

38

2. E. M.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE DEGRADACION DE UN COPOLIMERO COMERCIAL DE PHB-PHV

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA: MANUEL GOMEZ GERARDO



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Jurado asignado según el tema:

Presidente: Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal: Prof. Jaime Medina Oropeza
Secretario: Prof. Eduardo Marambio Dennett
Primer suplente: Profra. Alma Rosa García Chárreton
Segundo suplente: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado

Sitio donde se desarrolló el tema:

Facultad de Química, UNAM.

Laboratorio 4-D, Anexo.

M. en C. Eduardo Marambio Dennett
Asesor del tema

Manuel Gómez Gerardo
Sustentante

Agradezco la invaluable ayuda proporcionada por el Maestro Eduardo Marambio Dennett para la realización de mi tesis. Gracias a su dirección, tiempo y motivación se pudo realizar un trabajo como éste. Reconozco en el Maestro Eduardo Marambio no solo al asesor de tesis, sino al amigo que apoyó mi trabajo de principio a fin.

También agradezco la importante asesoría técnica brindada por la Maestra Martha Jiménez para la realización de los experimentos de degradación microbiológica, parte fundamental en la investigación de la tesis.

Finalmente, agradezco a mi madre y a mis hermanos el apoyo que siempre me han dado.

ÍNDICE

I	Objetivos.	5
II	Introducción.	7
2.1	El Problema de la Acumulación de los Plásticos.	8
2.2.	Plásticos Degradables.	12
2.3.	Legislación Concerniente a los Plásticos.	15
2.4.	Impacto Ambiental.	17
III	Poli(3-hidroxi-butirato) y Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato).	21
3.1.	Polímeros Biodegradables.	22
3.2.	Biopol: Copolímero Bacteriano.	25
3.3.	Aplicaciones Especiales.	29
3.4.	Biodegradabilidad: Aplicaciones Compatibles con el Medio Ambiente.	31
3.5.	Aplicaciones Médicas.	34
IV	Estudio Experimental.	35
4.1.	Degradación Hidrolítica.	38
4.2.	Degradación Microbiológica.	52
4.3.	Degradación de Biopol en basura ordinaria: un caso práctico.	63
V	Conclusiones.	70
VI	Bibliografía.	78

CAPITULO I

OBJETIVOS

CAPITULO I.

OBJETIVOS.

1. Conocer el problema que representan los plásticos en el tratamiento final de desechos sólidos en México y el mundo.
2. Investigar las alternativas que existen para enfrentar el problema del tratamiento final de los plásticos y la opción que representan los polímeros degradables.
3. Conocer diferentes tipos de plásticos degradables así como sus usos específicos y potenciales, en especial los referentes al poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHB-PHV).
4. Analizar y cuantificar el proceso degradativo de un copolímero comercial de poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) bajo diferentes condiciones.
5. Evaluar el uso del poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) como una alternativa, dentro de un esquema global, para la solución al problema del manejo y tratamiento final de los desechos sólidos.

CAPITULO II

INTRODUCCIÓN

CAPITULO II

INTRODUCCIÓN.

2.1. El Problema de la Acumulación de los Plásticos.

Por décadas la industria de los plásticos ha trabajado en la formulación de materiales que sean durables y resistentes a las condiciones del medio ambiente. La producción de plásticos en todo el mundo ha crecido rápida y sostenidamente, en Estados Unidos es de aproximadamente 60 mil millones de libras al año. De la producción de plásticos alrededor del 30% se utiliza para la fabricación de empaques que serán desechados en un tiempo relativamente corto. A medida que el uso de los plásticos se ha ido incrementando, también se ha incrementado la preocupación por la manera de darles tratamiento final.

En México el consumo total de plásticos es de 1'270,000 toneladas al mes de las cuales alrededor de 49% se convierten en basura en un tiempo corto.¹

Los plásticos desechados son muy visibles como desperdicios en ríos, lagos, océanos y carreteras y como una parte acumulable de los desechos sólidos en los basureros. Su visibilidad y casi indestructibilidad han sido percibidas como problemas y han hecho de los plásticos un objetivo del manejo de desechos sólidos.

