

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD EN SUELO DE POLIURETANOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA
ORIGINAL Y MODIFICADO CON ANHÍDRIDO PROPIONICO.**

**LINA JOHANA DÍAZ CARVAJAL
CARLOS GIOVANNY RINCÓN CUERVO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2008

**ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD EN SUELO DE POLIURETANOS
SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA
ORIGINAL Y MODIFICADO CON ANHÍDRIDO PROPIÓNICO.**

**LINA JOHANA DÍAZ CARVAJAL
CARLOS GIOVANNY RINCÓN CUERVO**

Trabajo de Grado como requisito para optar al título de Ingeniero Químico

DIRECTORES:

Prof. JORGE ENRIQUE PULIDO FLÓREZ

Prof. ALVARO RAMÍREZ GARCÍA

CODIRECTOR:

Ing. MANUEL FERNANDO VALERO VALDIVIESO

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

2008

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

Ingeniero Manuel Fernando Valero, coordinador del Grupo de Investigación de Polímeros de la U.I.S.

Profesores Jorge Enrique Pulido y Álvaro Ramírez, directores de este proyecto y del Grupo de investigación de Polímeros U.I.S.

Luís Eduardo Carreño y Wilson Eduardo Carreño, técnicos del laboratorio de operaciones unitarias de la escuela de Ingeniería Química.

Ingenieros Guillermo Acero y Jesús Manuel Mendoza.

DEDICATORIA

*A Dios por guiar mis pasos y darme fortaleza para salir adelante y
ser una mejor persona cada día.*

*A mis padres Lorenzo y Florinda por su comprensión, paciencia y
complicidad en la consecución de este sueño.*

*A mis hermanos por su cariño y apoyo incondicional en todos los
momentos difíciles.*

*A mis amigos y compañeros por hacer cada instante en la U
inolvidable; todos y cada uno de ustedes mil gracias por compartir
esto conmigo.*

Lina Johana Díaz Carvajal

*A DIOS faro y guía de mi existir,
a mis padres Carlos Alfredo y Blanca Rosa,
y a mis hermanos Holman Darío y Willian Fernando
por su incondicional amor, apoyo y comprensión
especialmente en los momentos difíciles.*

*A todos mis familiares,
en especial a mis abuelos Miguel y Georgina,
espero haberlos hecho sentir orgullosos.*

*Por último a mis amigos,
y a todos aquellos que de alguna u otra forma estuvieron
comprometidos en la realización de este sueño.*

A todos ustedes mi gratitud eterna.

Carlos Giovanni Rincón Cuervo

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. CONCEPTOS TEÓRICOS	3
1.1 Poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera.	3
1.1.1 Sistema aceite de higuera- almidón.	3
1.1.2 Modificación del almidón de yuca con anhídrido propiónico.	4
1.1.3 Incorporación del almidón modificado con anhídrido propiónico a la matriz de poliuretano.	4
1.2 BIODEGRADACIÓN	5
1.2.1 Factores que favorecen la tasa de biodegradación.	7
1.2.1.1 Condiciones del medio degradativo.	7
1.2.1.2 Características del material.	8
1.2.1.3 Características de los microorganismos.	8
1.2.1.4 Medidas y pruebas de la biodegradación.	8
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	10
2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
2.2 Síntesis de las suspensiones y obtención de los elastómeros de PU.	11
2.3 Caracterización inicial de las muestras.	12
2.4 Preparación del medio degradativo.	12
2.5 Exposición de las muestras al medio degradativo.	12
2.6 Caracterización de las muestras biodegradadas.	13
2.6.1 Pérdida de peso.	13

2.6.2 Emisión de CO ₂ como producto del proceso de biodegradación.	13
2.6.3 Registro de la dureza, análisis termogravimétrico y prueba de hinchamiento.	14
2.6.4 Microscopia óptica	15
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	16
3.1 Pérdida de peso.	16
3.2 Dureza Shore A.	17
3.3 Emisión de CO ₂ como producto principal del proceso biodegradativo.	18
3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).	19
3.5 Prueba de Hinchamiento.	20
3.6 Microscopia Óptica.	21
3.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	22
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN	25
BIBLIOGRAFÍA	26
ANEXOS	29

LISTA DE FIGURAS

Figura	Nombre	Pág.
1	Reacción de acilación de la molécula de almidón de yuca con anhídrido propiónico.	4
2	Proceso general de biodegradación de polímeros.	6
3	Diagrama del procedimiento experimental.	10
4	Variación de la pérdida de peso durante el tiempo de biodegradación.	16
5	Variación del porcentaje de pérdida de peso en función del agente modificador.	17
6	Relación Dureza Shore A vs. Porcentaje de agente modificador.	17
7	Relación Dureza Shore A vs. Tiempo de biodegradación.	18
8	Emisión de CO ₂ en función del tiempo de biodegradación.	19
9	Porcentaje de hinchamiento de los poliuretanos.	21
10	Microscopia muestras PU-ASM y PU-AM 3%. Muestra inicial y muestra mes 3.	21
11	Perfilometría en 3-D. Muestras AM y ASM 3%. Mes 3.	22

LISTA DE TABLAS

Tabla	Nombre	Pág.
1	Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación.	5
2	Temperaturas de degradación de los sistemas PU-AM y PU- ASM.	20

LISTA DE ANEXOS

Anexo	Nombre
A	Dureza Shore A.
B	Análisis Termogravimétrico (TGA) de los poliuretanos degradados.
C	Microscopias Ópticas y Perfilometrías en 3-D de las muestras biodegradadas.

RESUMEN

TITULO

ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD EN SUELO DE POLIURETANOS SINTETIZADOS A PARTIR DE ACEITE DE HIGUERILLA Y ALMIDÓN DE YUCA ORIGINAL Y MODIFICADO CON ANHÍDRIDO PROPIÓNICO*.

AUTORES

LINA JOHANA DÍAZ CARVAJAL
CARLOS GIOVANNY RINCÓN CUERVO**

PALABRAS CLAVES

Biodegradabilidad, anhídrido propiónico, medio degradativo, dióxido de carbono, microscopía óptica.

CONTENIDO

Se biodegradaron en suelo enriquecido con microorganismos por un periodo de 90 días, elastómeros de poliuretano (PU) sintetizados a partir de suspensiones obtenidas de la mezcla de aceite de higuera con almidón de yuca original (ASM) y modificado (AM) por reacción de acilación con anhídrido propiónico. El contenido de agente modificador en ambos casos fue de 3, 5 y 10% con relación masa de agente modificador/volumen de suspensión. Las muestras obtenidas se caracterizaron antes de ser expuestas al medio degradativo con pruebas de dureza shore A, análisis termogravimétrico (TGA), ensayos de hinchamiento, microscopía óptica y perfilometría superficial en tres dimensiones, después de concluir el periodo de estudio además de las pruebas ya mencionadas, se realizaron pruebas de pérdida de peso y de la estimación cuantitativa de dióxido de carbono. Se analizó el efecto de la modificación de la estructura de almidón de yuca sobre la adhesión interfacial entre el AM y la matriz de PU con respecto a los materiales homólogos y su posterior influencia sobre la biodegradación de estos materiales con respecto a los que contienen almidón sin modificar. Se estudió el tipo, grado, extensión, velocidad de biodegradación y relación entre la concentración de agente modificador y el carácter biodegradable de las muestras sometidas a estudio.

* Proyecto de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química, Directores Ingenieros Químicos Ph.d. Álvaro Ramírez García & M.Sc. Jorge Enrique Pulido Flórez. Codirector Ing. Químico Manuel F. Valero.

ABSTRACT

TITLE

STUDY OF THE BIODEGRADABILITY IN SOIL OF POLYURETHANES SYNTHESIZED FROM CASTOR OIL AND ORIGINAL CASSAVA STARCH AND MODIFIED WITH PROPIONIC ANHYDRIDE*.

AUTHORS

LINA JOHANA DÍAZ CARVAJAL
CARLOS GIOVANNY RINCÓN CUERVO **

KEY WORDS

Biodegradability, propionic anhydride, degrading environment, carbon dioxide, optical microscopy.

CONTAINED

Polyurethane elastomers (PU) synthesized from suspensions obtained of the mixture of castor oil with original cassava starch (ASM) and modified for acylation reaction with propionic anhydride (AM) were biodegraded in soil enriched with microorganism by a period of 90 days. The content of modifying agent in both cases was 3, 5 and 10 % with relation agent's mass modifier / volume of suspension. The obtained samples were characterized before being exposed to the degradative pathway by means of tests like shore A hardness type, thermal gravimetric analysis (TGA), swelling test, optical microscopy and three dimensions superficial perfilometria, after concluding the period of study besides already mentioned tests, there were realized proofs of loss of weight and of carbon dioxide quantitative estimation. There was analyzed the effect of the modification of the structure of cassava starch on the interfacial adhesion among the AM and polyurethanes using suspensions of the mixture obtained from castor oil and yucca starch that was modified counterfoil with regard to the equivalent materials and their later influence on the biodegradation of these materials with regard to those who contain starch without modifying. There was studied the type, degree, extension, velocity of biodegradation and relation among the concentration of modifying agent and the biodegradable character of the samples submitted to study.

* Degree Project

** Faculty of Physical-Chemistry Engineering's. Directors Chemicals Engineers Ph.d. Álvaro Ramírez García and M.Sc. Jorge Enrique Pulido Flórez. Co-director Chemical Engineer Manuel F. Valero.

INTRODUCCIÓN

El creciente interés en desarrollar materiales poliméricos de carácter biodegradable obtenidos a partir de recursos renovables, ha abierto un nuevo campo de investigación encaminado a identificar compuestos de origen natural que modifiquen las propiedades inherentes del polímero, y además lo hagan susceptible a degradarse una vez el material haya cumplido su servicio.

La Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander a través del Grupo de Investigación de Polímeros ha venido adelantado una serie de proyectos encaminados a sintetizar y modificar la estructura del almidón de yuca mediante sustitución de los grupos hidroxilo [5]. El almidón modificado con anhídrido propiónico se ha utilizado en la síntesis y caracterización de poliuretanos elastoméricos [6]. Estos estudios mostraron como principal resultado una mayor adhesión entre el almidón modificado y la matriz del poliuretano debido a la disminución del carácter hidrofóbico del almidón modificado. Debido al cambio en la adhesión entre la matriz de poliuretano y los gránulos de almidón modificado se evidenció una modificación en las propiedades fisicomecánicas del material reflejadas en un aumento de la dureza, mayor esfuerzo último y menor elongación de ruptura que los materiales obtenidos a partir de suspensiones aceite de higuera-almidón original bajo las mismas condiciones de síntesis.

El principal aporte de este trabajo consistió en estudiar la biodegradación de los poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera-almidón de yuca modificado con anhídrido propiónico y las suspensiones de aceite de higuera-almidón de yuca original. Se estudió el tipo, extensión y velocidad de biodegradación en función del grado de adhesión entre el poliuretano y el almidón original y el almidón modificado químicamente con anhídrido propiónico, y la

densidad de entrecruzamiento del respectivo poliuretano a partir del grado de hinchamiento.

Conociendo la dinámica del proceso degradativo que ocurre en estos poliuretanos, se puede pensar en estimular el uso de estos materiales con carácter biodegradable en la elaboración de productos que cumplan con las especificaciones de calidad. Y de esta forma mitigar el impacto ambiental originado por la disposición final de los polímeros tradicionales de origen sintético cuya velocidad de descomposición es mucho más lenta.

El presente documento consta de cuatro capítulos. En el primer capítulo se muestran los conceptos teóricos útiles para el desarrollo de la investigación, tales como obtención de los poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera, los sistemas aceite de higuera-almidón, la modificación del almidón con anhídrido propiónico y su posterior incorporación en la matriz de poliuretano, el proceso biodegradativo en polímeros y las pruebas realizadas a los materiales de estudio. En el segundo capítulo se describe el desarrollo experimental, los ensayos y equipos empleados para realizar el estudio. En el tercer capítulo se muestran los resultados y se hace el análisis de los mismos. Finalmente, en el capítulo cuarto se presentan las conclusiones y la recomendación para estudios posteriores, respectivamente.

1. CONCEPTOS TEÓRICOS

1.1 Poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera.

El aceite de higuera reacciona por reacción de poliadición con isocianatos para obtener poliuretanos. Los poliuretanos obtenidos a partir del aceite de higuera presentan características típicas de materiales tipo elastómero como buena resistencia al agua y a la abrasión, alta elongación de ruptura y bajo módulo tensil. Estas características se deben a las orientaciones y longitudes de las ramificaciones que contienen ácidos grasos, las cuales crean impedimentos estéricos que son los responsables de las irregularidades estructurales [1]. Con el propósito de analizar el comportamiento inherente a los poliuretanos obtenidos a partir de aceite de higuera se han desarrollado numerosos estudios tendientes a:

- Identificar monómeros que demuestren afinidad con la matriz de poliuretano con el fin de obtener redes poliméricas interpenetradas [2].
- Evaluar la efectividad de nuevas rutas para su síntesis [3].

El presente estudio de biodegradación se realizó con base en trabajos anteriores desarrollados por el Grupo de Investigación de Polímeros sobre sistemas aceite-almidón de yuca modificado [4], la modificación del almidón mediante una reacción de acilación [5] y finalmente la incorporación del almidón modificado con anhídrido propiónico a la matriz de poliuretano [6].

1.1.1 Sistema aceite de higuera-almidón.

En los últimos años se ha incrementado el uso de almidón en la síntesis de polímeros. Desai y colaboradores [7] usaron almidón como agente entrecruzante en elastómeros de poliuretano. El principal problema encontrado por Desai fue la separación de las fases presentes debido al carácter hidrófobo del almidón, que

contrasta con el carácter hidrófilo del poliuretano. Se ha encontrado que para el sistema aceite de higuera-almidón no se logra una buena adhesión entre las fases por simple adición física del almidón, por lo que éste, sólo actúa como reforzante del material [3].

1.1.2 Modificación del almidón de yuca con anhídrido propiónico [5].

En un trabajo anterior desarrollado por el grupo de investigación de polímeros se modificó el almidón de yuca con anhídrido propiónico por medio de una reacción de acilación usando piridina como catalizador. El esquema de reacción se muestra en la figura 1. De esta manera se logró sustituir los hidrógenos pertenecientes a los grupos hidroxilo de la molécula de amilosa por uno de los grupos propionil del anhídrido propiónico.

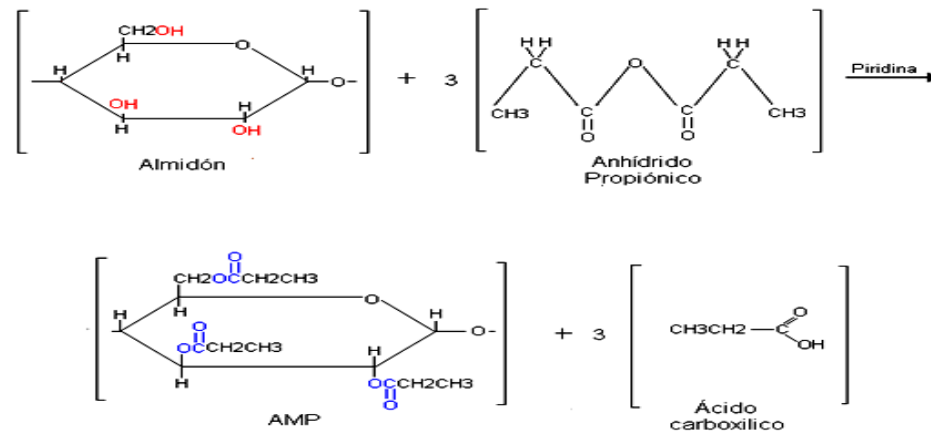


Figura 1. Reacción de acilación de la molécula de almidón de yuca con anhídrido propiónico [5].

1.1.3 Incorporación del almidón modificado con anhídrido propiónico a la matriz de poliuretano.

Al modificar el almidón con anhídrido propiónico se incrementó el carácter hidrófobo del almidón. Se encontró que los poliuretanos obtenidos a partir del almidón modificado presentaron una menor elongación de ruptura, mayor dureza y esfuerzo último en comparación con los materiales sintetizados a partir de las suspensiones de almidón sin modificar en las mismas condiciones de síntesis.

Debido a la sustitución de los grupos hidroxilo por grupos propionil mejoró el entrecruzamiento físico del poliuretano y por consiguiente se logró un aumento de la compatibilidad entre el almidón modificado y el poliuretano [6].

1.2 BIODEGRADACIÓN

La degradación biológica o biodegradación es el resultado de un proceso químico y biológico que involucra enzimas producidas por microorganismos, en el cual el objetivo primordial es el de reducir la complejidad de un compuesto químico -en este caso particular, un polímero-. Si bien es cierto que no existe una definición unificada sobre éste concepto, en este trabajo se adoptó la definición estipulada por el comité técnico D20.96 [8] encargado de las normativas que regulan los plásticos ambientalmente degradables perteneciente al American Society for Testing and Materials (ASTM). Este comité define a un plástico biodegradable como: “*Un plástico biodegradable es aquel en el cual la biodegradación resulta de la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas*”¹. Existen además otros agentes degradativos que pueden actuar conjuntamente sobre el mismo material. Los más importantes se muestran en la tabla 1.

AGENTE EXTERNO	TIPO DE DEGRADACION
Luz Solar	Fotodegradación
Calor	Degradación Térmica
Agentes Atmosféricos	Degradación Oxidativa
Humedad	Degradación Hidrolítica
Luz + Oxígeno	Fotodegradación Oxidativa
Calor + Oxígeno	Degradación Termoxidativa
Luz + Humedad	Degradación Fotohidrolítica

Tabla 1. Agentes externos que provocan distintos tipos de degradación².

¹ Comité D20.96 ASTM

² www.upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/4536/3/Anexo%20%20B.pdf.

La biodegradación es catalizada por enzimas segregadas por bacterias que tienen la capacidad de digerir a los polímeros. Es decir, metabolizarlos y así mismo romper su estructura en unidades más pequeñas generando productos intermedios, los cuales se convierten en sustrato de crecimiento y fuente considerable de energía [9]. Los productos principales del proceso metabólico son entre otros: agua, dióxido de carbono, metano (en caso de biodegradación anaerobia) y materia orgánica. El esquema general del proceso de biodegradación se muestra en la figura 2. En este trabajo se evaluó la biodegradación por métodos gravimétricos y respirométricos. El método gravimétrico consiste en monitorear cambios en el peso del polímero debido al rompimiento de las cadenas que conforman su estructura. El método respirométrico se basa en cuantificar la emisión de dióxido de carbono producido.

