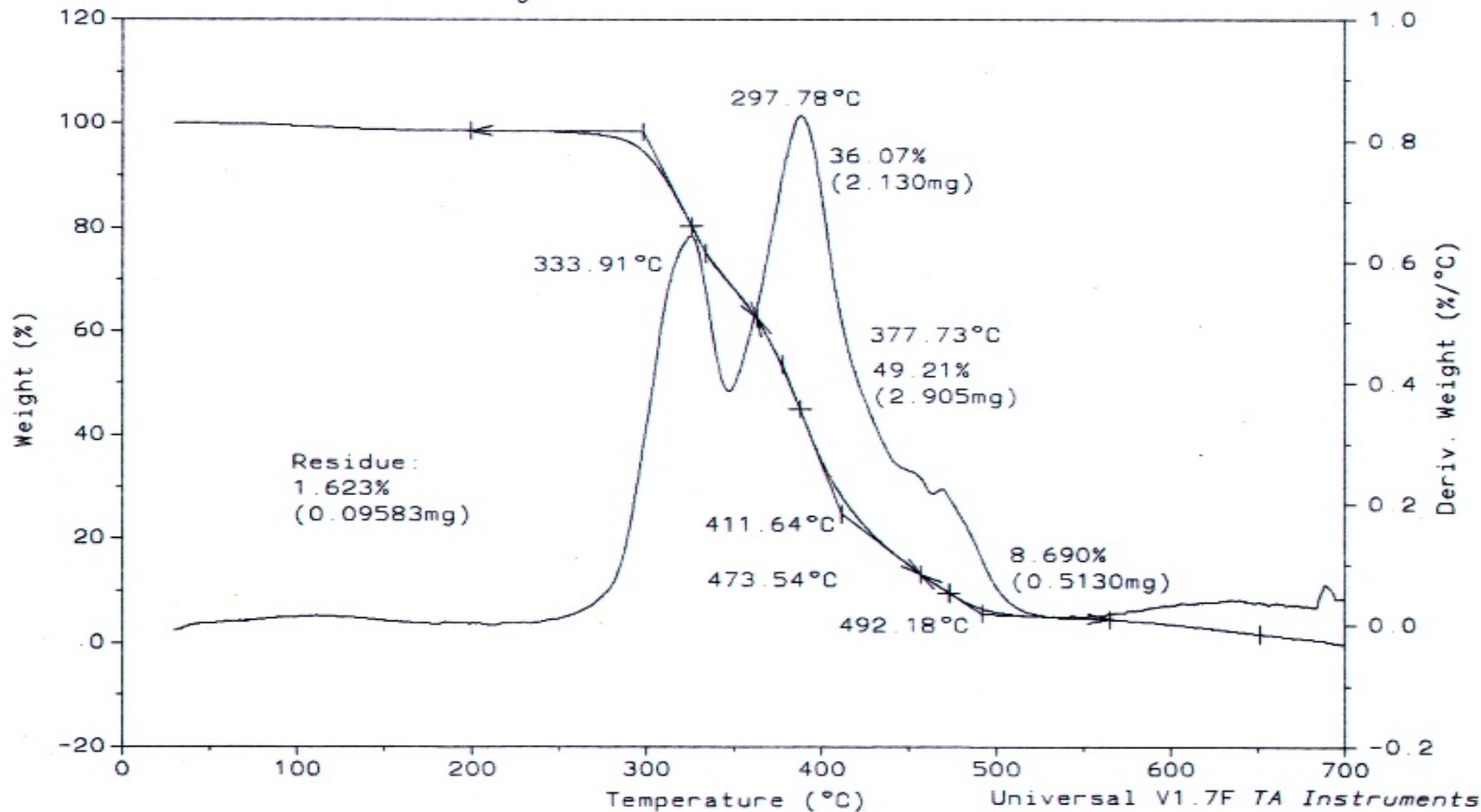


MUESTRA 4, SEMANA 12, TIERRA ABONADA

Sample: 4MC  
Size: 5.9040 mg  
Method: LINA  
Comment: EN PRESENCIA DE Nitrogeno