En Estados Unidos los componentes plásticos de los desperdicios sólidos municipales son un poco más del 7% en peso y aproximadamente 18% en volumen. Para fines de

¹ Huerta. J. O. Técnicas y procesos para el reciclado del polietileno tereftalato, grado envase, aplicados a la ciudad de México. Tesis. Facultad de Química, UNAM. pp 7. 1993.

siglo se espera que se incremente a alrededor de 10% en peso. Cerca de la mitad de los desperdicios plásticos provienen de empaques.²

En México durante el año de 1982 se produjeron aproximadamente 48,000 toneladas diarias de basura, en 1990 fueron 62,000 toneladas diarias y se estima que para el año 2000 serán 100,000 toneladas diarias de desperdicios.³ De esta basura un poco menos del 6% son desechos plásticos.⁴ Los principales componentes de los desechos plásticos en México son: polietileno de baja densidad (46% total de desechos plásticos), polietileno de alta densidad (22%), cloruro de polivinilo (11%) y polipropileno (9%).⁵

En respuesta a la atención que se ha dado al problema de los desperdicios plásticos la industria, legisladores, agencias del gobierno y grupos defensores del medio ambiente han buscado soluciones y tomado posiciones acerca de qué hacer con ellos en los programas de manejo de desechos sólidos.⁶

El reciclaje de plásticos está siendo ampliamente promovido por la industria, pero tan solo un 1% de los plásticos es reciclado en Estados Unidos.⁷ Otra opción, tomada por un segmento más pequeño de dicha industria, de los fabricantes de productos y otros, ha sido el hacer plástico degradables. Después de años de desarrollar aditivos para mantener la apariencia y propiedades de los plásticos, ahora se están buscando productos para promover la fotodegradación o biodegradación. La mayoría de los plásticos sintéticos puros son sensibles a la degradación inducida por rayos ultravioleta debida a la presencia

² Thayer, A. M. 1990. Degradable plastics generate controversy in solid waste issues. *Chem. & Engineering N.* 7-14.

³ Deffis C. A. La basura es la solución. Editorial Concepto. pp. 9-277. México, D. F. 1989.

⁴ Huerta, J. O. Técnicas y procesos para el reciclado del polietileno tereftalato, grado envase, aplicados a la ciudad de México. Tesis. Facultad de Química, UNAM. pp 7. 1993.

⁵ Deffis C. A. La basura es la solución. Editorial Concepto. pp. 9-277. México, D. F. 1989.

⁶ Thayer, A. M. 1990. Degradable plastics generate controversy in solid waste issues. *Chem. & Engineering N.* 7-14.

⁷ *Ibidem.*

de impurezas que pueden iniciar reacciones de radicales libres. La adición de compuestos organometálicos o metálicos o la incorporación de grupos funcionales fotosensitivos dentro de la cadena del polímero pueden ayudar a hacer más rápido el proceso fotodegradativo.⁸

En México, en el año de 1990, se reciclaron 140,000 toneladas de desperdicios plásticos que equivalió a aproximadamente 1% del consumo de plástico durante el mismo año.⁹

La mayoría de las resinas comerciales no se pueden biodegradar porque los polímeros sintéticos de alto peso molecular no pueden ser asimilados por los microorganismos.

El consumo anual de película plástica y espuma para empaque en los Estados Unidos es de 6.6 millones de toneladas, de los cuales 2.1 millones de toneladas son polietileno de alta densidad (HDPE) y 2.2 millones de toneladas son polietileno de baja densidad (LDPE); la mayor parte del LDPE se procesa como película.

El polietileno puro es extremadamente resistente a la biodegradación. En un estudio de incubación utilizando película de polietileno marcada con C¹⁴, solamente 0.1% del C en el polietileno fue degradado a CO₂ durante 2 años de incubación en tierra.¹⁰ La exposición a radiación ultravioleta que simuló 2 años de exposición ambiental antes de la incubación, aumentó el grado de biodegradación a un 0.5% durante un periodo de 2 años. La adición de un fotosensibilizador químico antes de la irradiación aumentó la pérdida de peso como CO₂ a 1.7% durante el mismo periodo.

⁸ Ibidem.

⁹ Huerta, J. O. Técnicas y procesos para el reciclado del polietileno tereftalato, grado envase, aplicados a la ciudad de México. Tesis. Facultad de Química, UNAM. pp 7. 1993.