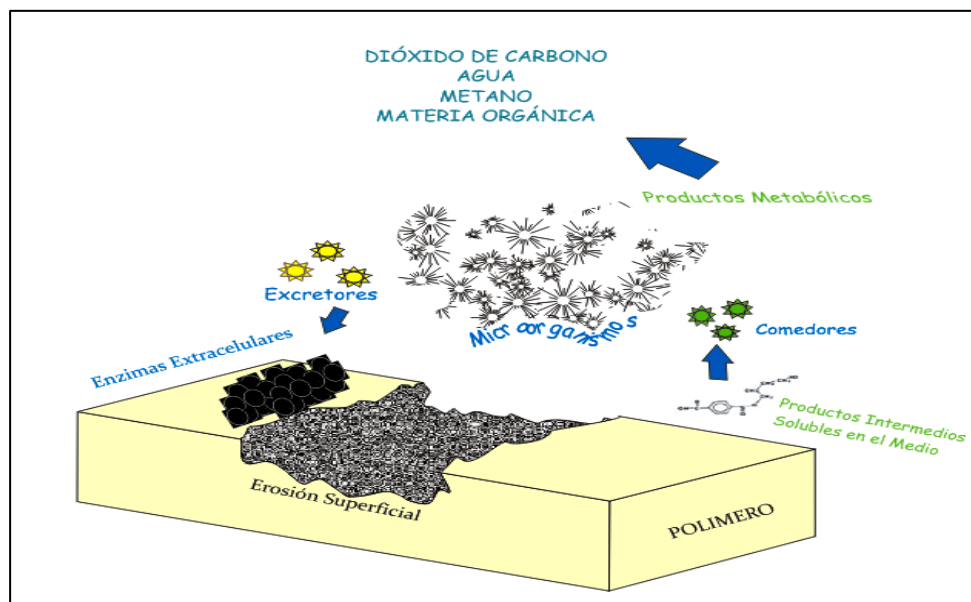


Figura 2. Proceso general de biodegradación de polímeros³.

³ Muller, R. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing.

Generalmente el proceso de biodegradación se caracteriza por:

- Cambios en la apariencia del material: Morfología, color y brillo de la superficie se alteran.
- Deterioro de las propiedades físicas: Aumento en la fragilidad, disminución de la dureza, entre otras.
- Desintegración y fragmentación: Es la fase más lenta. Se evidencian fragmentaciones en la superficie del material acompañadas de una disminución en el peso del polímero debido al rompimiento de las cadenas que conforman su estructura. Finalmente los fragmentos del polímero se convierten en dióxido de carbono y agua.

1.2.1 Factores que favorecen la tasa de biodegradación [10].

Los factores que contribuyen al aumento de la velocidad de biodegradación son:

1.2.1.1 Condiciones del medio degradativo. Las más importantes se relacionan a continuación:

- *pH*: Debe estar entre 6.0 y 8.0 para propiciar un hábitat favorable para el desarrollo de la población microbiana.
- *Composición del sustrato*: Componentes inorgánicos con alto contenido de nitrógeno y fósforo alteran el equilibrio microbiano, afectando el proceso biodegradativo.
- *Temperatura*: El intervalo de temperatura puede variar dependiendo del tipo de microorganismos presentes en el sustrato, generalmente se recomienda que este valor se encuentre ligeramente superior a la temperatura ambiente.
- *Humedad*: El ataque microbiano se favorece manteniendo un nivel elevado en la humedad del suelo. Para ello los valores deben estar entre 65 y 80%.

1.2.1.2 Características del material. La velocidad de degradación depende de algunas propiedades tales como:

- *Peso molecular:* En los polímeros con altos pesos moleculares, el proceso de biodegradación se lleva a cabo lentamente.
- *Complejidad estructural:* La resistencia al ataque microbiano depende del grado de accesibilidad que presente el material a sitios específicos para que se pueda llevar a cabo una reacción determinada promovida por las enzimas. En consecuencia, cuanto mayor sea el grado de cristalinidad presentado por la estructura del material se requerirá de un número mayor de microorganismos para que su acción sea más efectiva, retardando así el proceso de biodegradación.

1.2.1.3 Características de los microorganismos. La eficiencia del proceso biodegradativo depende principalmente de la disponibilidad y especificidad enzimática y de la presencia de coenzimas en el medio degradativo.

1.2.1.4 Medidas y pruebas de la biodegradación [11]. Los métodos y ensayos comúnmente utilizados como prueba de la biodegradación del material se presentan a continuación.

- *Inspección visual:* En su etapa inicial, el ataque microbiano se concentra sobre la superficie del material lo que ocasiona cambios visibles en la apariencia, color y brillo de la misma.
- *Estimación cuantitativa de la pérdida de peso:* Como evidencia del avance del proceso biodegradativo se presenta la pérdida de peso en el material debido a la ruptura o fraccionamiento de las cadenas del polímero.
- *Emisión de CO₂ como producto principal del proceso de biodegradación:* Los productos principales que se obtienen durante el proceso de biodegradación en condiciones aeróbicas son agua y dióxido de carbono. Sin embargo, cuantificar

el agua producida resulta ser poco práctico. Por esta razón el interés se centra en medir el desprendimiento de dióxido de carbono como prueba de la degradación que sufre el material debido a la actividad microbiana (método respirométrico). Uno de los métodos estándar más utilizados es validado por la norma ASTM D-5988-03 [12].

- *Seguimiento de los cambios en las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas:* Para evaluar la severidad de los cambios presentados en las propiedades fisicoquímicas y fisicomecánicas del polímero se usan generalmente los siguientes ensayos:
 - *Solubilidad y ataque químico:* Este ensayo validado por la norma ASTM D543-06 [13] es utilizado para medir el porcentaje de hinchamiento del polímero. Conociendo los valores iniciales y finales del porcentaje de hinchamiento se puede estimar la severidad del daño ocasionado a la estructura física interna del material debido al proceso de biodegradación.
 - *Análisis termogravimétrico (TGA) [11]:* Es una prueba que sirve entre otras cosas como medida de la estabilidad térmica y temperatura final de descomposición del material. Además, brinda información sobre el comportamiento del mismo a través de los cambios presentados en el peso de la muestra como respuesta a un incremento de la temperatura. Las curvas que se obtienen son útiles para evidenciar cambios en la estructura química del polímero y la aparición de productos intermedios como consecuencia del mecanismo biodegradativo.
 - *Dureza [14]:* Además de los cambios visibles en la superficie, también se presentan cambios en las propiedades mecánicas del polímero. La pérdida de la dureza es una característica inherente a las primeras etapas del proceso de biodegradación.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo describe los procedimientos realizados durante el estudio de la biodegradación utilizando suelo enriquecido con microorganismos como agente degradativo, además reseña las pruebas y los ensayos realizados.

2.1 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En la figura 3 se muestra el procedimiento experimental realizado en el presente estudio.

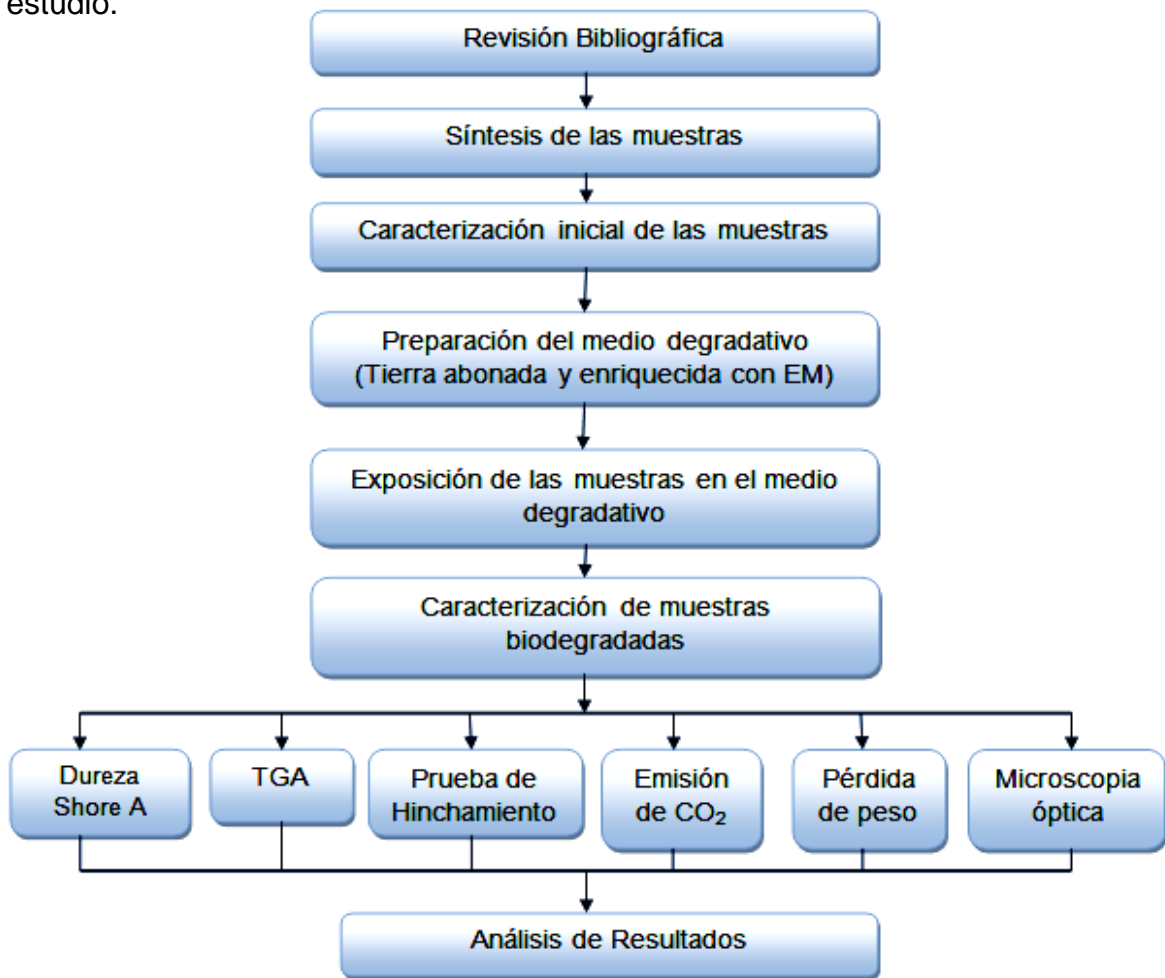


Figura 3. Diagrama del procedimiento experimental.

2.2 Síntesis de las suspensiones y obtención de los elastómeros de poliuretano [6].

Para la síntesis de las suspensiones se utilizó un balón-reactor de 3 bocas equipado con una termocupla, un agitador magnético operado a 200 rpm y un condensador de reflujo. Se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno inerte. El reactor se cargó con el aceite de higuera, el cual se calentó durante 10 minutos a temperatura constante de 100°C para retirar las trazas de humedad presentes. Después de este tiempo se elevó la temperatura lentamente hasta 130°C y se adicionaron los gránulos de almidón modificado (AM). El proceso de incorporación del AM se llevó a cabo a 210±5°C por 2 horas. Se prepararon tres suspensiones, cuyas concentraciones de poliuretano-almidón modificado (PU-AM) fueron de 3, 5 y 10% (masa de AM/volumen de suspensión). Un proceso similar se llevó a cabo en la preparación de las cuatro suspensiones de aceite-almidón sin modificar (ASM) de concentraciones de poliuretano-almidón sin modificar (PU-ASM) 0, 3, 5 y 10% (masa de ASM/volumen de suspensión).

La síntesis de los elastómeros de PU-AM se realizó mezclando las suspensiones de aceite-AM con diisocianato de isoforona (IPDI). Los poliuretanos se sintetizaron con una relación molar NCO/OH igual a 1. Cada mezcla se agitó mecánicamente hasta obtener el prepolímero. Luego el prepolímero se sometió a vacío para retirar las burbujas de aire. Finalmente, se vertieron las mezclas en un molde de placas paralelas de dimensiones 15cm*15cm*0,3cm. El periodo de curado se llevó a cabo en dos etapas, la primera se realizó a temperatura ambiente durante 4 horas y la segunda a 90°C durante 12 horas [6]. Para la síntesis de los elastómeros de PU-ASM se siguió el mismo procedimiento.

2.3 Caracterización inicial de las muestras.

Con el propósito de monitorear los cambios en el material durante el periodo de degradación establecido se midieron inicialmente algunas propiedades físicas tales como peso, volumen, dureza y densidad de cada una de las muestras de PU-AM y PU-ASM. Así mismo, se realizaron análisis termogravimétricos y microscopias ópticas.

2.4 Preparación del medio degradativo [15].

Como medio degradativo se utilizó tierra abonada compuesta por una mezcla de tierra negra (70%), lombrinaza (10%), abono orgánico (5%) y follaje (15%). Posteriormente, el medio fue enriquecido mediante la incorporación de una solución preparada a partir de la dilución 1:4 en volumen, del complejo enzimático denominado “Microorganismos Eficientes (EM®) [17]”, (distribuidos en Bucaramanga por FHARMAVICOLA S.A.) en agua destilada.

2.5 Exposición de las muestras al medio degradativo.

Tierra abonada y enriquecida con microorganismos. Se troquelaron las siete láminas obtenidas en la síntesis de las suspensiones, tres láminas de PU-AM de concentraciones 3, 5 y 10% (masa de PU-AM/volumen de suspensión) y las cuatro láminas restantes correspondientes a las suspensiones obtenidas a partir de PU-ASM de concentraciones 0, 3, 5 y 10%. Se obtuvieron de cada lámina cinco probetas de un diámetro de 12,7 mm. Seguidamente fueron numeradas de 0 a 4. Las siete muestras numeradas con cero (blanco) sólo sirvieron para medir las propiedades iniciales de interés y no fueron expuestas al medio degradativo. Aquellas numeradas con el número uno fueron enterradas solamente durante 30 días, las muestras número dos se expusieron a degradación por 60 días y las muestras número tres fueron las últimas en desenterrarse y completaron un periodo de 90 días de exposición al medio degradativo. Aquellas etiquetadas con el número cuatro sirvieron como muestras de control. Cada mes (a diferencia de

las muestras numeradas con 1, 2 y 3) se desenterraban y una vez registradas sus propiedades eran vueltas a enterrar. Las probetas fueron depositadas en un contenedor plástico, a una profundidad de 10 cm y separadas entre sí a una distancia de 7 cm. El suelo se mantuvo humedecido mediante riego cada 2 días. El exceso de agua se drenó mediante orificios hechos en la base del recipiente. Las muestras se analizaron cada mes hasta completar un periodo de tres meses. El montaje se mantuvo en un lugar fresco y protegido de la intemperie para favorecer el desarrollo de los microorganismos.

2.6 Caracterización de las muestras biodegradadas.

Las muestras se caracterizaron mediante los siguientes ensayos:

2.6.1 Pérdida de peso.

El peso inicial de cada muestra fue registrado. Transcurridos 30 días, las probetas etiquetadas con el número uno y las muestras de control (número 4) fueron desenterradas, lavadas y secadas. Luego se pesaron en una balanza analítica Mettler® BB240, hasta alcanzar un valor constante. El mismo procedimiento se realizó para las muestras numeradas con dos y tres al cumplir su periodo de exposición en el medio degradativo (días sesenta y noventa, respectivamente). El cálculo del porcentaje de pérdida de peso de las muestras se realizó en función del tiempo de biodegradación. Para calcularlo se utilizó la siguiente ecuación [16]:

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

2.6.2 Emisión de dióxido de carbono como producto del proceso de biodegradación [12].

La determinación del CO₂ producido en el proceso degradativo se llevó a cabo según lo establecido en la norma ASTM D-5988-03 [12]. Para su determinación se utilizó un montaje conformado por un desecador plástico con plato perforado, dos

vasos de precipitados de 100 ml y un termómetro. En este procedimiento se utilizaron 500 g de tierra abonada, con las mismas composiciones usadas en la preparación del medio degradativo y enriquecida con EM[®].

Las muestras fueron enterradas en el fondo del desecador a una profundidad aproximada de 4 cm. En la superficie se puso el plato perforado sobre el que se depositaron dos vasos de precipitados que contenían 20ml de solución de KOH 0.5N y 50ml de agua destilada respectivamente. La solución se tituló con HCl 0.25N cada 4 días, hasta completar el tiempo de estudio establecido. Los reactivos utilizados en el desarrollo de las pruebas fueron grado analítico marca MERCK[®]. Durante este periodo se mantuvo un monitoreo constante de la temperatura. La cantidad de dióxido de carbono emitido fue determinado mediante la siguiente ecuación [12]:

$$\text{mg CO}_2 \text{ emitido} = \frac{[\text{HCl}] \times V_{\text{HCl}} \times \text{PM}_{\text{CO}_2}}{2}$$

Donde:

[HCl] = Concentración de HCl = 0.25N.

PM CO₂ = 44 g/mol.

V_{HCl} = Volumen de HCl utilizado en la titulación.

2.6.3 Registro de la dureza, análisis termogravimétrico y prueba de hinchamiento.

Se realizó un seguimiento de la dureza, análisis termogravimétrico y prueba de hinchamiento. Para evidenciar los cambios desde la etapa inicial hasta la conclusión del periodo de exposición de las muestras al medio degradativo se utilizaron los siguientes ensayos:

- **Dureza Shore A [14]:** La dureza Shore A se determinó con base en la norma ASTM D-785-03. Se realizó la medición empleando un durómetro tipo Shore A en 10 puntos diferentes de cada probeta de poliuretano. El valor reportado fue el promedio de estas mediciones.

- **Análisis termogravimétrico (TGA):** Se llevó a cabo en una termobalanza TA INSTRUMENT 2050, operada a una rampa de calentamiento de 10°C/min, con un intervalo de temperatura entre 25-700°C y usando un flujo de nitrógeno inerte de 50 ml/min.
- **Prueba de hinchamiento [13]:** Se realizó según la norma ASTM D-543-06. Se empleó acetona como solvente. Las muestras fueron expuestas al ataque químico por un período de 7 días. Durante este tiempo la superficie de los poliuretanos presentó cambios.

Al concluir este periodo se sacaron las muestras y se removi6 el exceso de acetona [18]. Se realizó el cálculo del porcentaje de hinchamiento mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Hinchamiento} = \frac{m_e - m_i}{m_i} \times 100$$

Donde:

m_t : masa de la muestra en el tiempo t (7 días).

m_i : masa de la muestra inicial.

Este procedimiento se llevó a cabo en cada muestra de PU sintetizado.