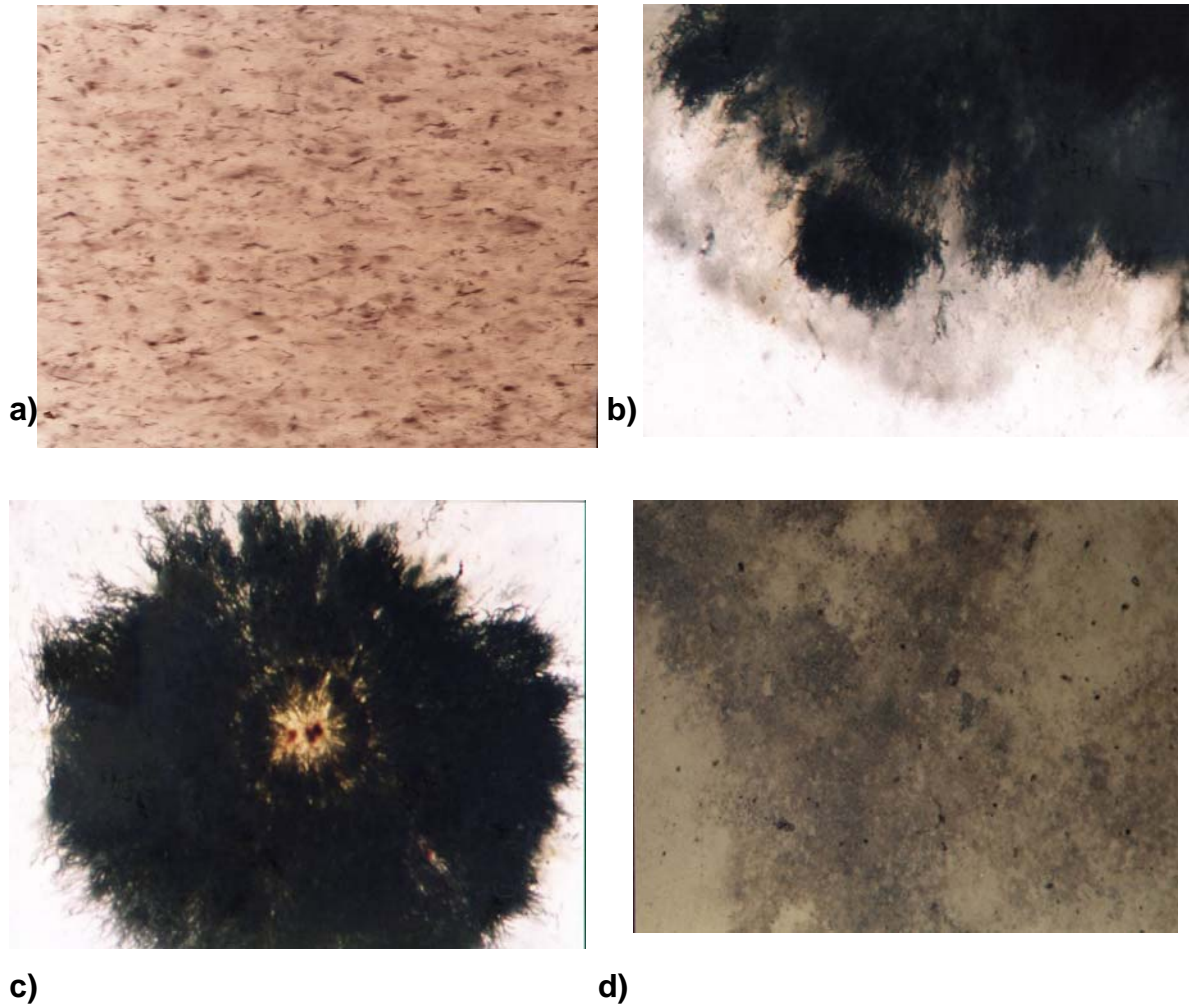
# TGA

File: D:\TA\DATA.773  
Operator: GAM.  
Run Date: 20-Oct-06 11:40

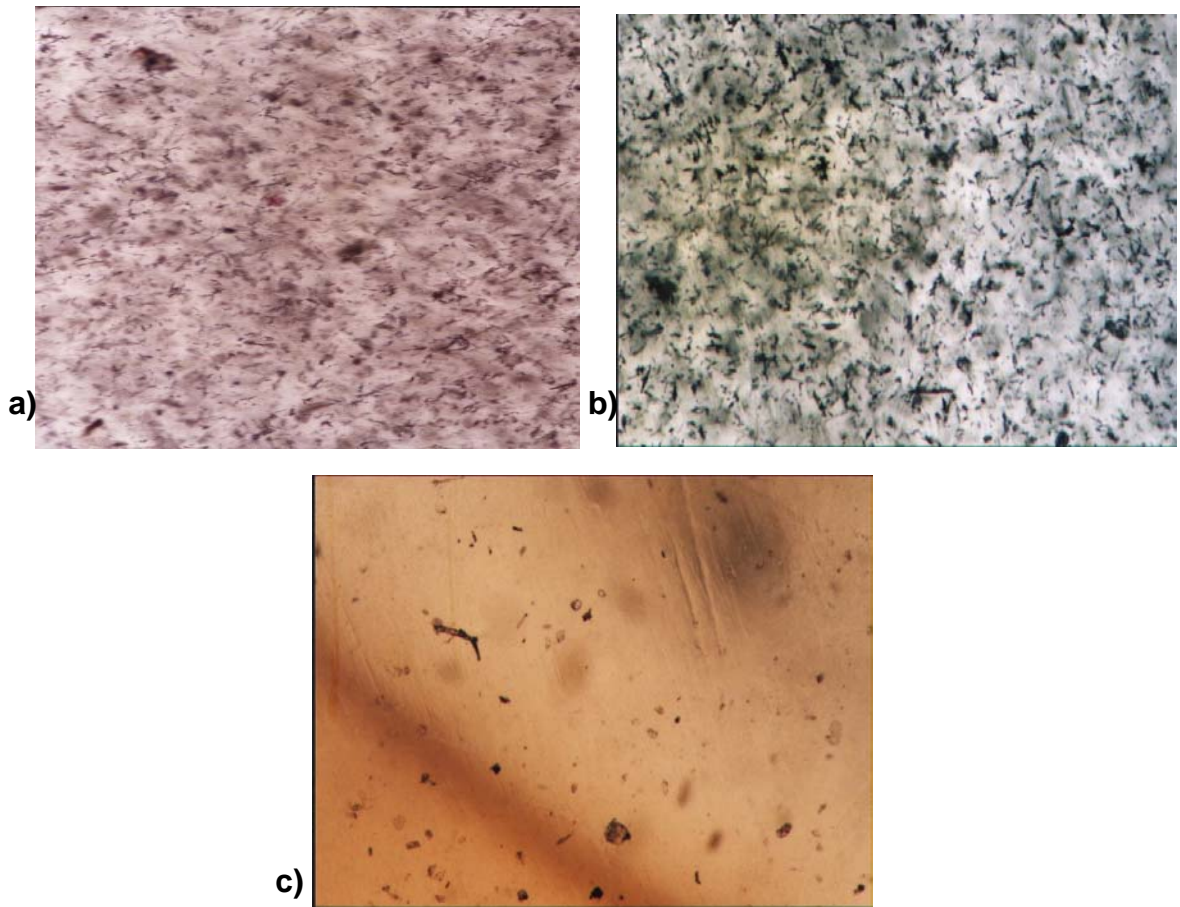


MUESTRA 4, SEMANA 4, MEDIO DE CULTIVO