¹⁰ Barak, P., Coquet, I., Halbach, T., Molina, J. 1991. Biodegradability of polyhydroxybutyrate (co-hydroxyvalerate) and starch-incorporated polyethylene plastic films in soils. *J. Environ. Qual.* 20:173-179

En todos los casos, las tasas más altas de descomposición fueron medidas en los primeros 100 a 200 días de incubación y las tasas de descomposición fueron disminuyendo hacia el final del estudio.

Se ha estimado que el polietileno se degradaría menos de 0.5% en un periodo de 100 años y 1% si se expone a la luz del sol durante 2 años antes de la biodegradación.¹¹

¹¹ *Ibidem.*

2.2. Plásticos Degradables.

Generalmente el término "plásticos biodegradables" es punto de frecuentes debates; se aplica por lo regular a artículos de plástico en los que la composición del polímero ha sido modificada para que pueda ser desintegrada bajo acción biológica.

La biodegradación de plásticos orgánicos se puede definir como la degradación y asimilación de los polímeros orgánicos por la acción de organismos vivos, principalmente *fungi* y bacterias. La degradación ambiental, comúnmente mal llamada biodegradación, resulta de los efectos combinados de la luz del sol, calor, agua, oxígeno, contaminantes, microorganismos, insectos y otros animales, y fuerzas mecánicas como el viento, lluvia y tráfico vehicular. Los productos finales de la biodegradación y de la degradación ambiental son muy diferentes. La biodegradación involucra a un agente biológico que utiliza el polímero orgánico como sustrato para obtener energía y crecer, así el producto final de una biodegradación completa será la biomasa del microbio y, en un ambiente aeróbico, CO₂ y agua.

La degradación ambiental producida por la luz del sol y el oxígeno puede resultar en una pérdida de resistencia a la tensión y fragilización del polímero sin llegar a perder masa en forma medible, mientras la degradación por fuerzas mecánicas simplemente reduce piezas grandes de plástico en piezas más pequeñas.

Una propuesta para hacer plásticos biodegradables es el mezclar un pequeño porcentaje de almidón con un polímero. Los microorganismos rápidamente digieren el almidón, debilitando y desbaratando el artículo de plástico. Los fabricantes de estos polímeros dicen que los fragmentos de plástico restantes pueden ser fotodegradados si se exponen a la luz con la ayuda de aditivos, o que se descomponen oxidativamente si se entierran. Si

no se degradan completamente por estos procesos, el incremento en el área expuesta o la reducción en el peso molecular puede hacer a los fragmentos más susceptibles de ser atacados por otros medios.

Otros aditivos que promueven la degradación de los plásticos incluyen alcanos de cadena lineal como el dotriacontano, $C_{32}H_{66}$. Alternativamente, se han incorporado a la estructura de polímeros sintéticos mezclas químicas que se asemejan a las existentes en polímeros naturales. Además, otra opción es la de sintetizar plásticos nuevos con enlaces químicos que sean más fácilmente biodegradados que los que hay en los plásticos comerciales usados actualmente. Como una alternativa para aumentar la biodegradabilidad de los plásticos se han utilizado prooxidantes, sustancias que facilitan la degradación fotooxidativa y fotosensibilizadores ultravioleta; éstos se han adicionado a los polímeros para acelerar la degradación ambiental.

El tiempo que toma a los plásticos degradarse depende de varios factores. Entre ellos están la composición; propiedades físicas como el espesor, condiciones ambientales incluidas la humedad, contenido de oxígeno, y temperatura para los biodegradables; y la exposición a los rayos ultravioleta para los fotodegradables. También la ingestión por parte de insectos y reacciones químicas pueden contribuir a la degradación. Un material dado, solo se degradará por el mecanismo para el que fue diseñado cuando se ponga o deseché bajo condiciones favorables.

La mayoría de los plásticos fotodegradables y biodegradables han sido diseñados para ser usados en aplicaciones específicas (o más importante, desechados bajo ciertas condiciones).

Los primeros usos de los plásticos degradables fueron, y continúan siendo, en artículos como los anillos conectores de bebidas six-pack, bolsas de supermercados, bolsas para basura; las cuales idealmente se descompondrían con su contenido en un basurero , bolsas para composteo y pañales desechables. Estos artículos fueron señalados como problemas de contaminación muy visibles, como focos de contaminación en medios ambientes marinos y causantes de problemas para la vida animal, además de ser perdurables en los basureros.