2.6.4 Microscopia óptica: Se tomaron microfotografías a cada muestra antes y después de ser sometidas a la biodegradación. Esta prueba se realizó en el microscopio óptico NIKON®-LABOPHOT 2. Para las muestras iniciales y finales se tomaron microfotografías ópticas y perfilometría superficial en 3D, utilizando el Videomicroscopio Digital HIROX® KH-7700.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el tiempo de biodegradación de tres meses. Se realizó un seguimiento a través del tiempo de los cambios que presentó el material en cuanto a pérdida de peso, emisión de CO₂, dureza Shore A, estabilidad térmica (análisis termogravimétrico (TGA)), resistencia al ataque químico (porcentaje de hinchamiento) y cambios morfológicos (microscopía óptica y perfilometría superficial). Por último se hace un análisis detallado de los mismos.

3.1 Pérdida de peso.

En la figura 4 se muestra el porcentaje de pérdida de peso que sufrieron las muestras de PU-ASM y PU-AM como consecuencia del proceso degradativo. Se observa que las muestras de PU-ASM tuvieron una pérdida de peso entre el 0,5 y el 4% para un periodo de 90 días. En contraste los materiales sintetizados a partir de PU-AM no registraron una pérdida significativa de peso durante el mismo periodo de estudio.

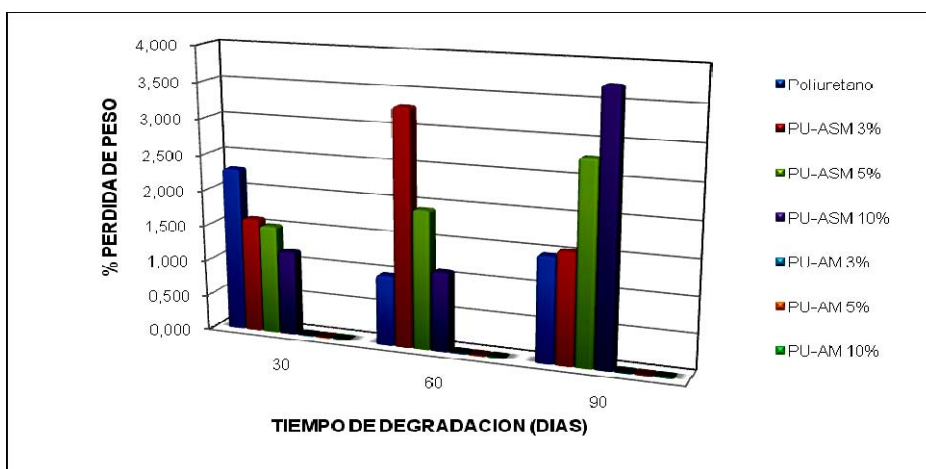


Figura 4. Variación de la pérdida de peso durante el tiempo de biodegradación.

En la figura 5 se muestra la pérdida de peso total al final del tiempo de biodegradación en función del porcentaje de agente modificador. Se observa que al incrementar la concentración de agente modificador el porcentaje de pérdida de peso aumenta.

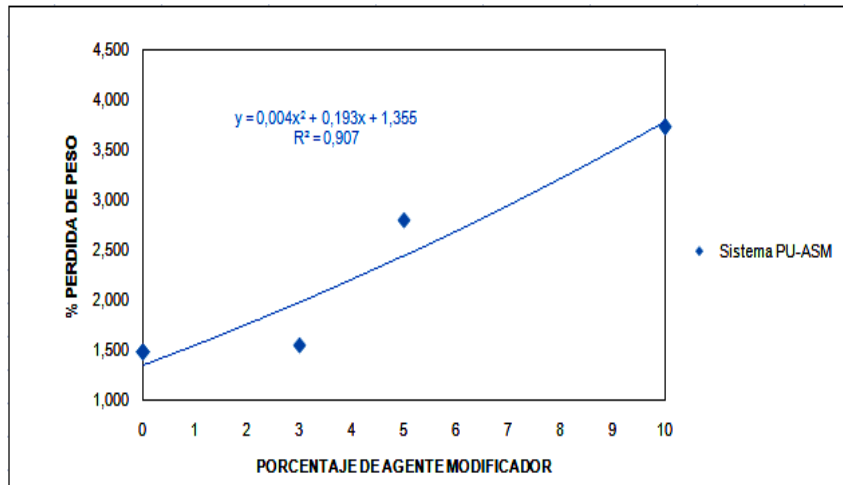


Figura 5. Variación del porcentaje de pérdida de peso en función del agente modificador.

3.2 Dureza Shore A.

La comparación entre los valores iniciales y finales de la dureza Shore A en función del porcentaje de agente modificador para los sistemas PU-ASM y PU-AM se muestran respectivamente en las figuras 6.a y 6.b.

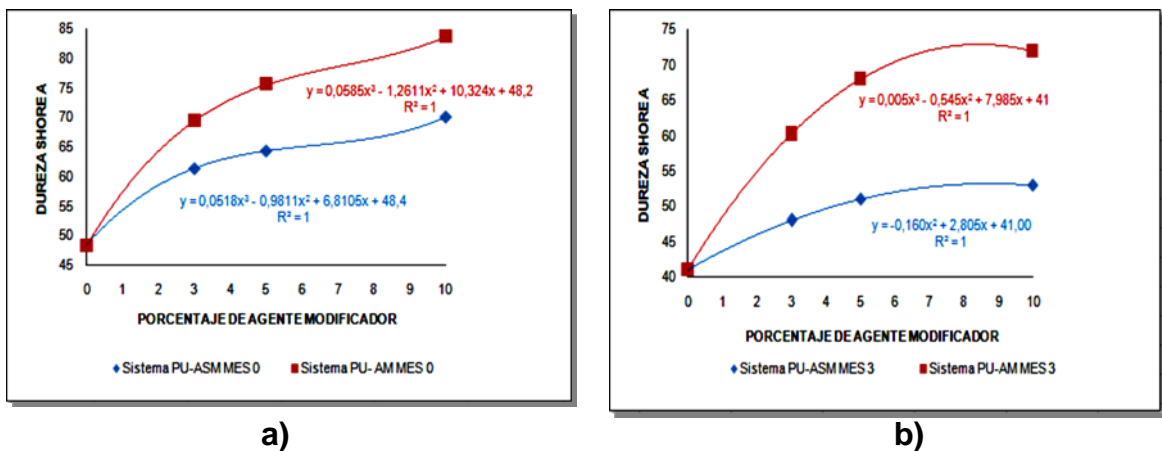


Figura 6. a) Relación inicial (día 0) entre dureza Shore A y porcentaje de agente modificador.
b) Relación final (día 90) entre dureza Shore A y porcentaje de agente modificador.

En ambas figuras se puede observar que el sistema PU-AM siempre mantuvo los valores más altos de dureza Shore A (día 0 entre 69,2 y 83,8; día 90 entre 60,2 y 72) en comparación con los del sistema PU-ASM (día 0 entre 61,4 y 70,2; día 90 entre 48 y 53). Además en ambos sistemas se presentó un incremento de la dureza Shore A a medida que aumentó el porcentaje de agente modificador. En el anexo (A) se muestra la variación de la dureza entre el día 0 y 90 para cada sistema en particular.

Un seguimiento de la variación de la dureza Shore A a través del tiempo de biodegradación para cada muestra en particular se presenta en la figura 7. Se observa que todas las muestras sufren una disminución en el valor de la dureza Shore A. Este comportamiento demuestra que la superficie de las muestras fueron afectadas debido al desarrollo de las primeras etapas del proceso biodegradativo.

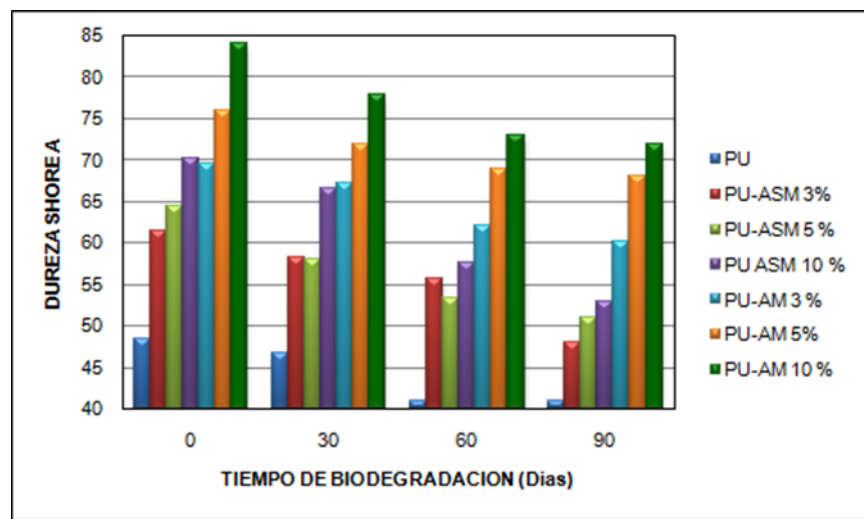


Figura 7. Relación dureza Shore A vs. Tiempo de biodegradación.

3.3 Emisión de CO₂ como producto principal del proceso biodegradativo.

La figura 8 presenta los niveles emitidos de dióxido de carbono en función del tiempo de biodegradación. Los valores más altos se registraron en los primeros 20 días, posteriormente las emisiones decrecieron y fluctuaron durante un periodo

aproximado de 30 días para luego descender una vez más y finalmente estabilizarse a partir del día 80.

Estos resultados además de evidenciar la degradación de las muestras sometidas a la prueba, reflejan la dinámica de la actividad microbiana responsable de la biodegradación.

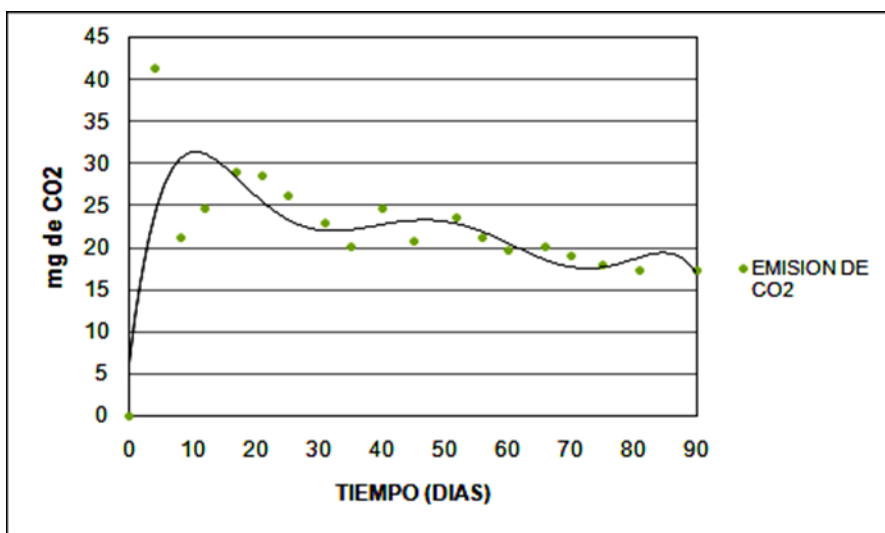


Figura 8. Emisión de CO₂ en función del tiempo de biodegradación.

3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA).

En la tabla 2 se muestran las temperaturas de descomposición que presentaron los poliuretanos sintetizados a partir de suspensiones de PU-AM y PU-ASM. Los dos sistemas presentaron tres zonas de degradación. La primera zona se encuentra entre 200 y 330°C correspondiente a los hidrocarburos alifáticos lineales del aceite de higuera, pérdida de humedad y almidón. La segunda zona comprendida entre 330 y 450°C, corresponde a la volatilización de los grupos presentes en las moléculas que forman los enlaces uretano (isocianatos y ésteres que no reaccionaron). Finalmente en la tercera zona, dentro del intervalo de 450 a 600°C, se encuentra la descomposición de las redes uretano. En el anexo (B) se muestran las curvas de TGA para las muestras analizadas de PU-AM y PU-ASM, respectivamente.

Muestra	Porcentaje de pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)		Muestra	Porcentaje de pérdida de peso (%)	Temperatura (°C)	
		Día 0	Día 90			Día 0	Día 90
PU 0% (Blanco)	10	318,574	310,07	PU-ASM 3%	10	317,548	315,829
	30	350,063	346,277		30	347,331	350,164
	70	403,763	403,37		70	404,823	404,576
	90	450,359	468,299		90	471,837	456,791
PU-AM 3%	10	310,447	309,846	PU-ASM 5%	10	316,527	319,572
	30	339,925	336,013		30	347,175	348,068
	70	405,634	394,468		70	404,328	406,084
	90	450,095	474,253		90	461,791	449,848
PU-AM 5%	10	315,855	313,762	PU-ASM 10%	10	315,867	320,511
	30	347,05	343,821		30	350,607	350,677
	70	401,103	392,09		70	405,805	414,812
	90	485,508	473,53		90	458,108	450,806
PU-AM 10%	10	308,368	310,408				
	30	331,913	335,013				
	70	392,131	394,608				
	90	472,913	473,136				

Tabla 2. Temperaturas de degradación de los sistemas PU-AM y PU-ASM.

3.5 Prueba de Hinchamiento.

En las figuras 9.a y 9.b se observa un aumento en el porcentaje de hinchamiento para los dos sistemas de estudio durante el período de exposición de los materiales al medio degradativo. En general, el porcentaje de hinchamiento de todas las muestras de poliuretano aumenta a medida que transcurre el tiempo de degradación, debido al rompimiento de los enlaces de la cadena polimérica, por lo que la densidad de entrecruzamiento disminuye. Se encontró que el sistema con mayor porcentaje de hinchamiento, después de ser sometidos al proceso degradativo, fue el sistema PU-ASM. Los resultados obtenidos en la prueba de hinchamiento indican que la densidad de entrecruzamiento es mayor para los

poliuretanos sintetizados a partir de las suspensiones de PU-AM que para los poliuretanos sintetizados con PU-ASM.

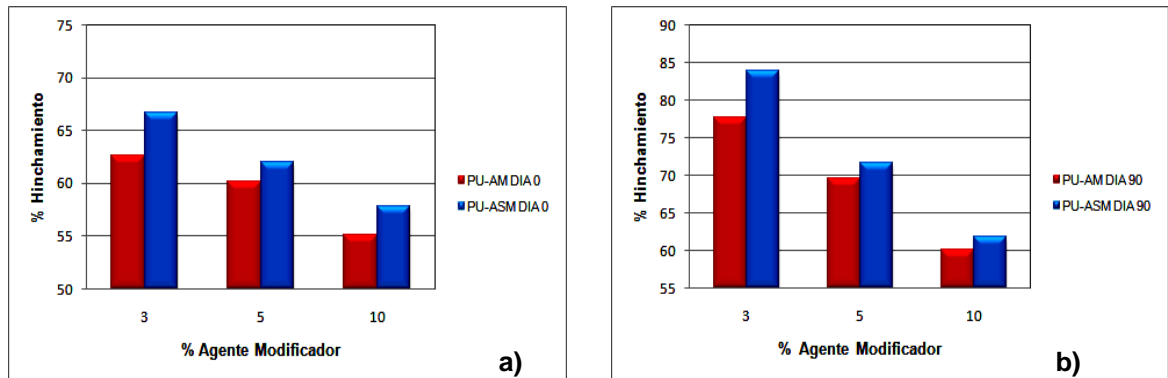


Figura 9. Comparación del porcentaje de hinchamiento. a) Sistemas PU-AM y PU-ASM día 0. b) Sistemas PU-AM y PU-ASM día 90.

3.6 Microscopia Óptica.

En la figura 10 se muestran las microfotografías antes y después de la exposición de las muestras de PU-ASM 3% y PU-AM 3% al medio degradativo. Se observan cambios físicos en la superficie del material como variación del color, pérdida de brillo, aparición de cavidades y manchas de color negro y rojo.

También se pueden observar las alteraciones en la forma y distribución de los gránulos de almidón antes y después del periodo de estudio como prueba fundamental de la biodegradación del material.

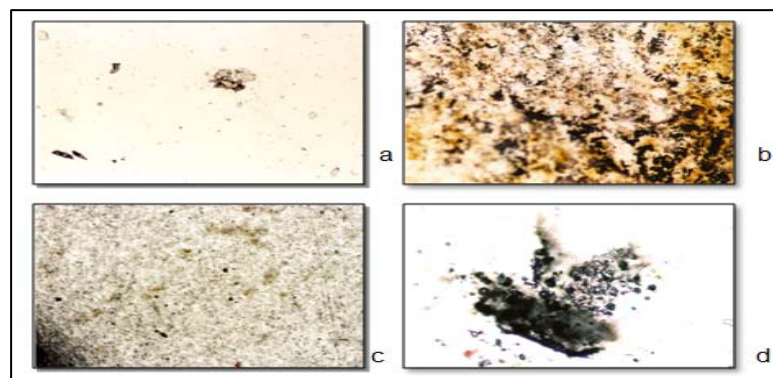
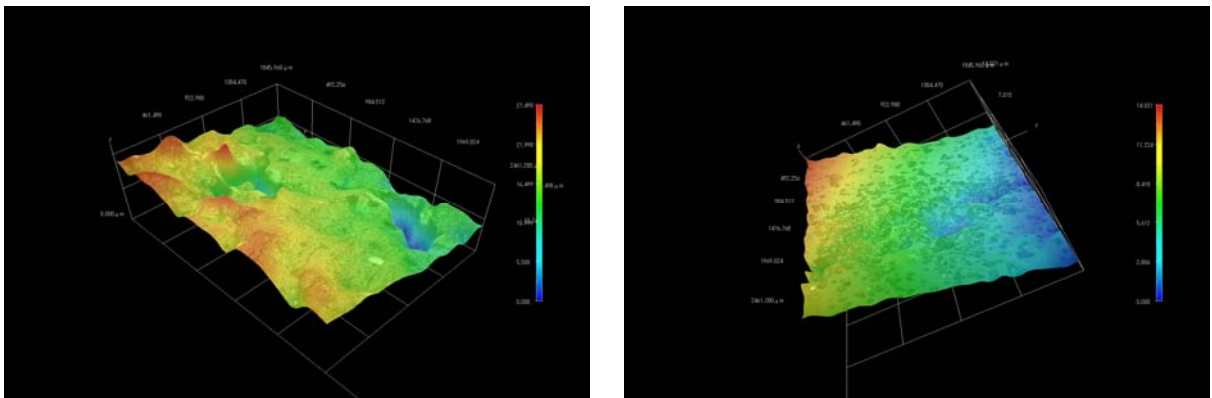


Figura 10. Microfotografías. a) PU-ASM 3% día 0, b) PU-ASM 3% día 90, c) PU-AM 3% día 0, d) PU-AM 3% día 90.