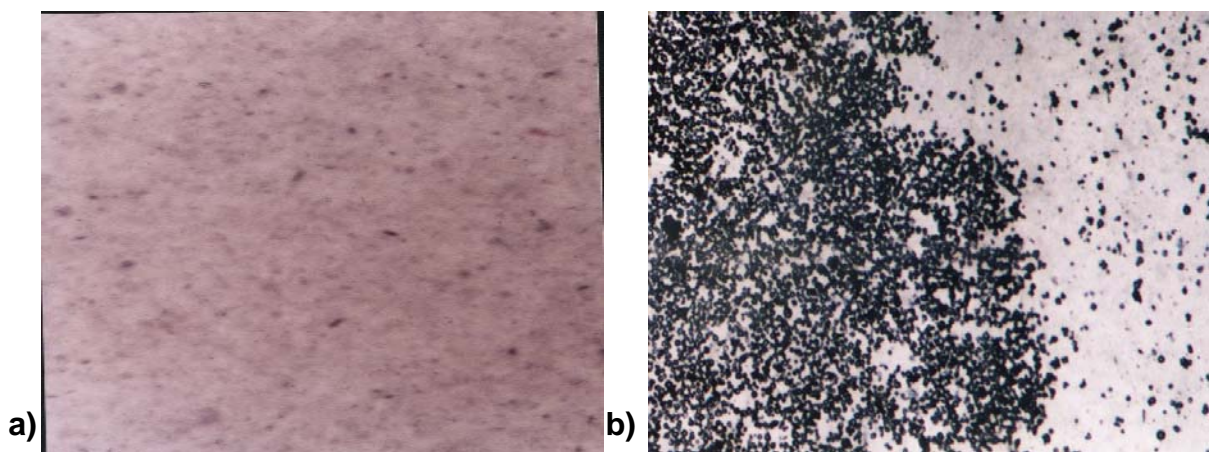
**ANEXO E. MICROFOTOGRAFÍAS ÓPTICAS DE LAS MUESTRAS DE  
POLIURETANO DEGRADADAS**

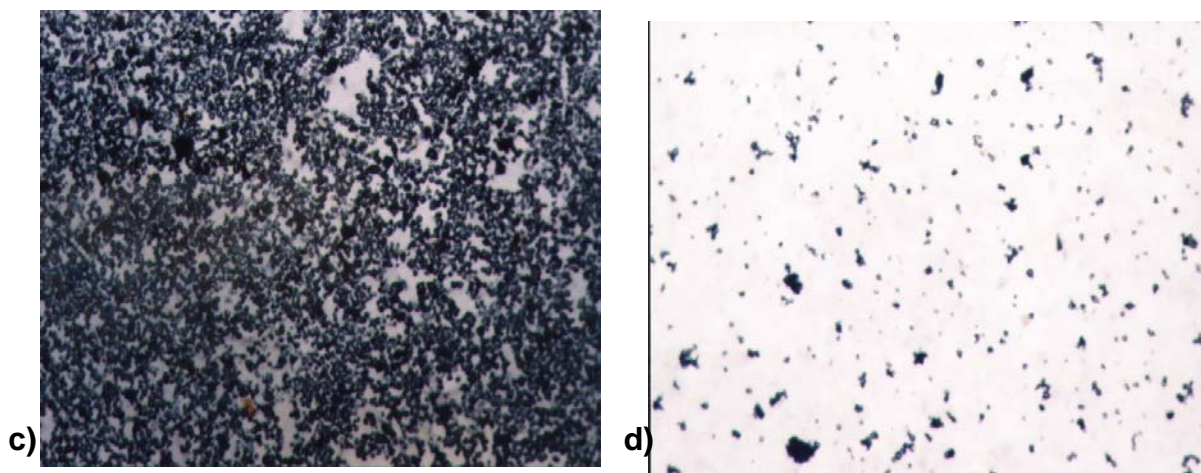


**Figura E1.** Microfotografías muestra N° 1 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) Degradada en tierra enriquecida con microorganismos durante 2 meses d) Degradada en el medio de cultivo durante 1 mes.