2.3. Legislación Concerniente a los Plásticos.

En Estados Unidos, los legisladores comienzan a prohibir o limitar el uso de plásticos, o a exigir que se hagan degradables, como una solución potencial a los problemas del medio ambiente y de manejo de residuos. La opinión pública, mediante grupos defensores del medio ambiente, ha presionado a los legisladores para que presenten propuestas al respecto. La respuesta de los legisladores ha sido muy grande, con cientos de propuestas a nivel federal, estatal y local.

En 1990, 61 proyectos que tenían que ver con plásticos degradables fueron propuestos en 24 estados de los Estados Unidos. A nivel federal existen 3 propuestas muy significativas: una es la H. R. 1439, que requeriría que la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por su siglas en inglés) hiciera reglamentaciones que exigieran que ciertos artículos fueran hechos de "materiales naturalmente degradables", otra en el Senado, S. 1237, pide a la Administración de Servicios Generales (GSA) la procura y establecimiento de estándares para plásticos degradables, y un tercer proyecto, propuesto por el senador John Glenn, se llama "El Acta de Desarrollo de Artículos para Agricultura basados en Plásticos" que además de fomentar el desarrollo de plásticos con base de almidón, incluye el hacer un estándar nacional del sistema voluntario de codificación para identificar y separar los plásticos a reciclar y el añadir un símbolo para reconocer a los plásticos degradables.

Únicamente dos leyes federales relacionadas a los plásticos han sido promulgadas. Una es en cumplimiento con el tratado internacional MARPOL Annex V para prohibir que se tiren plásticos a los océanos. La segunda es una ley de 1987 que ordena que los anillos conectores de los six-packs sean hechos de materiales degradables.

A nivel estatal, 29 estados han promulgado leyes para que los anillos conectores o las bolsas sean degradables y 6 han legislado sobre estudios de plásticos degradables.

Florida con inquietudes por su larga línea costera y los desechos plásticos en el ambiente marino está prohibiendo los anillos conectores, las bolsas no degradables y los empaques de comida de espuma de poliestireno.

Rhode Island y Virginia del Oeste aplican impuestos a algunos productos no biodegradables o no reciclables. Nebraska ha promovido una ley que impulsaría la fabricación de anillos conectores, bolsas y pañales degradables. De la misma forma, Iowa y Dakota del Norte y Sur están apoyando que se legisle en materia de plásticos degradables.

2.4. Impacto Ambiental.

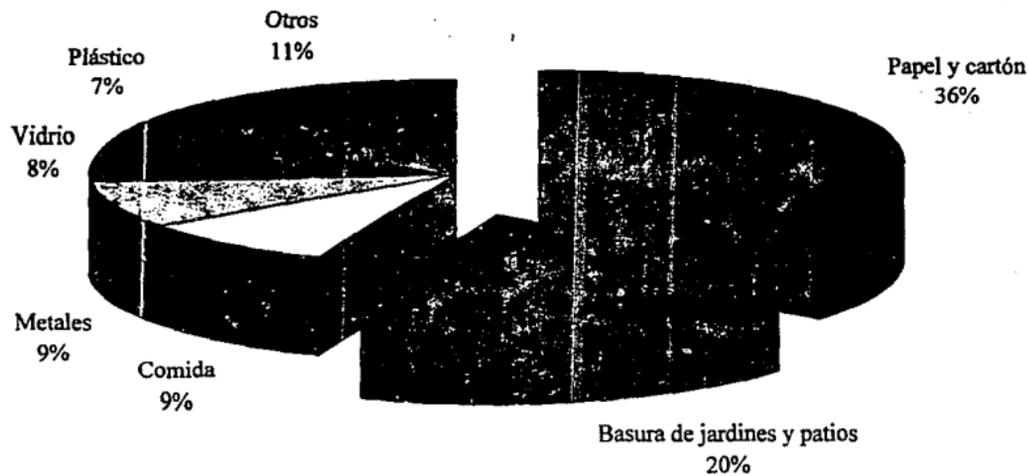
Las investigaciones de la EPA acerca del impacto de los plásticos degradables en el manejo de los desechos sólidos se enfocan a dos áreas principalmente. Una es la evaluación de la degradación de los plásticos bajo diferentes condiciones del medio, mediante el examen de los subproductos y de cualquier impacto ambiental que pudieran provocar. La otra busca medir los efectos que tendrían los plásticos degradables en el reciclaje de plásticos.