En las figuras 11.a y 11.b se muestran detalles de las muestras mediante perfilometría superficial en 3-D tomadas con el videomicroscopio digital HIROX[®] KH-7700. Se observa en detalle la magnitud de los daños ocasionados a la estructura de las muestras de PU-ASM 3% y PU-AM 3% como consecuencia del mecanismo biodegradativo. La gama de azules indican las zonas más profundas del material donde el valor en la escala de referencia es cero. La gama de rojos denotan las zonas elevadas y es más intensa a medida aumenta el valor en la escala. Un alto contraste entre ambos colores en la figura, indica una mayor erosión superficial. Las microfotografías y perfilometrías superficiales para las demás muestras se encuentran en el anexo (C).



a)

b)

Figura 11. Perfilometrías en 3-D. Mes 3. 1400 aumentos (1400x). a) PU-ASM 3%, b) PU-AM 3%.

3.7 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

En síntesis, la degradación de polímeros es un proceso que presenta como resultado un deterioro en las propiedades del material. Puede llevarse a cabo por diferentes agentes (microorganismos en este caso) y su fin principal es la descomposición de las sustancias que lo conforman en elementos simples de fácil asimilación por el medio ambiente.

Partiendo de lo anterior, el seguimiento realizado sobre las propiedades de ambos sistemas durante el periodo de estudio, permitió observar un mayor deterioro de los poliuretanos sintetizados a partir del almidón sin modificar (sistema PU-ASM) en comparación con los sintetizados a partir del almidón modificado (sistema PU-AM) en las mismas condiciones. La prueba de pérdida de peso demostró que el sistema PU-AM no tuvo una pérdida significativa de peso, independientemente de la cantidad de almidón modificado incorporado. Este comportamiento se atribuyó a la sustitución de los grupos hidroxilo del almidón original por grupos propionil realizada mediante la modificación del almidón con anhídrido propiónico, logrando con esto una mayor adhesión interfacial de los gránulos del almidón a la red polimérica lo que dificultó la acción de los microorganismos. Las microfotografías soportan lo anteriormente expuesto, ya que se logró observar una mejor distribución de los gránulos de la fase dispersa dentro de la matriz del poliuretano a medida que aumenta el porcentaje de almidón modificado (ver anexo D). Por su parte, la perfilometría superficial permitió evidenciar una menor erosión sobre la superficie de la muestra de PU-AM 10% (mayor porcentaje de almidón modificado dentro del sistema PU-AM), lo que sugiere un menor daño estructural durante el tiempo de exposición al medio degradativo. En contraste, en el caso del sistema PU-ASM se observó que el aumento en el porcentaje de pérdida estuvo relacionado directamente con el incremento del porcentaje del agente modificador (PU-ASM 10% > PU-ASM 5% > PU-ASM 3% > PU-ASM 0%).

Esta tendencia se debe a que al aumentar el contenido de almidón original en el material se forman agregados de gránulos de almidón, los cuales son altamente susceptibles a hidrolizarse tanto química como enzimáticamente, favoreciéndose de esta forma la acción microbiana. Las pruebas de microscopía óptica avalan éstos hechos. No obstante las perfilometrías en 3-D revelaron una mayor erosión superficial en la muestra PU-ASM 3%. Resultado que no era esperado en la investigación, puesto que la hipótesis planteada suponía que a mayor porcentaje de pérdida de peso, mayor sería la erosión superficial.

Este fenómeno se puede explicar debido a que posiblemente la cantidad de almidón presente en la estructura fue rápidamente consumida por la acción enzimática. Al disminuir la cantidad de almidón en el poliuretano disminuye el entrecruzamiento físico, lo que favorece una acción más efectiva por parte de los microorganismos. Los datos obtenidos a partir del ensayo de hinchamiento validan este resultado, en base a lo anterior se pudo inferir que la densidad de entrecruzamiento es mayor para el sistema PU-AM que para el sistema PU-ASM (para un mismo contenido de agente reforzante).

El sistema PU-AM evidenció mayores valores de dureza Shore A que el sistema PU-ASM obtenidos para un mismo contenido de almidón. Resultado que se relaciona con el aumento del entrecruzamiento físico debido al cambio en las interacciones intermoleculares matriz-agente reforzante. Un menor valor de dureza Shore A sugiere un material con superficies con bajo nivel de compactación y susceptibles a la penetración, lo que favorece el depósito de los microorganismos y su posterior acción sobre la superficie.

Por último, no se encontró relación entre los cambios presentados en las temperaturas de descomposición y el grado de biodegradación del material. Sin embargo mediante el análisis térmico realizado se logró identificar la formación de productos intermedios propios del proceso biodegradativo y el posible fraccionamiento de las cadenas que componen la red polimérica.

De lo anterior se evidencia que el sistema PU-AM es el que tiene menor carácter biodegradable, se encontró que al aumentar el porcentaje de agente modificador disminuye la biodegradabilidad del sistema. Por el contrario el sistema PU-ASM es el que tiene mayor carácter biodegradable, y para este sistema se encontró que al incrementar el porcentaje de almidón aumenta la biodegradabilidad del sistema.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN

- El sistema compuesto por los PU-ASM de diferentes concentraciones exhibió un mayor carácter biodegradable respecto al sistema PU-AM, debido a que al modificar la estructura del almidón por acilación aumenta el entrecruzamiento físico entre la matriz de poliuretano y el agente reforzante lo que favorece las propiedades mecánicas de este sistema. Este hecho hace que la biodegradabilidad se reduzca pues se hace más difícil el paso de microorganismos al interior del material. Esta modificación es apropiada cuando se trabaja con materiales que están sometidos a condiciones de alto esfuerzo mecánico y expuestos a diferentes agentes degradativos.
- En el caso del sistema PU-ASM se encontró que el carácter biodegradable aumentó a medida que se incrementó la cantidad de almidón en el sistema. Los datos obtenidos de dureza Shore A y de pérdida de peso evidenciaron un mayor ataque en muestras con mayor contenido de almidón.
- Se recomienda profundizar sobre el estudio del mecanismo involucrado en la descomposición biológica de los materiales sintetizados a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificada químicamente con anhídrido propiónico, con el propósito de identificar nuevas variables que permitan catalizar el proceso de biodegradación de éstos materiales.

BIBLIOGRAFÍA

1. KAUSHIK, A. and SINGH, P. Synthesis and characterization of castor oil/trimethylol propane polyol as raw materials for polyurethanes using time of flight mass spectroscopy. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 10:373-386, 2005.
2. EREN, T., COLAK, S and KUSEFOGLU, S. Simultaneous interpenetrating polymer networks based on bromoacrylated castor oil polyurethane. Department of Chemistry and Polymer Research Center, Bogazici University, Bebek, Istanbul. Turkey. *Journal Of Applied Polymer Science*, Vol 100, 2947, 2006.
3. PULIDO, J., RAMÍREZ, Á., VALERO, M., CHENG, Z. Preparación y Caracterización poliuretanos a partir de aceite de higuera modificada y almidón. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga, Colombia.
4. HERNÁNDEZ, J. y POSADA, J. Síntesis y caracterización de elastómeros de poliuretano a partir de Almidón de yuca y Aceite de higuera modificados. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2005.
5. GONZÁLEZ, C. y RUIZ, L. Obtención de almidón de yuca modificada a partir de una reacción de acilación con anhídrido propiónico. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2008.
6. HIGUITA, L. y RODRÍGUEZ, S. Elastómeros de poliuretano a partir de aceite de higuera y almidón de yuca modificados químicamente: Síntesis y propiedades fisicoquímicas, fisicomecánicas y térmicas.

Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2008.

7. DESAI, THAKORE, SARAWADE and DEVI. Structure-property relationship in polyurethane elastomers containing starch as a crosslinker. *Polymer Engineering & Science*. Vol. 40. 2004. pp. 1200-1210.
8. ASTM D20.96. Committee on environmentally degradable plastics and biobased products.
9. CHALITA, R. Plásticos degradables vía foto y biodegradación. Fondo de publicaciones de la Universidad del Atlántico. Barranquilla, Colombia, 2000.
10. ORHAN, Y., HRENOVIC, J., and BUYUKGUNGOR, H. Biodegradation of plastic compost bags under controlled soil conditions. *Acta Chimica Slovenica*. 51, 579- 588. 2004.
11. CHANDRA, R., y RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. Department of Polymer Technology and Applied Chemistry, Delhi College of Engineering, Delhi, India. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23, 1273–1335, 1998.
12. Norma ASTM D-5988-03. Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting (2004).
13. Norma ASTM D-543-06. Testing for resistance of plastics to chemical reagents. 2005.
14. Norma ASTM D-785-03. Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials.
15. SANABRIA, A., y URIBE, R. Estudio de la biodegradación en suelo de poliuretanos sintetizados de polioles obtenidos a partir de aceite de

higuerilla y almidón de yuca. Trabajo de Grado en Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2006.

16. DANJAJI, I.D., NAWANG, R., ISHIAKU, ISMAIL , U.S., MOHD ISHAK, H. Z.A.M. Degradation studies and moisture uptake of sago-starch-filled linear low-density polyethylene composites. School of Industrial Technology, University Sains Malaysia, Penang, Malaysia. *Polymer Testing* 21, 75- 81, 2002.
17. www.fundases.com/p/em08.html.Pdf.
18. YONGSHANG, L., ZHANG, L., ZHANG, X., ZHOU, Y., Effects of secondary structure on miscibility and properties of semi-IPN from polyurethane and benzyl konjac glucomannan. *Polymer*, 44, 6689 (2003).
19. VALERO, M., PULIDO, J., RAMÍREZ, A., CHENG, Z., Relación estructura-propiedades de poliuretanos obtenidos a partir de recursos renovables, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 8(3), 203 (2007).

ANEXOS

ANEXO A. DUREZA SHORE A.

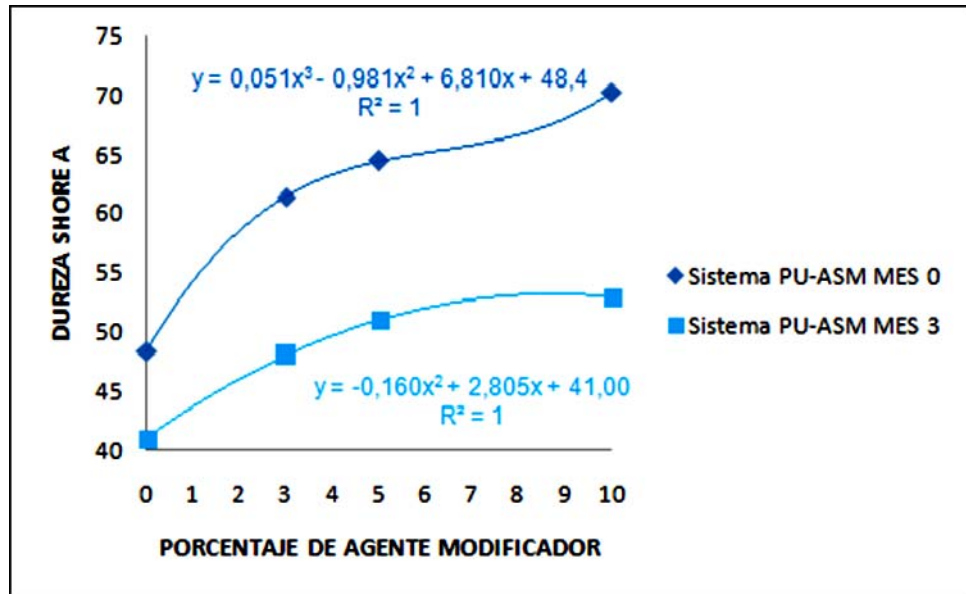


Figura A1. Comparación dureza Shore A a través del tiempo para el sistema PU-ASM.

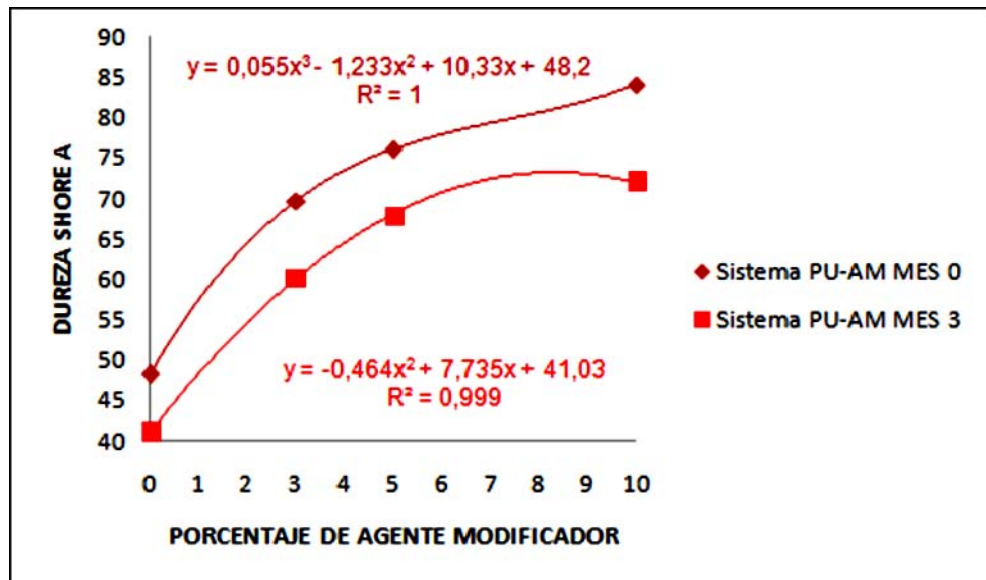


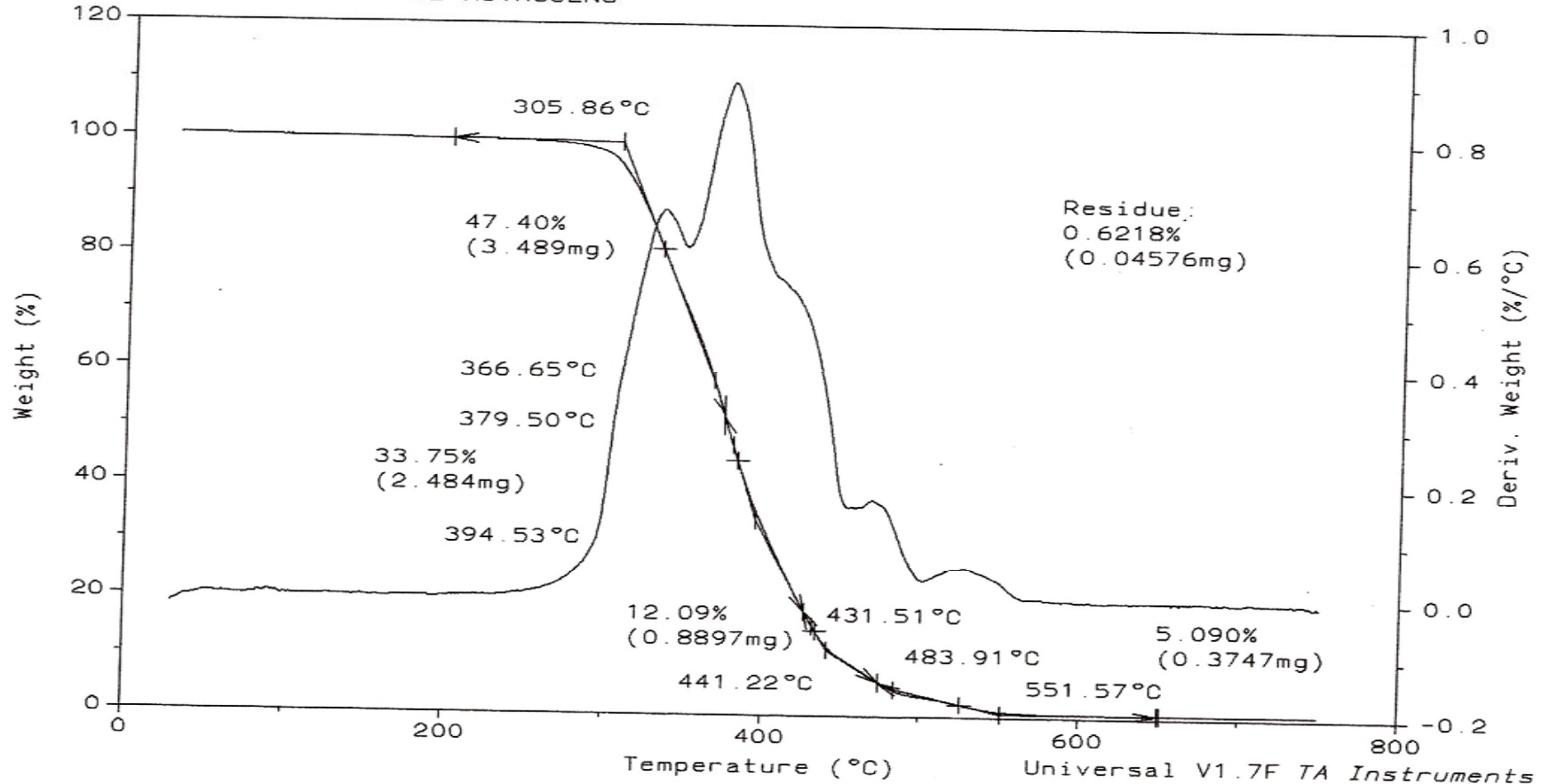
Figura A2. Comparación dureza Shore A a través del tiempo para el sistema PU-AM.