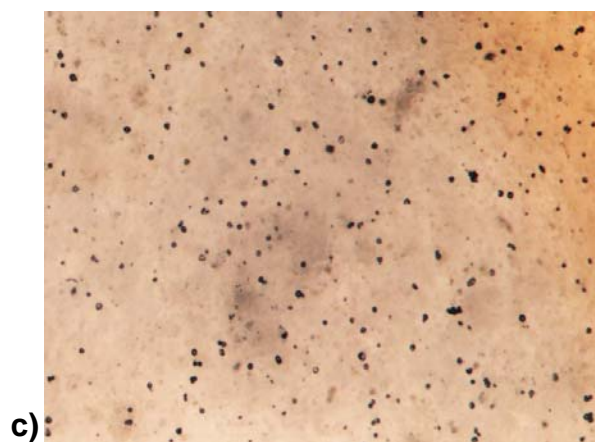
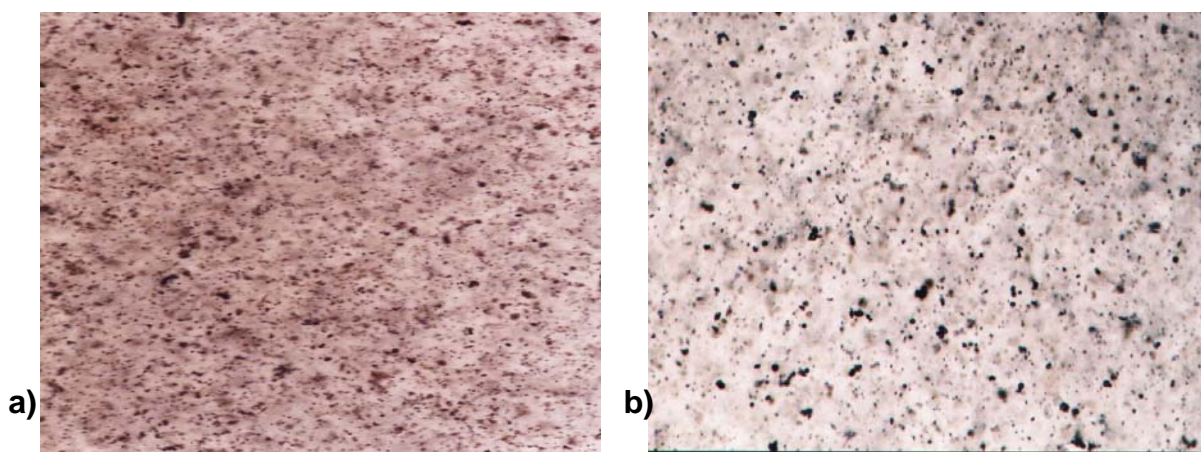


**Figura E2.** Microfotografías muestra N° 2 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 1 mes, d) Degradada en el medio de cultivo durante 1 mes.