La jerarquía existente en la EPA para el manejo de desechos sólidos no incluye a los plásticos degradables. El plan integrado busca cambiar el manejo de los residuos sólidos de los basureros hacia la reducción de la fuente y reciclaje(que incluye el composteo de comida y desperdicios). Estas opciones están seguidas por la incineración con recuperación de la energía y los basureros.

Actualmente, de acuerdo a la EPA, alrededor del 80% de los desechos sólidos son puestos en basureros, 10% incinerado y 10% reciclado. Los principales componentes de los desechos sólidos municipales son papel y cartón (36%), basura de jardines y patios (20%), comida (9%), metales (9%), vidrio (8%) y plásticos (7%).¹²

¹² Thayer, A. M. 1990. Degradable plastics generate controversy in solid waste issues. *Chem. & Engineering N.* 7-14.

Gráfica 2.4.1. Principales componentes de los desechos sólidos municipales



Mucha de la controversia acerca de los plásticos degradables está en su comportamiento en los basureros o rellenos sanitarios. La polémica está enfocada principalmente a los plásticos biodegradables, ya que los fotodegradables no se espera que se comporten de manera diferente a los plásticos convencionales a menos que se haya fotodegradado mucho antes de que se entierren. Las principales preguntas se refieren a que tan efectivamente se degradarán los plásticos, y cuales serán los subproductos de la degradación.

A diferencia de la mayoría de los plásticos comunes no degradables, ahora se tienen que hacer consideraciones muy serias acerca de si los aditivos, tales como pigmentos y colorantes, no se van a desprender de los materiales y lixiviar presentando riesgos a la salud y al ambiente.

Estudios recientes sobre los basureros han mostrado que la rapidez de descomposición de cualquier material degradable es extremadamente lenta, a pesar de que mucho más del 50% de la basura en un basurero es degradable.

Se ha encontrado que hay aproximadamente una disminución del 7% en el volumen total de la basura en un basurero en unos 10 años. Mientras es lento en una escala humana, es un proceso relativamente rápido cuando se considera que toneladas de sólidos están siendo convertidos en gas.

La EPA está favoreciendo el diseño de rellenos sanitarios que se mantengan secos para evitar la lixiviación de cualquier sustancia, que controlen la conversión de materiales y que eviten riesgos a la salud.

Los expertos en materia de Ingeniería Ambiental están de acuerdo que puede haber variaciones en los basureros dependiendo del lugar debido, a condiciones de humedad, temperatura y pH.¹³ Ellos estiman que hay aproximadamente 32 variables de las que depende si un cierto material se va a degradar o no, en un periodo dado de tiempo, así que no es un problema de composición, es mucho más complejo que eso. Todo lo que se lograría al hacer un material más degradable es aumentar la probabilidad, pero como solo se está ajustando una variable de 32, no hay garantía de que la degradación se llevará a cabo más rápido.

Varios grupos defensores del medio ambiente están en desacuerdo con el uso de los plásticos degradables y basan este desacuerdo en 6 puntos. Estos 6 puntos son: los plásticos degradables no van a extender la vida de los basureros, presentan peligros potenciales a la salud y al medio ambiente al liberar subproductos tóxicos, interfieren con los esfuerzos para reducir la utilización y el reciclaje de los plásticos, continúan siendo una amenaza para la vida animal, hacen muy poco o nada para resolver los problemas de contaminación muy visible, y quizá incrementen el uso de plásticos y la contaminación en su fabricación.

¹³ Ibidem

CAPITULO III

POLI(3-HIDROXIBUTIRATO) Y POLI(3- HIDROXIBUTIRATO-CO-3- HIDROXIVALERATO)

Esto se debe a que el polímero principal, el PHB, es producido por bacterias. Estos microorganismos pueden crecer en grandes tanques sobre una variedad de sustratos, incluyendo azúcares naturales, etanol y hasta mezclas gaseosas de dióxido de carbono e hidrógeno. Mediante un control cuidadoso del proceso, se estimula a las bacterias para que acumulen grandes cantidades de PHB como gránulos intracelulares. La micrografía electrónica en la figura muestra una sección de un cultivo de bacterias.



Micrografía de transmisión electrónica mostrando células microbianas seccionadas conteniendo gránulos de PHB (amplificación x 6300).¹⁴

Los microorganismos individuales pueden ser vistos claramente y cada uno está lleno de gránulos blancos de polímero. Hasta un 80% del peso de las células (en base seca) pueden ser gránulos de PHB.