**ANEXO B. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LOS POLIURETANOS
DEGRADADOS.**

Sample: ALMIDON 0%
Size: 7.3600 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.932
Operator: GAM.
Run Date: 29-Apr-08 08:45

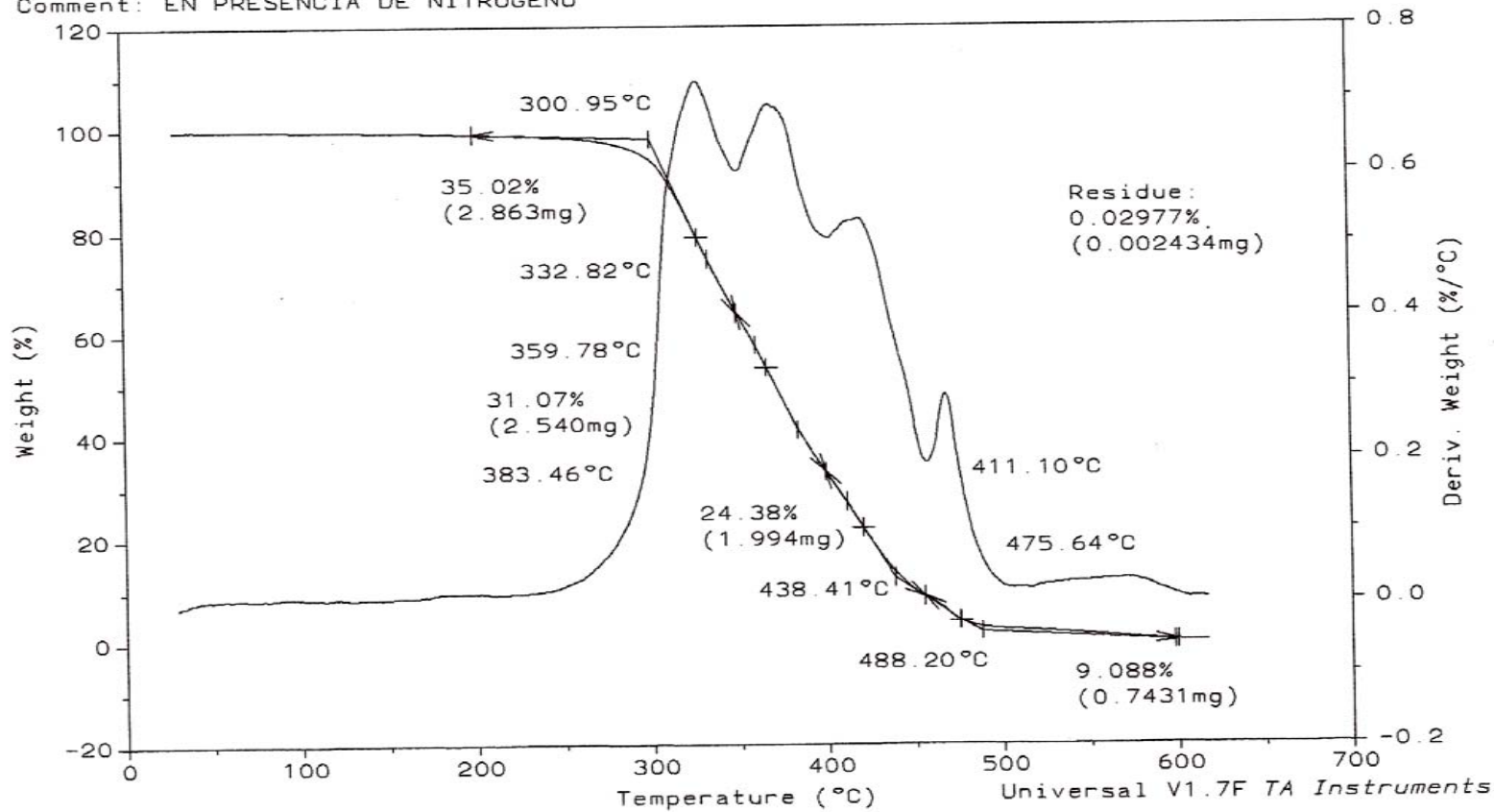


POLIURETANO 0%, MUESTRA INICIAL.

Sample: Poliuretano3% Mod.
Size: 8.1760 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.930
Operator: GAM.
Run Date: 21-Apr-08 14:36

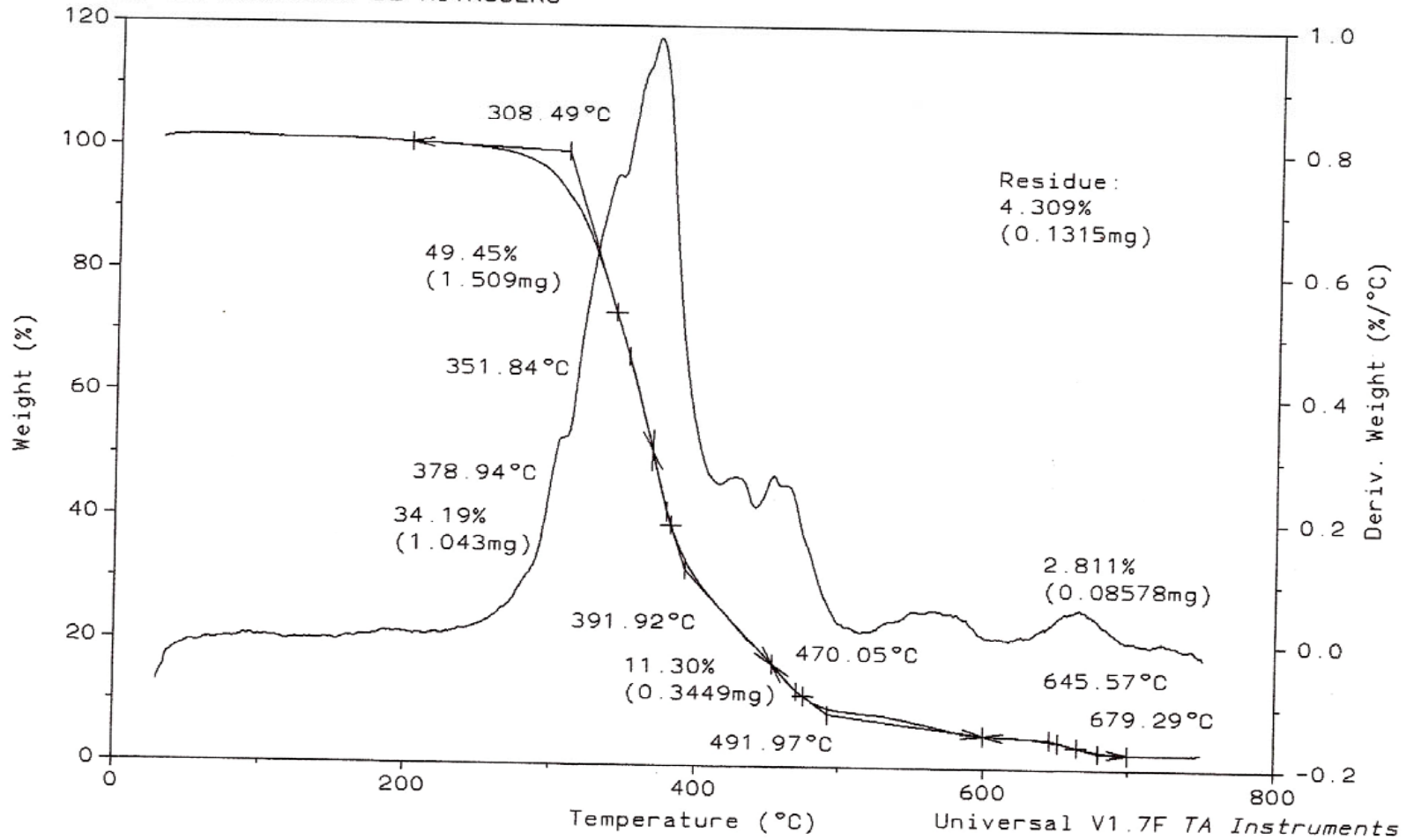


PU- AM 3%, MUESTRA INICIAL.

Sample: Poliuerano Mod. 5%
Size: 3.0510 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.933
Operator: GAM.
Run Date: 30-Apr-08 09:45

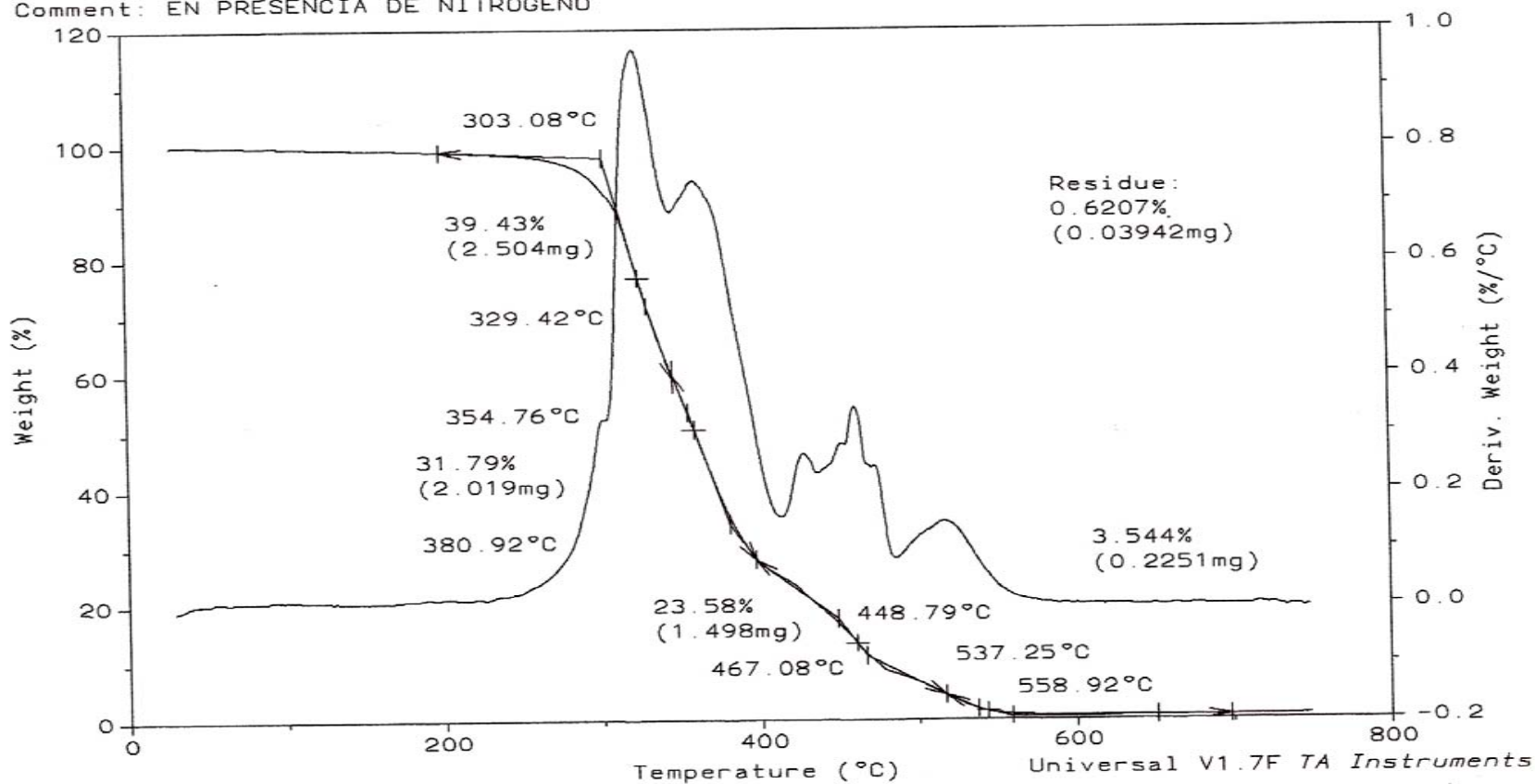


PU-AM 5%, MUESTRA INICIAL.

Sample: Poliuretano10% Mod.
Size: 6.3510 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.931
Operator: GAM.
Run Date: 28-Apr-08 08:23

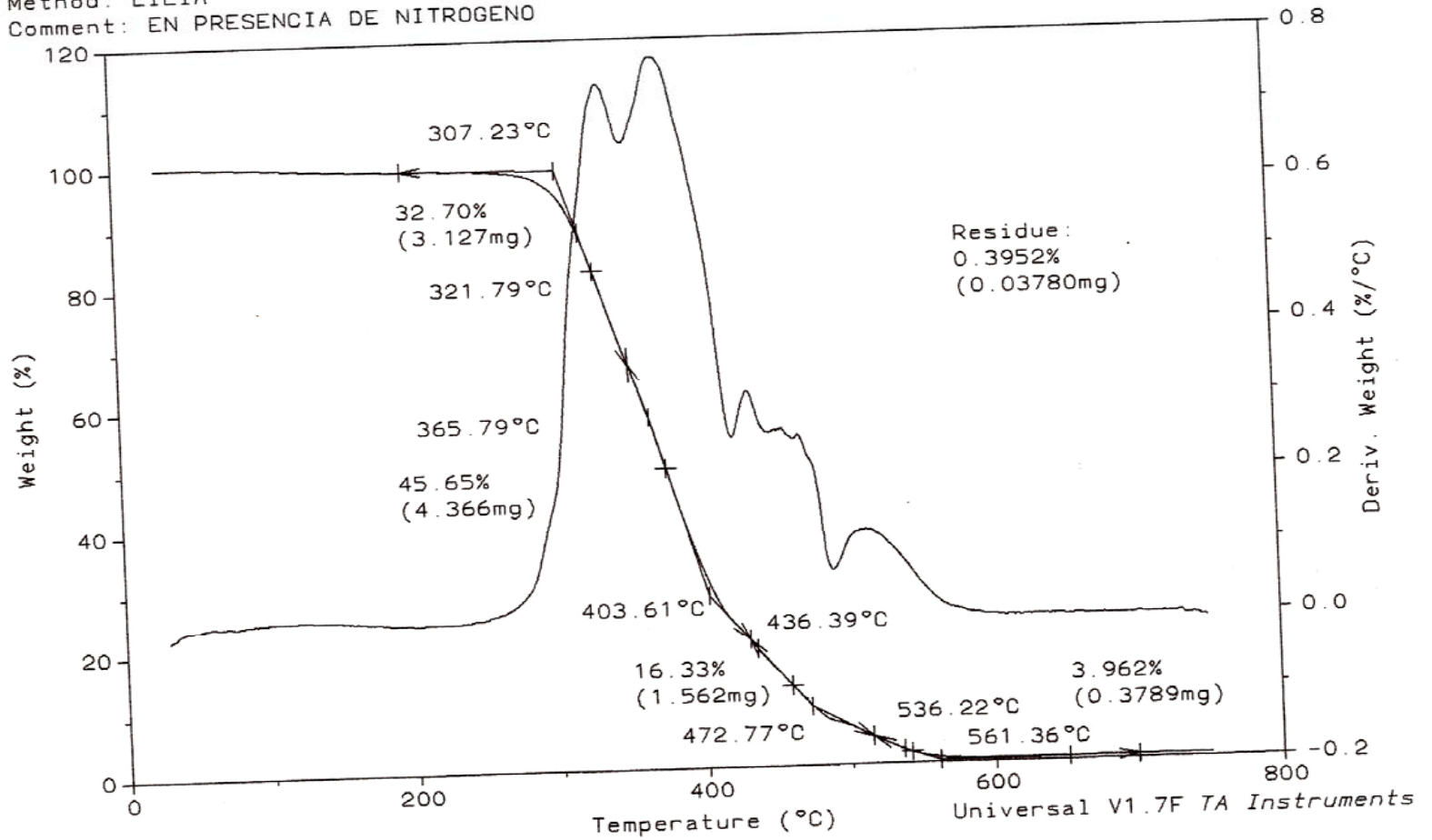


PU- AM 10%, MUESTRA INICIAL.

Sample: PoliuretanoS.M3%
Size: 9.5640 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.927
Operator: GAM.
Run Date: 18-Apr-08 11:37

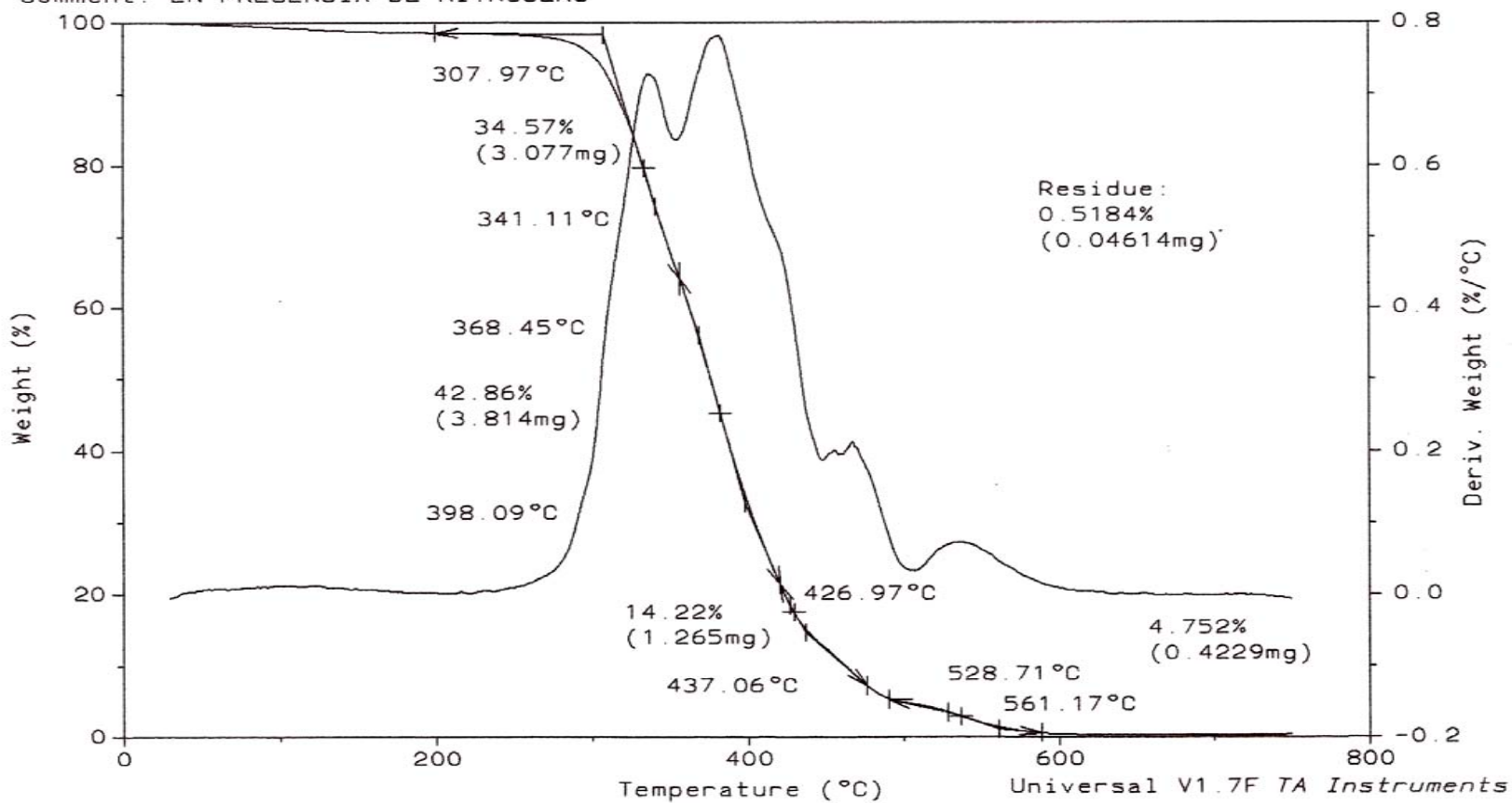


PU- ASM 3%, MUESTRA INICIAL.