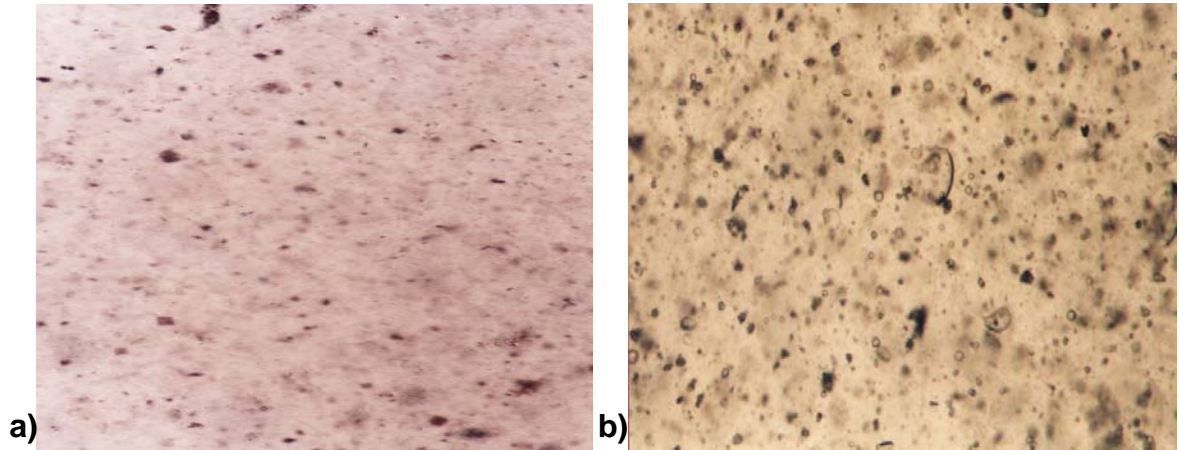




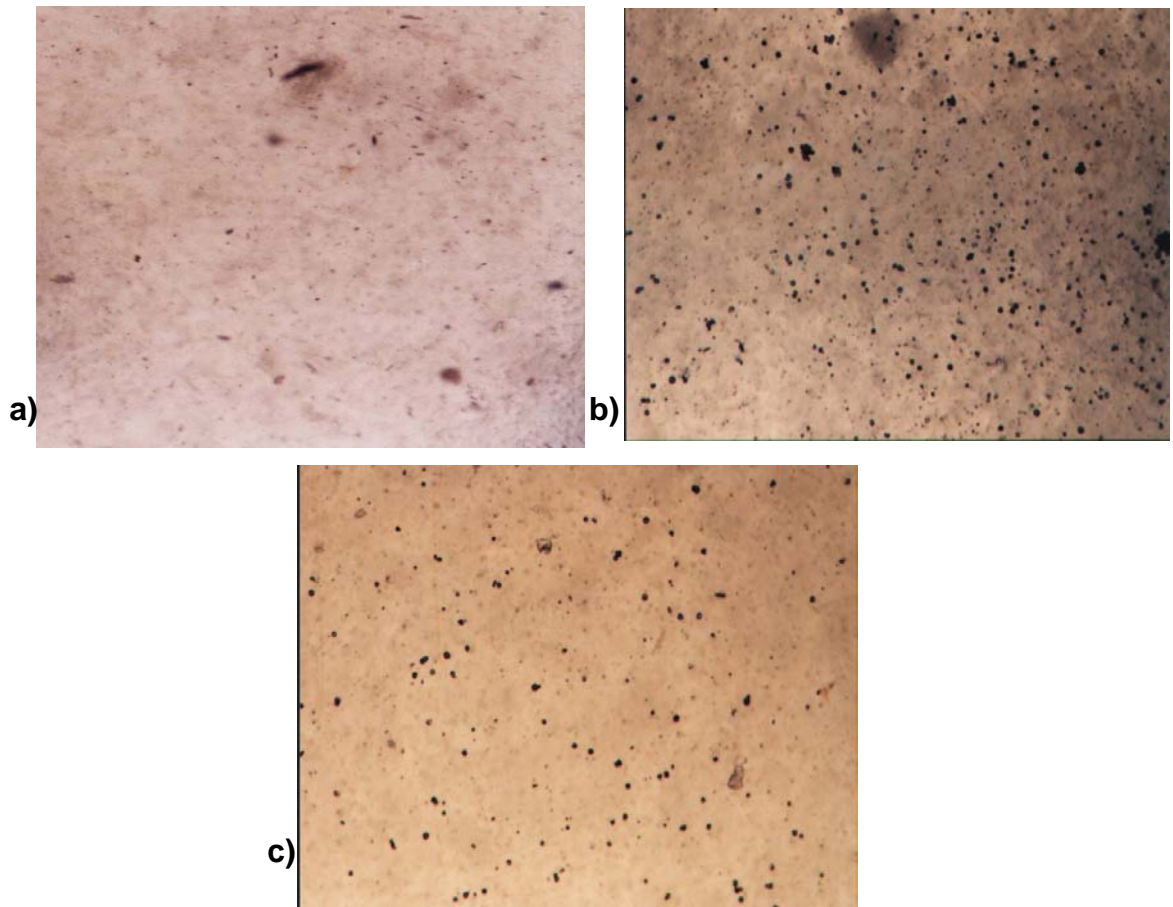
**Figura E3.** Microfotografías muestra N° 4 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 1 mes, d) Degradada en tierra abonada durante 3 meses.



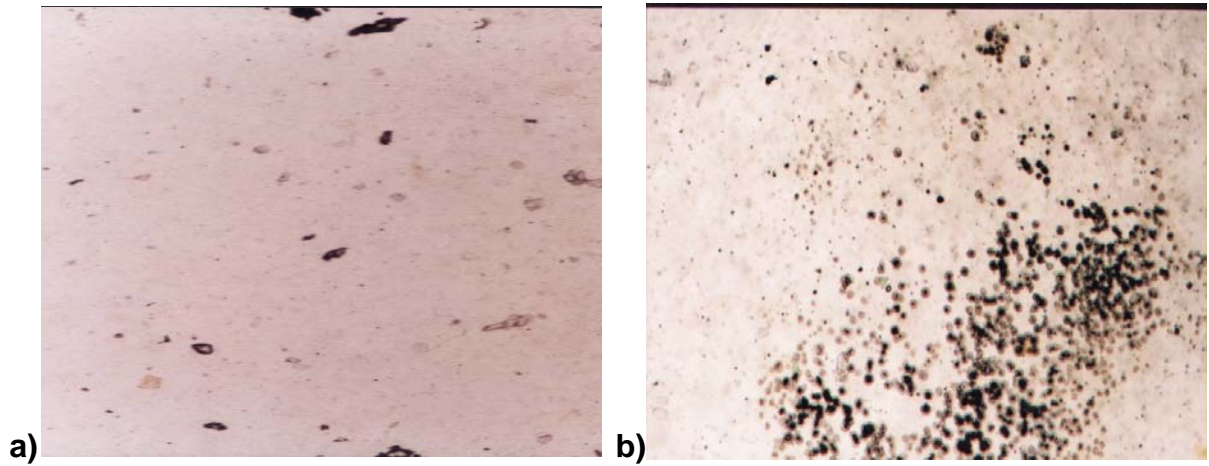
**Figura E4.** Microfotografías muestra N° 5 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 2 meses, c) Degradada en el medio de cultivo durante 1 mes.