¹⁴ Holmes, P. A. 1985. Applications of PHB, a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Phys. Technol.* 16:32-36.

El PHB fue sintetizado y caracterizado por vez primera en el Instituto Pasteur de París aproximadamente en 1925. Desde entonces ha sido ampliamente estudiado por los bioquímicos, quienes han llegado a la conclusión de que las bacterias almacenan PHB como una reserva de energía, en una forma parecida a la que los mamíferos acumulan grasa. El polímero fue una curiosidad académica hasta finales de los años 50's cuando la compañía W. R. Grace en Estados Unidos, produjo pequeñas cantidades para evaluarlas comercialmente. Las eficiencias en el proceso de producción de Grace eran bajas y el proceso de extracción del polímero era difícil y costoso. Además, el polímero producido estaba muy contaminado con residuos de bacterias y eso dificultaba su procesamiento.

Fue hasta la década de los 70's cuando ICI comenzó a estudiar la producción del PHB a escala comercial, al hacer estudios para identificar materias primas que fueran independientes de combustibles fósiles.

ICI emplea la bacteria no patogénica *Alcaligenes eutrophus*, un productor eficiente de PHB para la fermentación, utilizando glucosa como sustrato.¹⁵

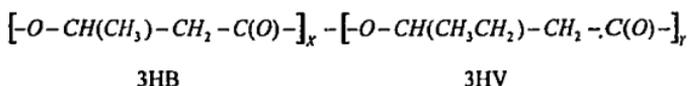
El PHB es un termoplástico altamente cristalino con un punto de fusión alrededor de los 180 °C. Se le puede comparar con el polipropileno en sus propiedades físicas, porque tienen similares temperaturas de fusión, grados de cristalinidad y temperatura de transición vítrea. Sin embargo, el PHB es quebradizo y más rígido que el polipropileno. Además, sus propiedades químicas son completamente diferentes teniendo el PHB una menor resistencia a los disolventes, pero una mayor resistencia a la luz ultravioleta.

¹⁵ *Ibidem*.

3.2. Biopol: Copolímero Bacteriano.

El concepto innovador en el proceso de ICI es la adición de un ácido orgánico a la glucosa que sirve como materia prima, lo que provoca que la bacteria produzca un copolímero aleatorio.

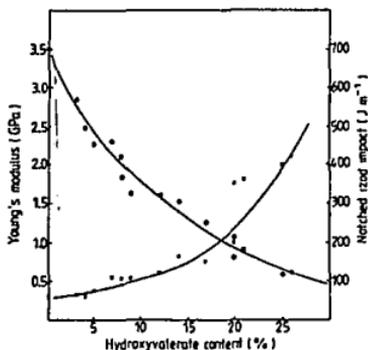
Actualmente, la compañía utiliza ácido hidroxivalérico y produce poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxivalerato) (PHB-PHV).



La composición del copolímero puede ser cambiada variando la composición de la materia prima, y así pueden ser producidos plásticos con una gama optimizada de propiedades.

A esta serie de copolímeros se les dio el nombre comercial de Biopol. El proceso de producción involucra la fermentación bajo condiciones controladas, ruptura de las células, extracción y purificación del polímero. El material resultante es un polvo blanco fino, que puede ser granulado, coloreado, modificado con aditivos y procesado por técnicas convencionales.

El efecto que tiene el incorporar las unidades de hidroxivalerato a la cadena de PHB es el reducir el nivel de cristalinidad y el punto de fusión. En términos mecánicos, esto da como resultado que disminuya la rigidez e incrementa la resistencia del polímero. Lo anterior se presenta gráficamente en la siguiente figura que muestra el efecto del contenido de hidroxivalerato en el módulo de Young (rigidez) y la resistencia al impacto Izod.



Efecto del contenido de HV en el Biopol sobre el módulo de Young y la resistencia al impacto Izod.¹⁶

Así las bacterias son capaces de producir una serie de copolímeros termoplásticos, los cuales a un contenido bajo de hidroxivalerato son duros y quebradizos, asemejándose al PVC sin plastificar o al poliestireno. En el rango intermedio de composiciones tienen un buen balance de rigidez y resistencia, a composiciones altas de hidroxivalerato los polímeros son maleables y resistentes con un tacto parecido al polietileno.