Sample: PoliuretanoS.M5%
Size: 8.9000 mg
Method: LILIA
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.929
Operator: GAM.
Run Date: 21-Apr-08 10:04

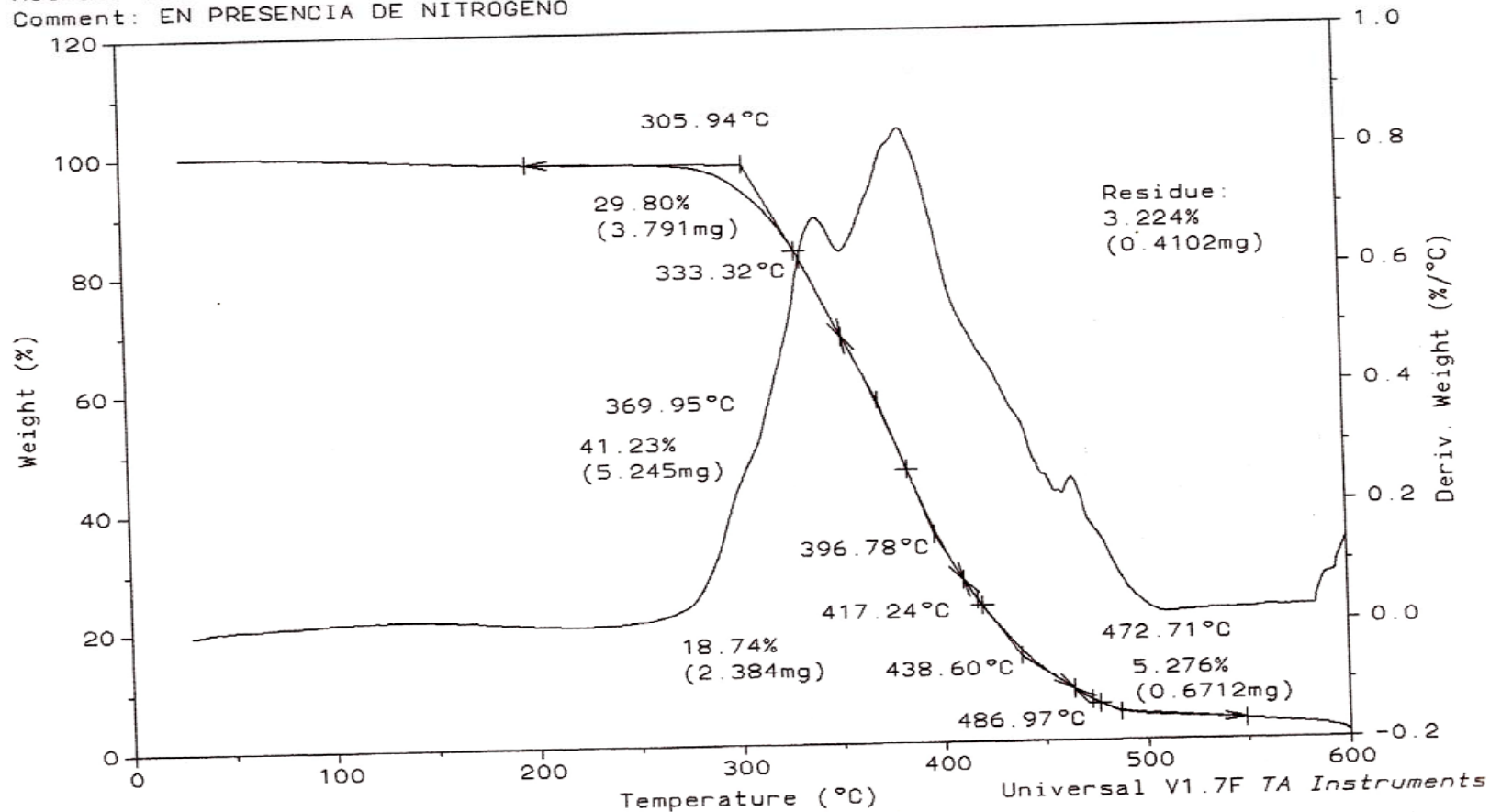


PU- ASM 5%, MUESTRA INICIAL.

Sample: PoliuretanoS.M10%
Size: 12.7230 mg
Method: ABS
Comment: EN PRESENCIA DE NITROGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.928
Operator: GAM.
Run Date: 18-Apr-08 14:46

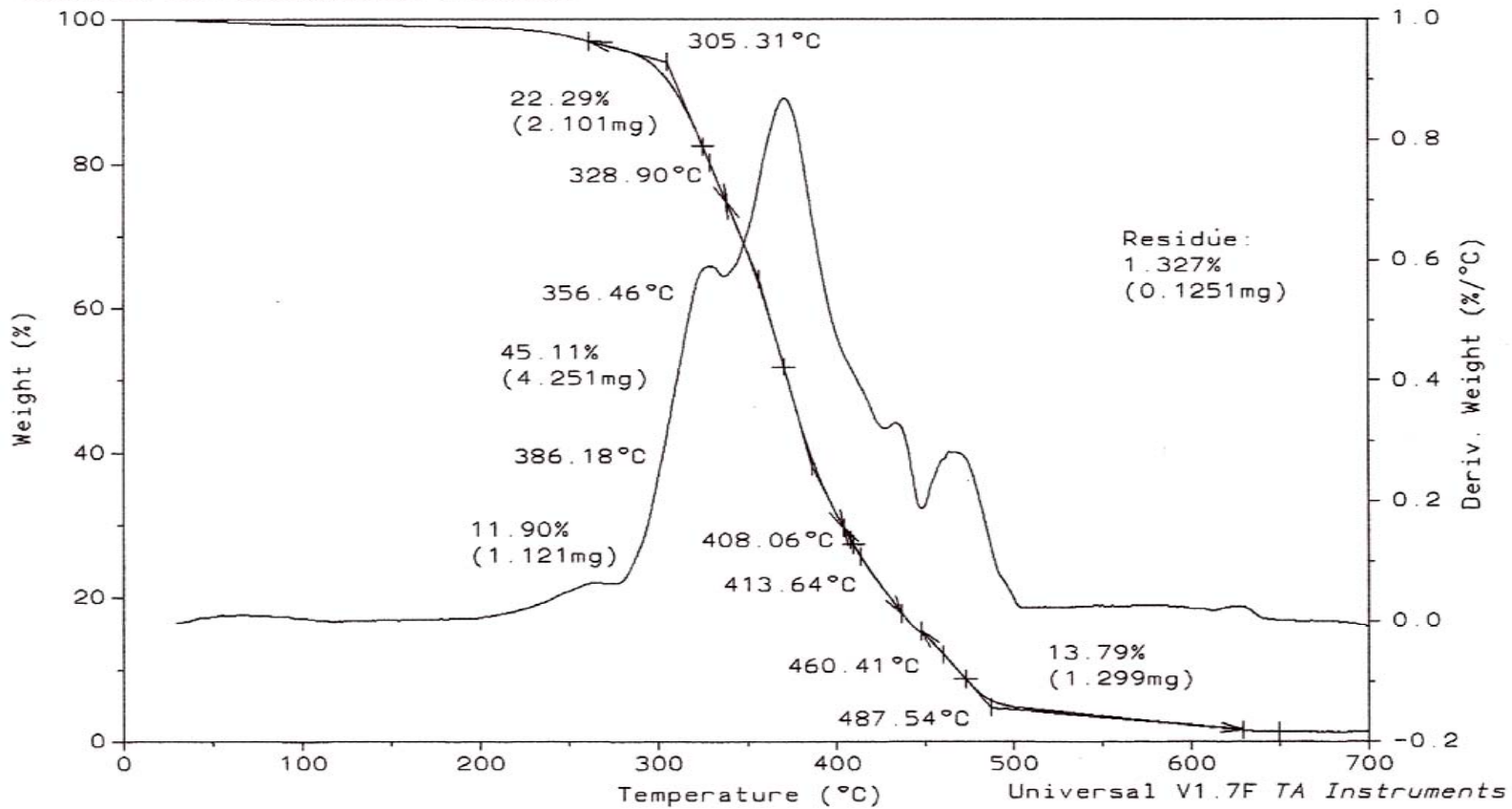


PU-ASM 10%, MUESTRA INICIAL.

Sample: ALMIDON 0% Mes 3
Size: 9.4230 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.991
Operator: GAM.
Run Date: 6-Aug-08 09:30

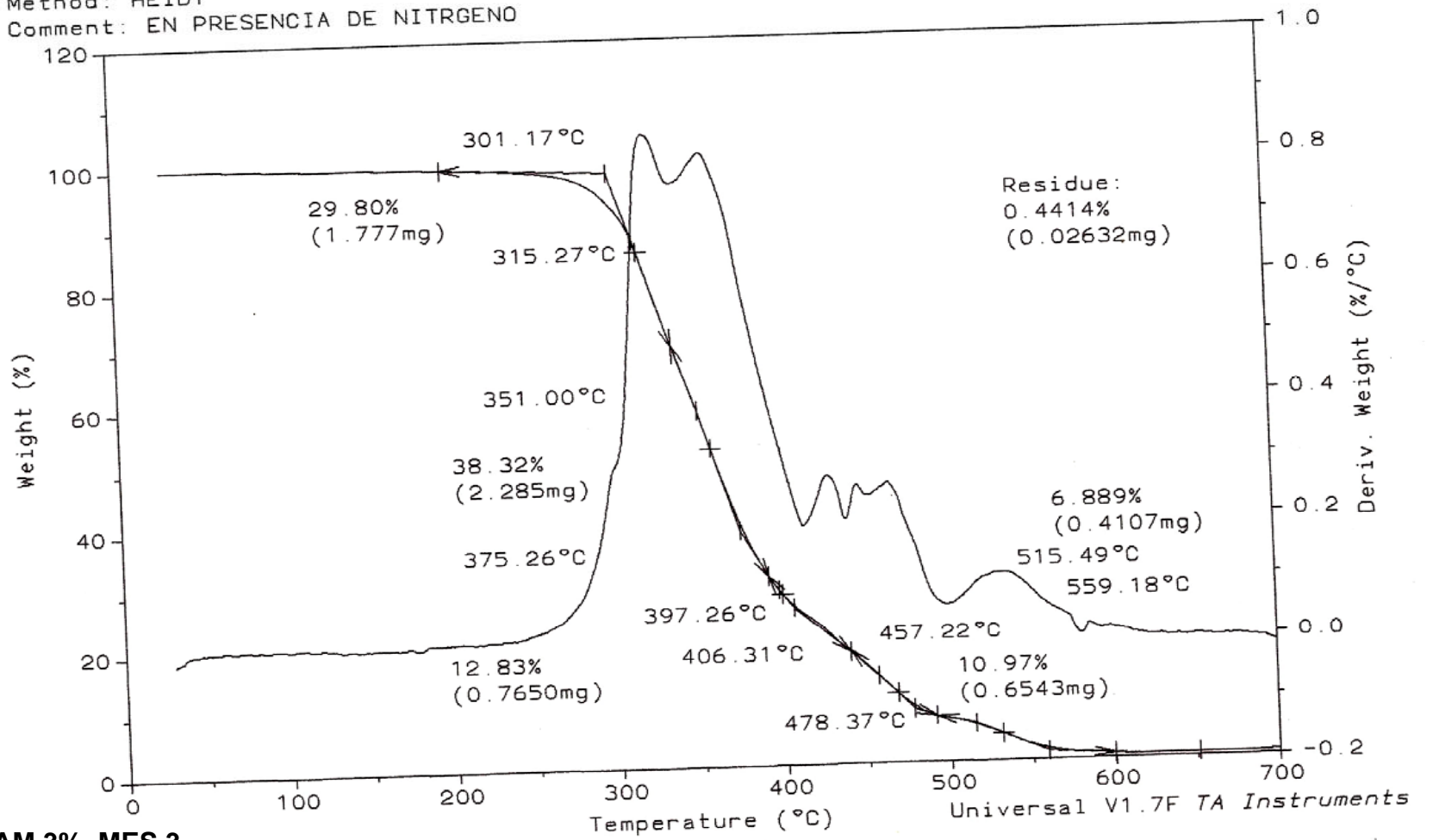


POLIURETANO 0%, MES 3.

Sample: AM 3% Mes 3
 Size: 5.9620 mg
 Method: HEIDY
 Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.995
 Operator: GAM.
 Run Date: 12-Aug-08 10:13

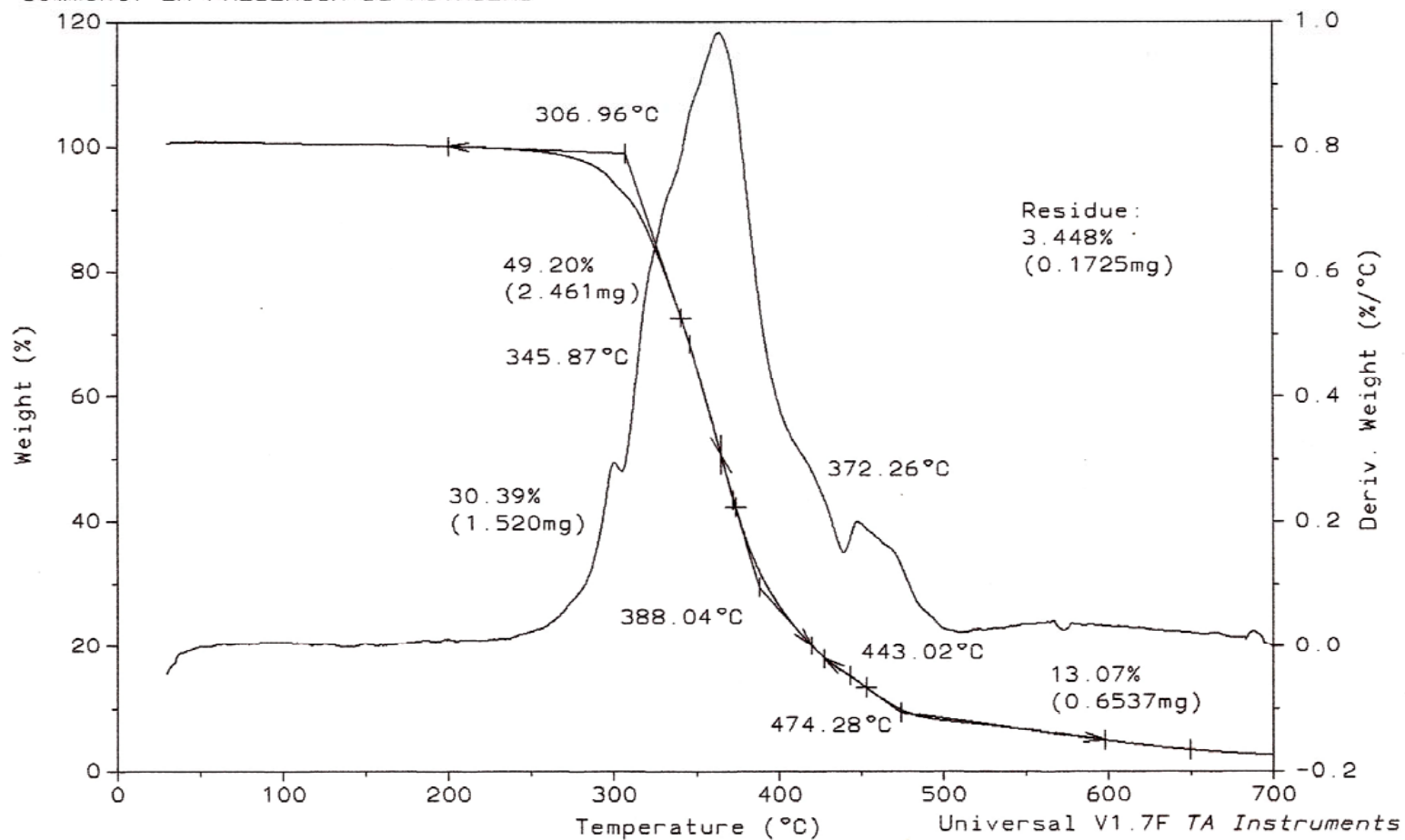


PU- AM 3%, MES 3.

Sample: AM 5% Mes 3(R)
Size: 5.0020 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.989
Operator: GAM.
Run Date: 4-Aug-08 14:40

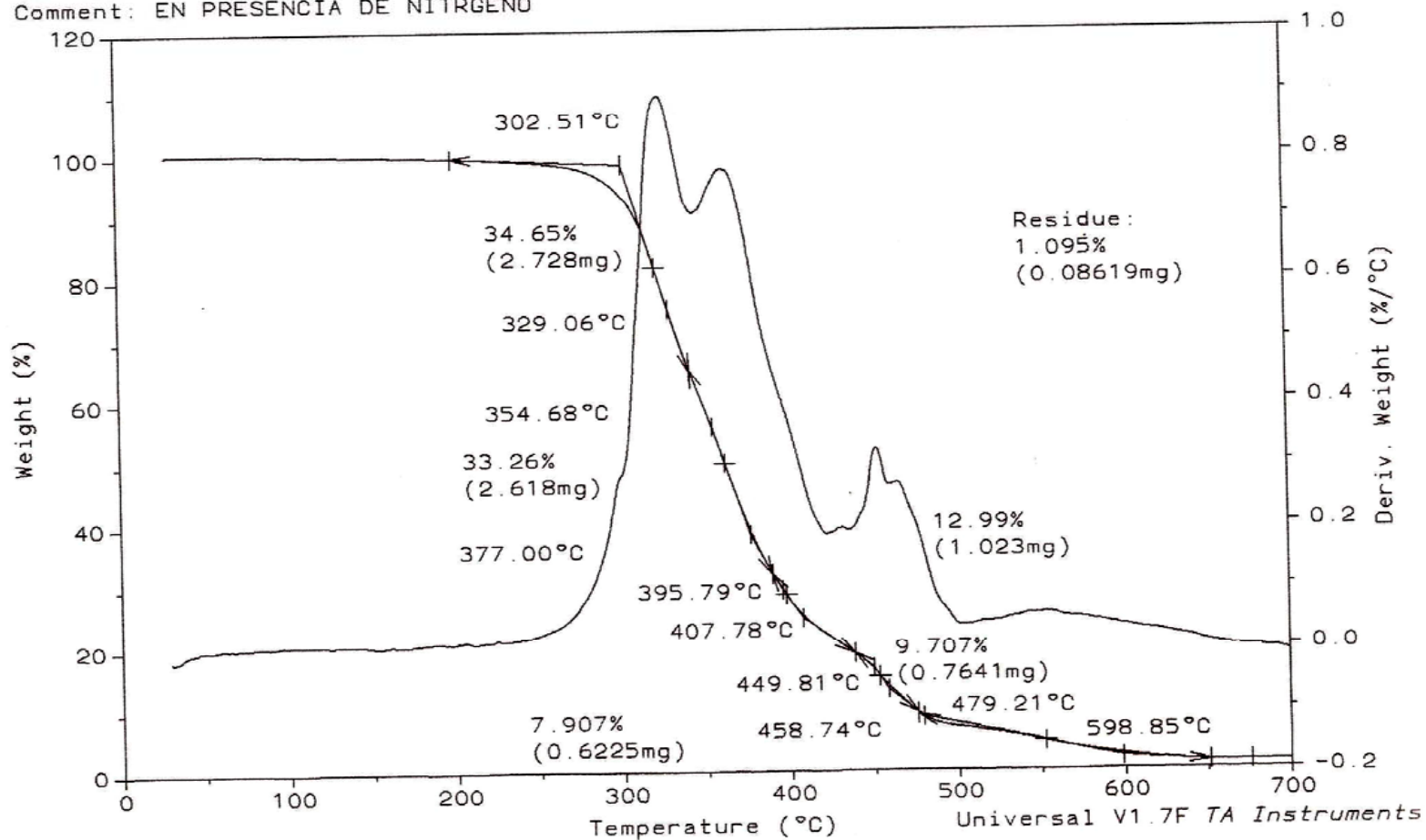


PU- AM 5%, MES 3

Sample: AM 10% Mes 3
 Size: 7.8720 mg
 Method: HEIDY
 Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.993
 Operator: GAM.
 Run Date: 8-Aug-08 08:28