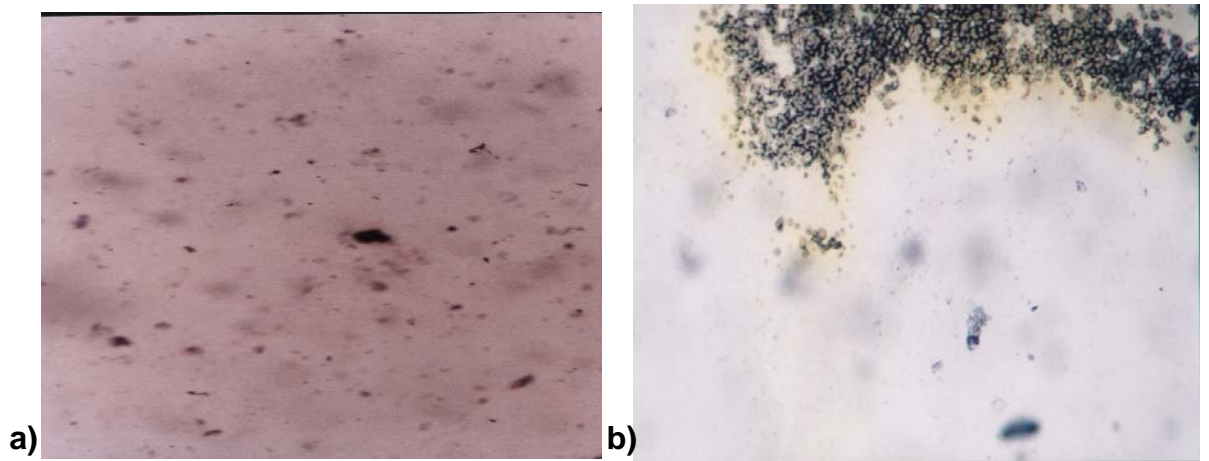
**Figura E5.** Microfotografías muestra N° 6 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en el medio de cultivo durante un mes.

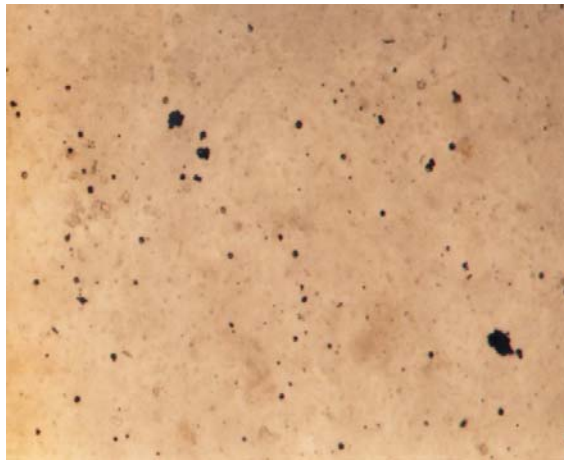


**Figura E6.** Microfotografías muestra N° 7 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) Degradada en el medio de cultivo durante un mes.



**Figura E7.** Microfotografías muestra N° 8 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 2 meses





**Figura E8.** Microfotografías muestra N° 10 a) 0 meses de degradación, b) Degradada en tierra abonada durante 3 meses, c) Degradada en el medio de cultivo durante 1 mes.