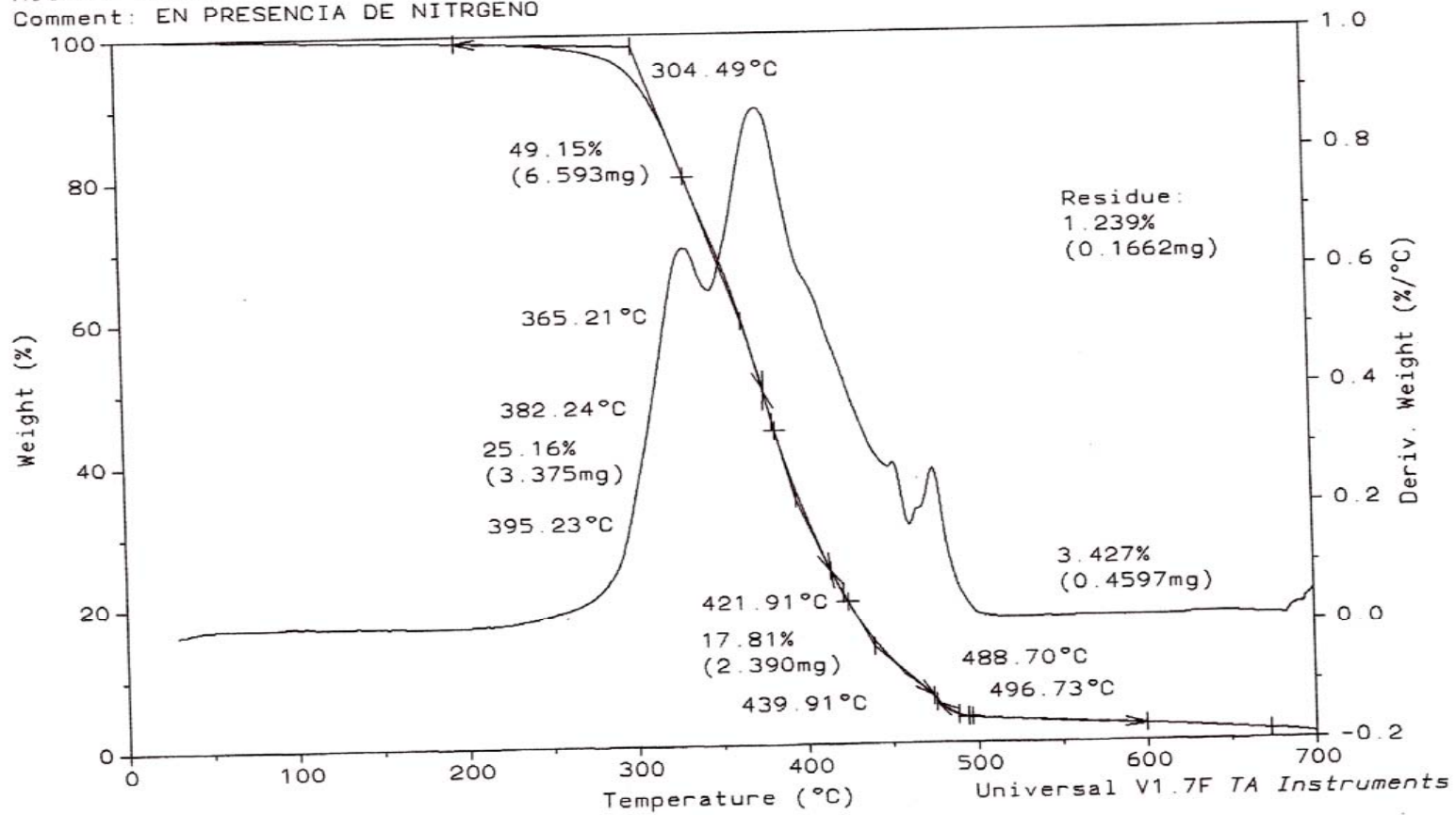


PU-AM 10%, MES 3.

Sample: ASM 3% Mes 3
Size: 13.4150 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.994
Operator: GAM.
Run Date: 8-Aug-08 14:44

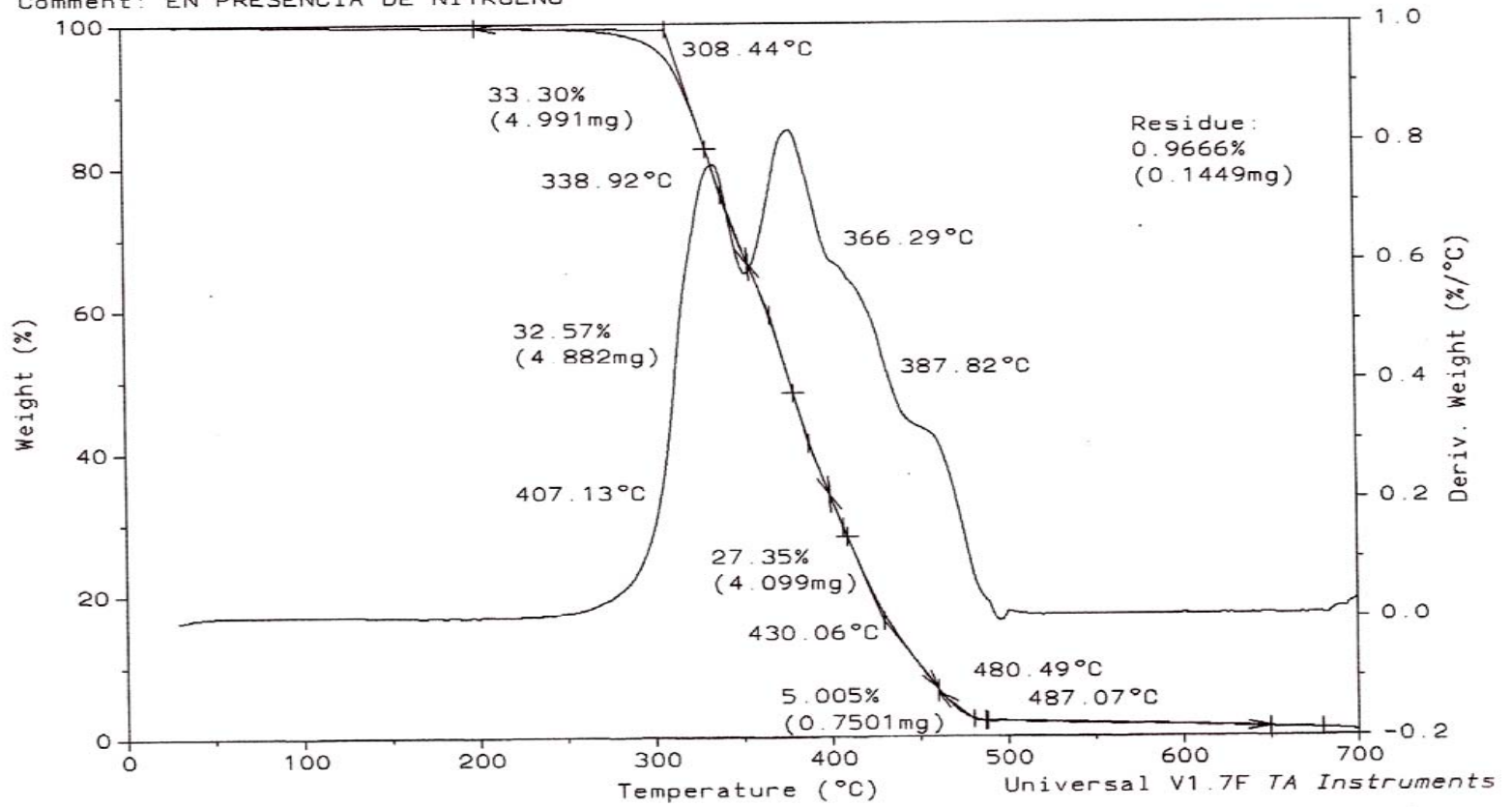


PU-ASM 3%, MES 3.

Sample: ASM 5% Mes 3
Size: 14.9880 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.992
Operator: GAM.
Run Date: 6-Aug-08 14:45

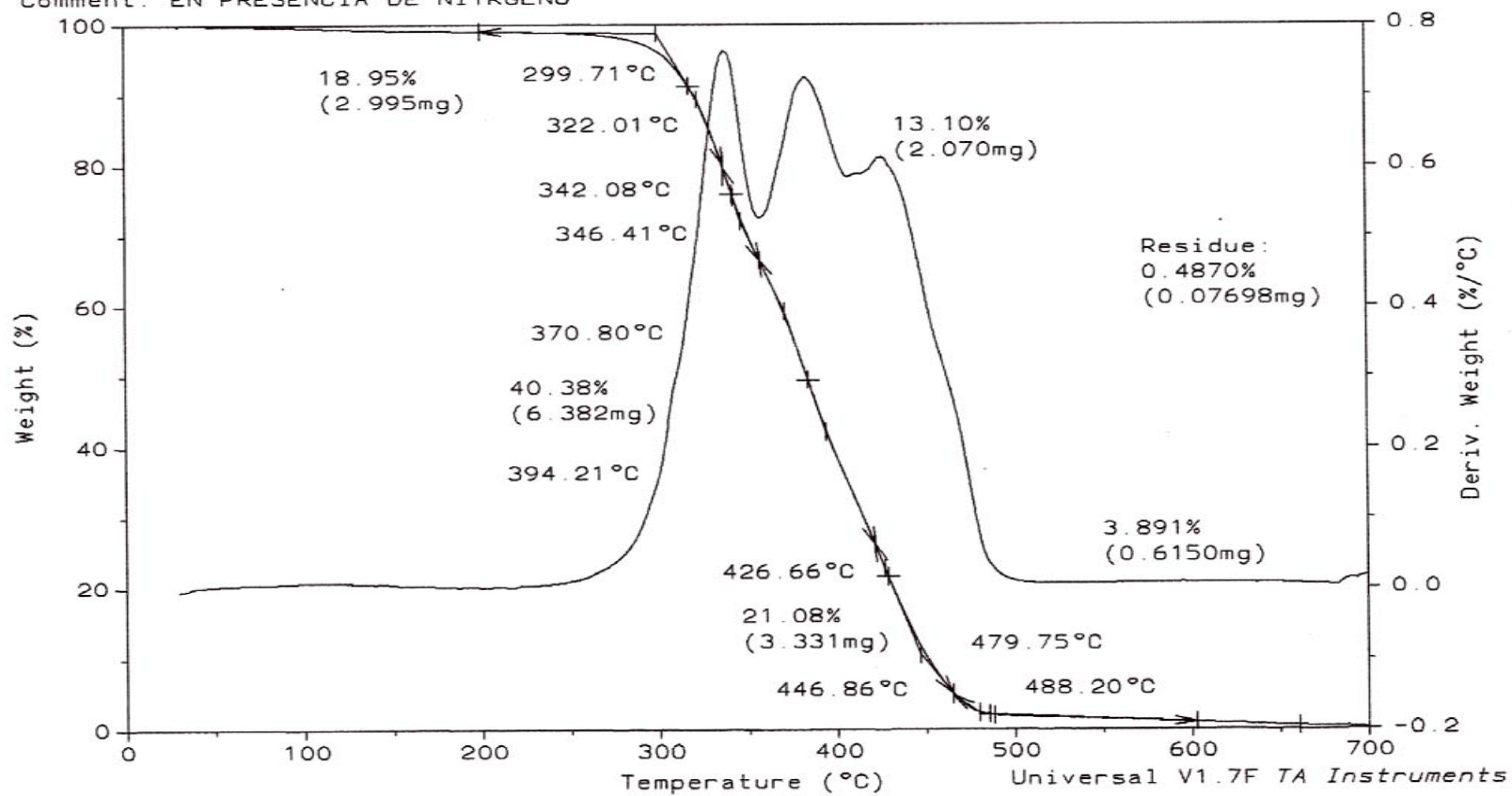


PU- ASM 5%, MES 3.

Sample: ASM 105 Mes 3
Size: 15.8060 mg
Method: HEIDY
Comment: EN PRESENCIA DE NITRGENO

TGA

File: D:\TA\DATA.987
Operator: GAM.
Run Date: 1-Aug-08 15:03



PU- ASM 10%, MES 3.

**ANEXO C. MICROFOTOGRAFÍAS ÓPTICAS Y PERFILOMETRÍAS EN 3-D DE
LAS MUESTRAS BIODEGRADADAS**

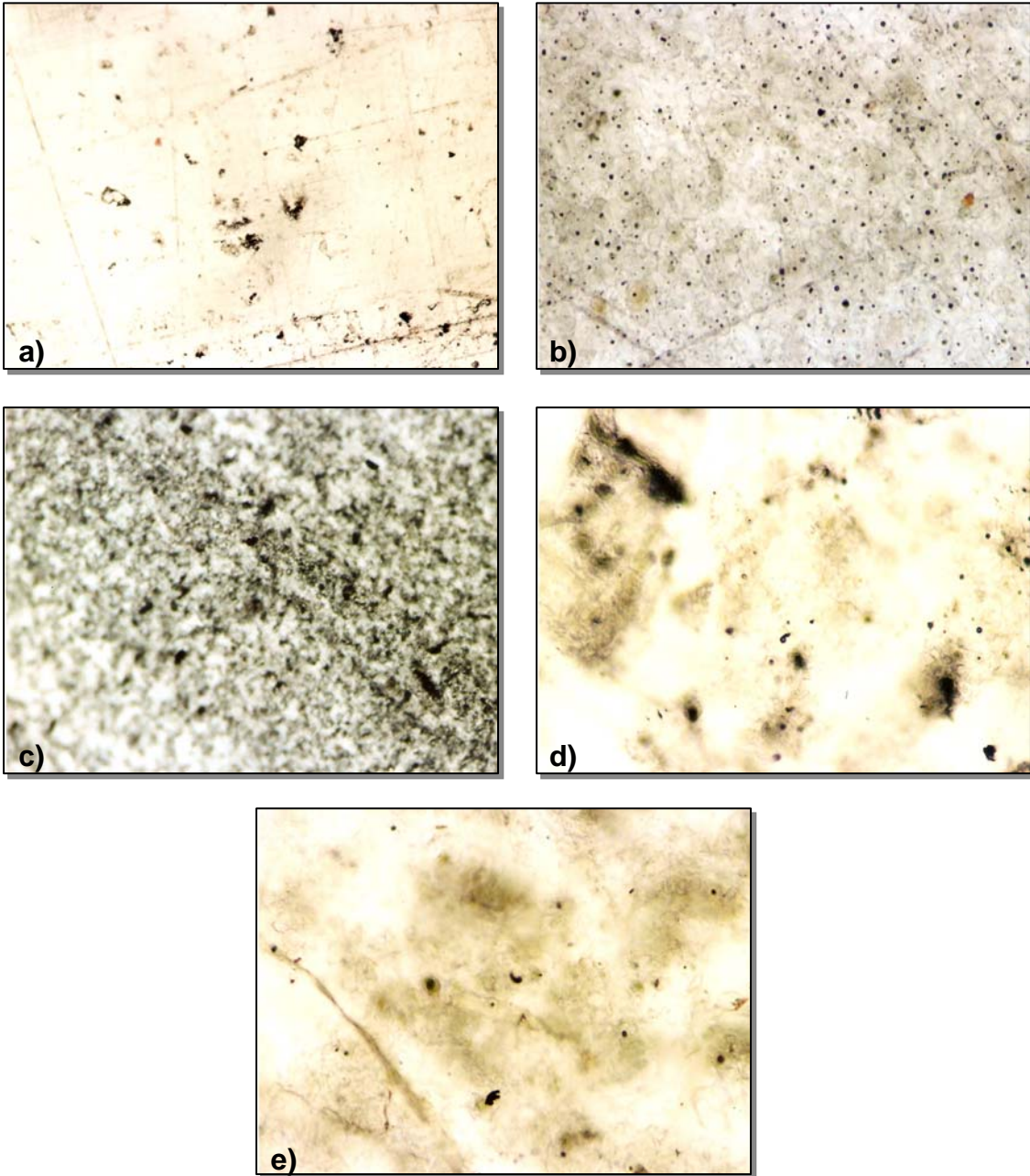


Figura C1. Microfotografías muestras Día 0.

a) PU 0%, b) PU-AM 5%, c) PU-AM 10%, d) PU-ASM 5%, e) PU-ASM 10%.

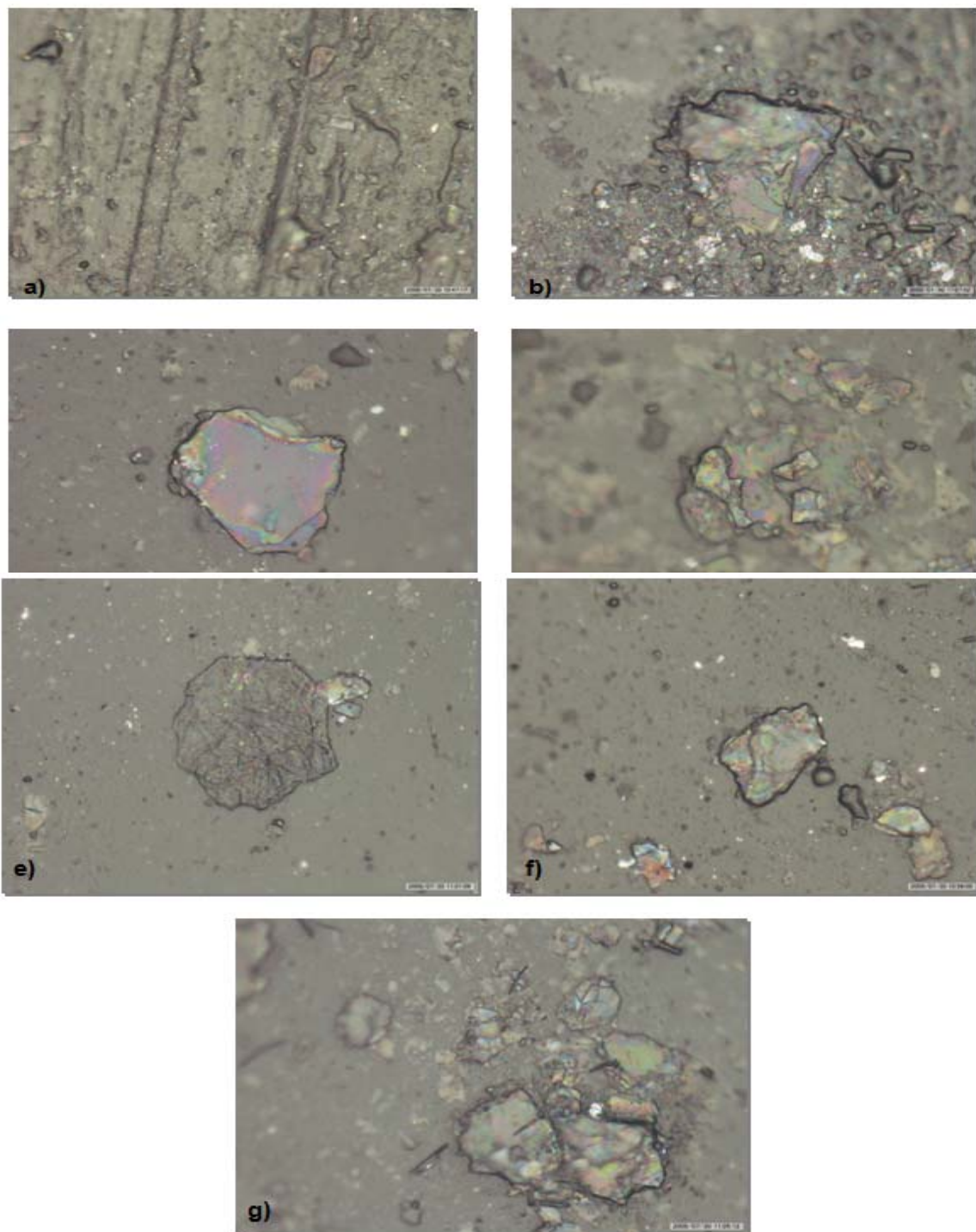


Figura C2. Microfotografías ópticas, muestras Día 0 .HIROX® KH-7700. 3500X.
 a) Poliuretano 0%, b) PU-AM 3%, c) PU-AM 5%, d) PU-AM 10%.
 e) PU-ASM 3%, f) PU-ASM 5%, g) PU-ASM 10%.

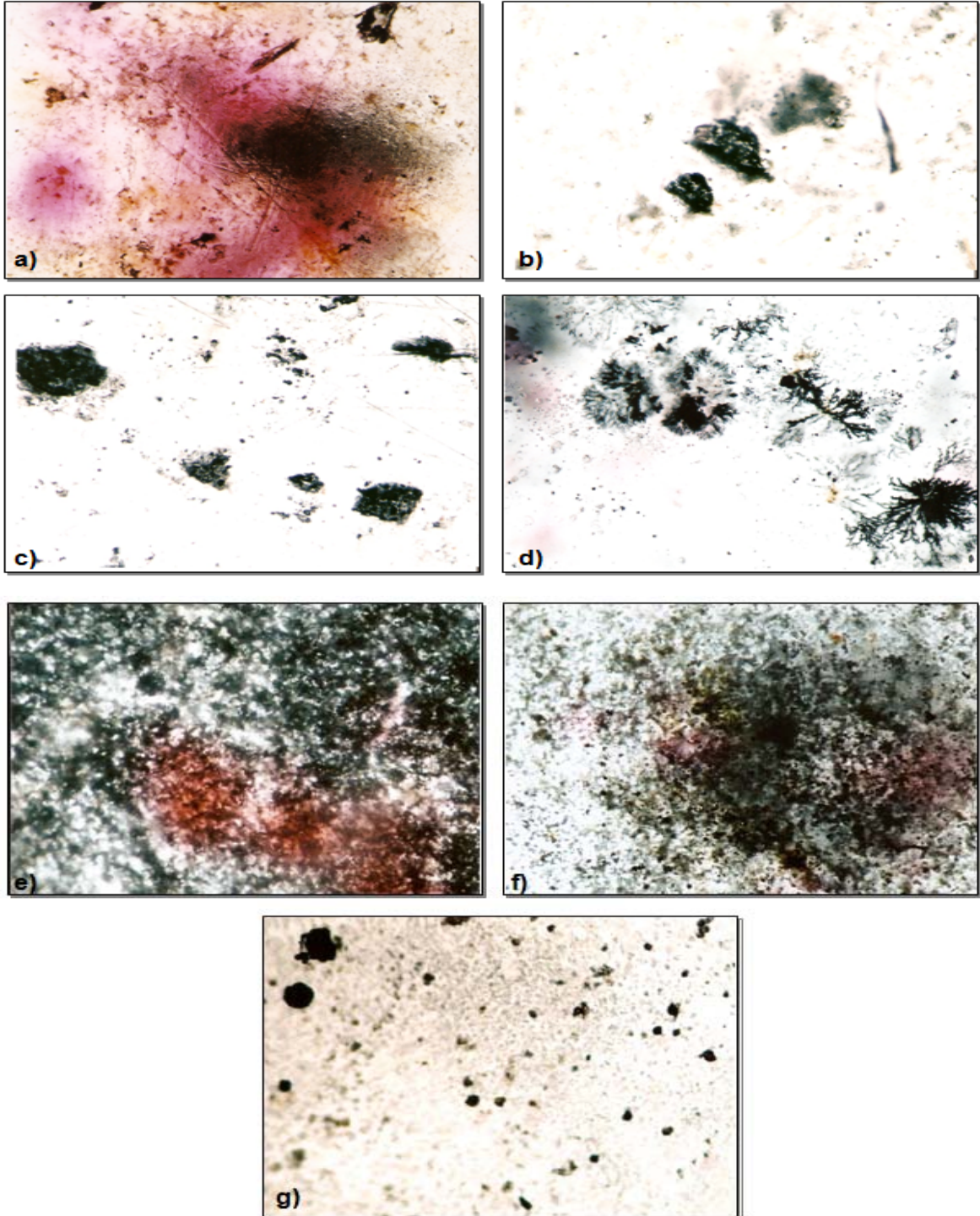


Figura C3. Microfotografías Muestras Día 30.
a) PU 0%, b) PU-AM 3%, c) PU-AM 5%, d) PU-AM 10%.
e) PU-ASM 3%, f) PU-ASM 5%, g) PU-ASM 10%.

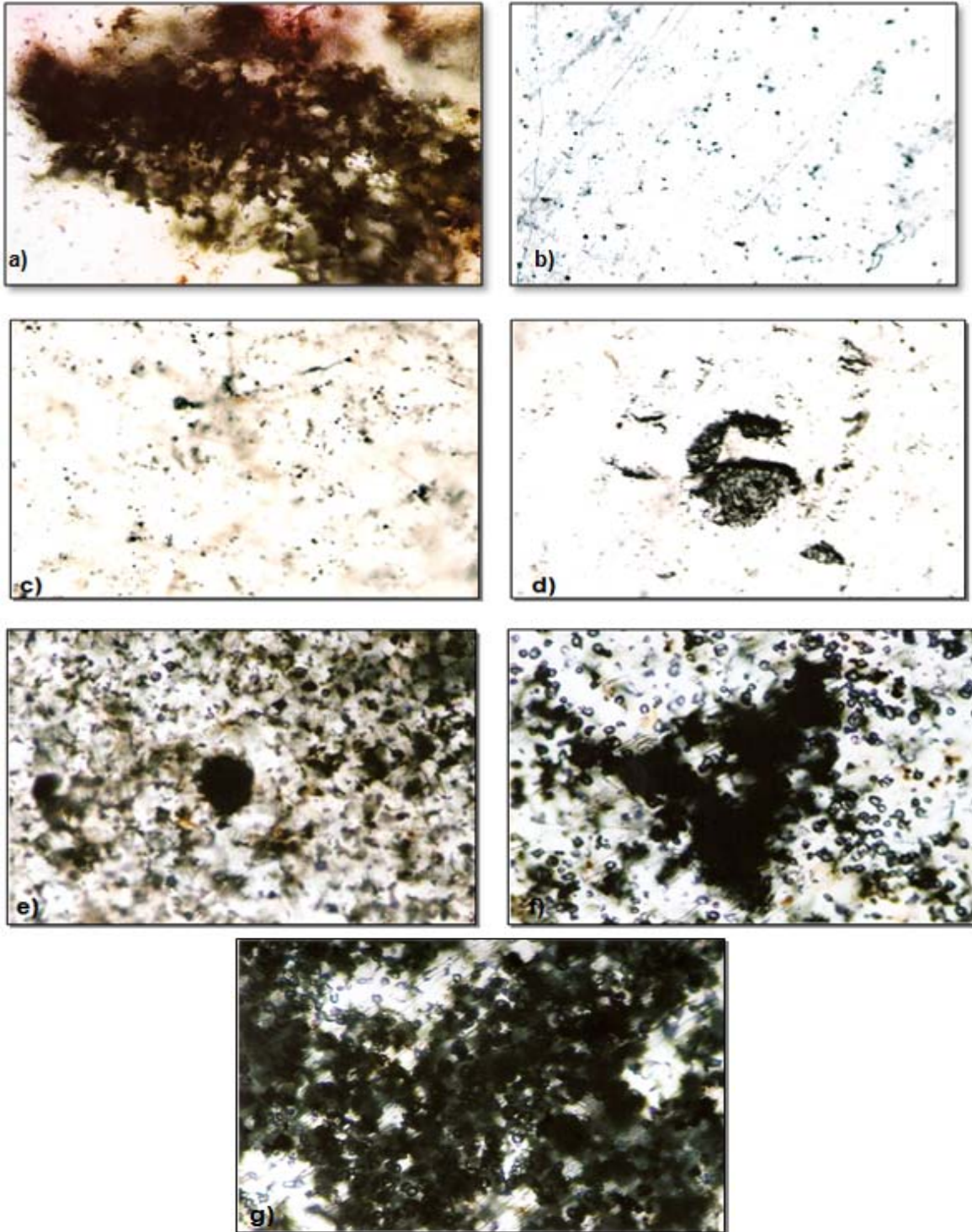


Figura C4. Microfotografías Muestras Día 60.
a) PU 0%, b) PU-AM 3%, c) PU-AM 5%, d) PU-AM 10%,
e) PU-ASM 3%, f) PU-ASM 5%, g) PU-ASM 10%.

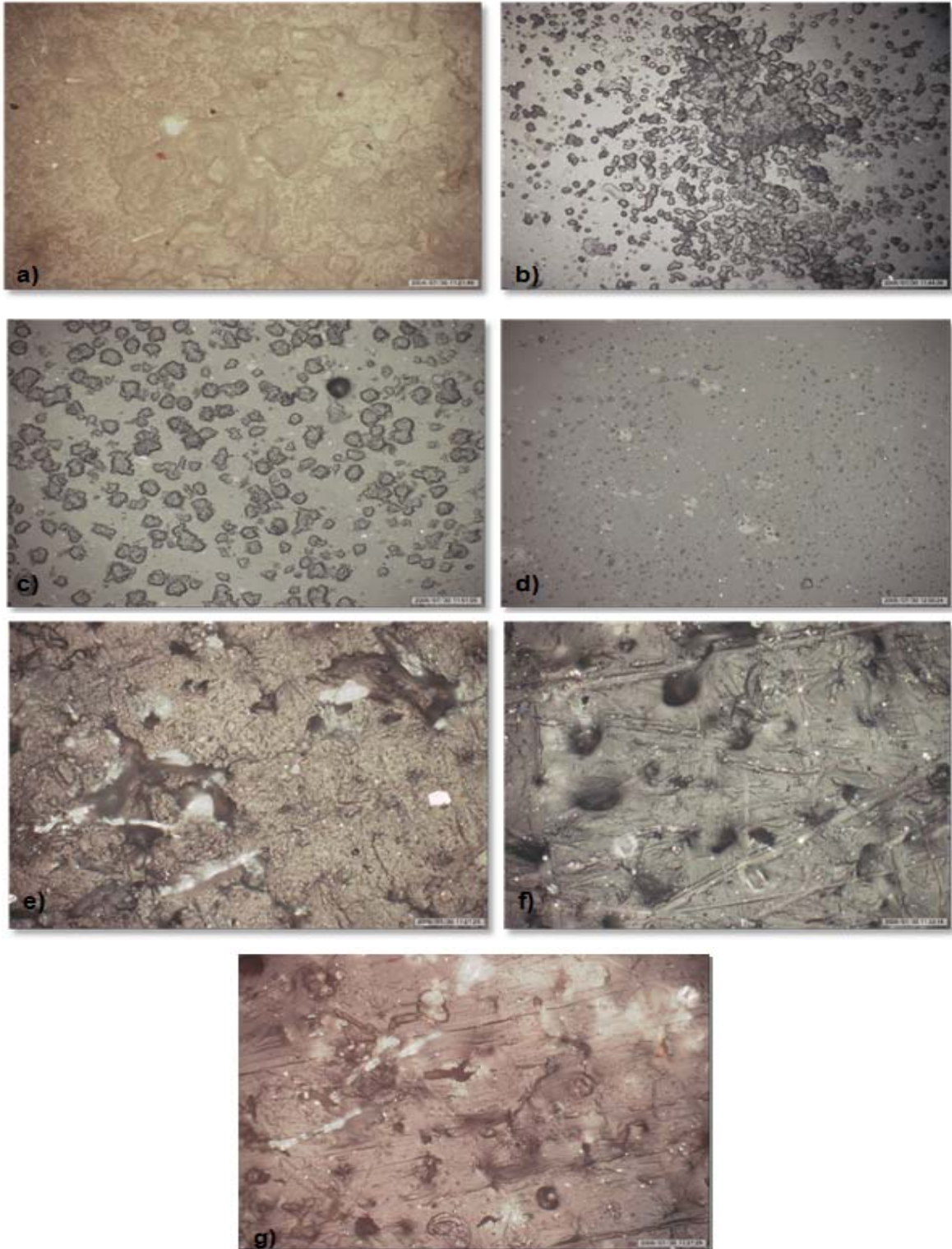


Figura C5. Microfotografías ópticas Día 90. HIROX[®] KH-7700.1400 aumentos (1400x).
a) Poliuretano 0%, b) PU- AM 3%, c) PU-AM 5%, d) PU-AM 10%.
e) PU-ASM 3%, f) PU-ASM 5%, g) PU-ASM 10%.

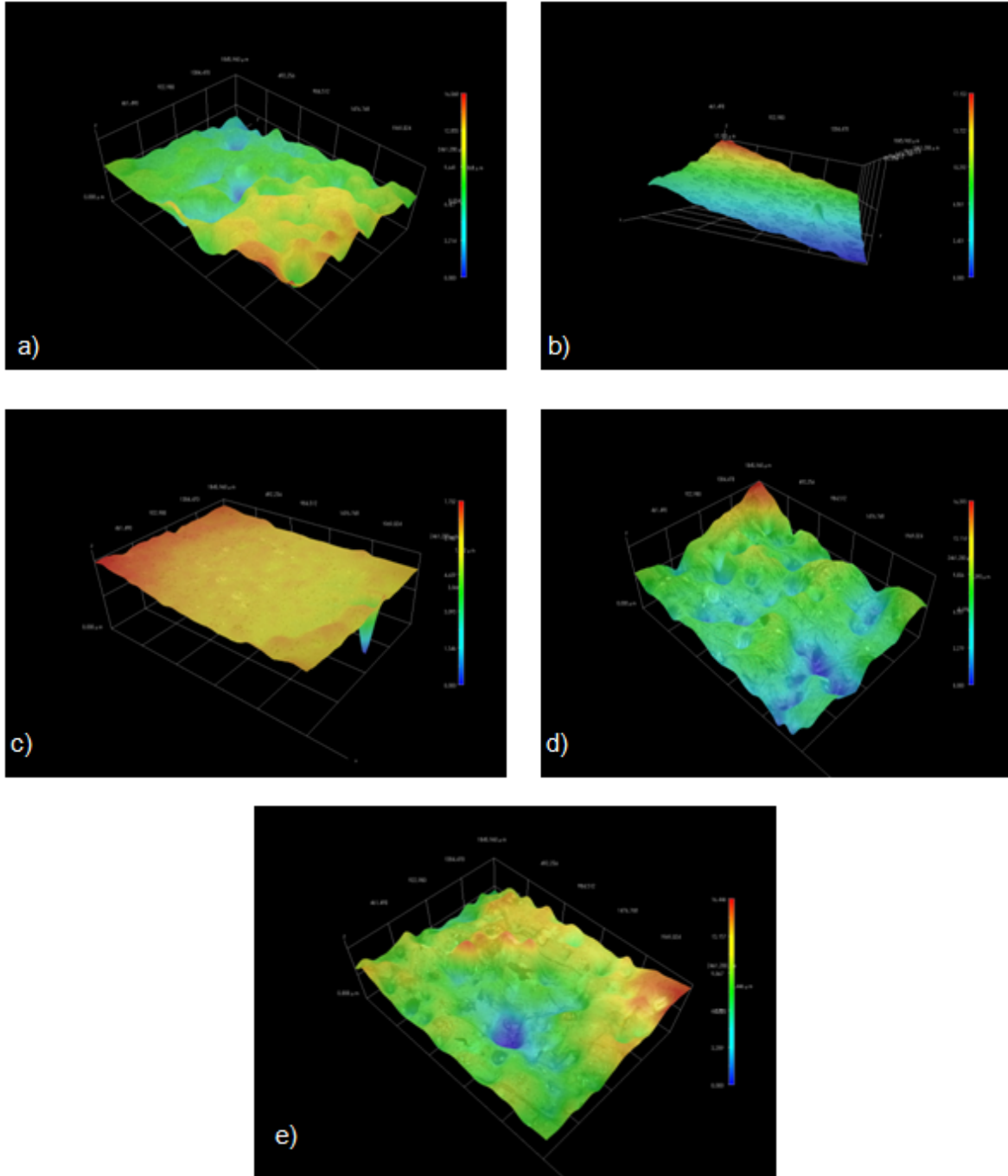


Figura C6. Perfilometrías en 3-D. HIROX® KH-7700. 1400x. Día 90.
a) Poliuretano 0%, b) PU-AM 5%, c) PU-AM 10%, d) PU-ASM 5%, e) PU-ASM 10%.