Los copolímeros pueden ser procesados sin aditivos, pero tienen una velocidad de recristalización lenta después de fundidos, lo que dificulta su procesamiento. Por lo tanto, ICI recomienda el uso de agentes nucleantes como el nitrato de boro (BN), yeso, talco y micropartículas de mica los cuales facilitan el proceso de fundido y también mejoran las propiedades mecánicas.

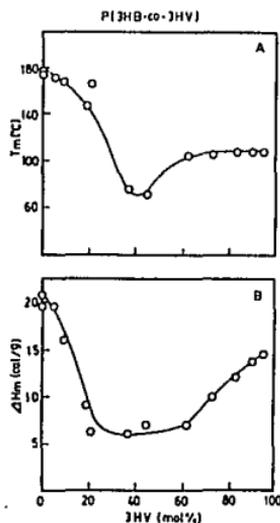
Como la mayoría de los poliésteres, el Biopol es inestable a altas temperaturas y la degradación procede extremadamente rápido arriba de 205 °C. A la temperatura típica a la que se procesa el homopolímero, 185-190 °C, se debe tener cuidado de minimizar los tiempos de procesamiento. Los copolímeros tienen temperaturas de fusión más bajas y sufren menos problemas de degradación a sus temperaturas de procesamiento, pero aún

¹⁶ Ibidem.

así es necesario mantener los tiempos de procesamiento bajos, especialmente si se tiene pensado reprocesar los desperdicios.

En la gráfica podemos ver las temperaturas de fusión (T_m) y las entalpías de fusión (H_m) para el poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) como función de la composición de sus monómeros.

El valor de T_m para el homopolímero de PHB es de 178 °C, y el valor de T_m para el poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con un 95% en mol de hidroxi valerato es de 108 °C. Un valor mínimo de T_m (alrededor de 75 °C) se observa para una composición aproximada de 40% en mol de hidroxi valerato, que es donde se da la transición de la red cristalina. La curva de entalpía de fusión (H_m) contra composición muestra un comportamiento similar a la curva de T_m contra composición.



Temperatura de fusión (T_m) y entalpía de fusión (H_m) como función de la composición para el PHB-PHV.¹⁷ Las muestras fueron calentadas a 10 °C/min.

¹⁷ Kunioka, M., Tamaki, A., Doi, Y. 1989. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 22:694-697.

Los grados estándar de Biopol son descritos como de un 95-96 % de pureza, y tienen pesos moleculares en el intervalo de 400,000 a 750,000. Para investigación médica y farmacéutica, están disponibles grados especialmente purificados con pesos moleculares de entre 30,000 a 750,000. Los diferentes grados de plástico están disponibles como polvo o gránulos, con contenidos de HV de 0 a 20%. Las áreas de aplicación previstas son implantes médicos (100% PHB), moldeo de piezas relativamente duras (5% HV), moldeo, extrusión y soplado (10% HV) y medicamentos de dosificación controlada (20% HV). También están disponibles suspensiones de los plásticos en agua y disoluciones en cloroformo.

3.3. Aplicaciones Especiales.

El PHB y sus copolímeros han probado ser particularmente apropiados para este tipo de desarrollo porque los materiales tienen un número de propiedades únicas que pueden ser explotadas. Primeramente, el PHB y el PHB-PHV son ópticamente activos. Cada unidad monomérica de hidroxibutirato, y cada unidad de hidroxivalerato en el copolímero tiene un carbono quiral y cada uno de estos está en la configuración D(-). Así, las películas y disoluciones de estos polímeros rotarán el plano de luz polarizada.

También la peculiar geometría quiral del PHB y del PHB-PHV tiene otras consecuencias. Por ejemplo, el polímero puede ser potencialmente usado en cromatografía para separar isómeros ópticos si una de las formas interactuara más fuertemente con el centro quiral del polímero que la otra. Más importante aún, la configuración D(-) es la más frecuentemente encontrada en la naturaleza. El monómero D(-)-3-hidroxibutirato es un constituyente normal de la sangre humana. Investigaciones realizadas en el Hospital Middlesex de Inglaterra han demostrado que este compuesto, que puede ser obtenido mediante una hidrólisis del polímero, puede ser usado como una fuente de carbono intravenosa u oral y tiene varias ventajas clínicas sobre la glucosa comúnmente usada.¹⁸

Además del uso del polímero hidrolizado, muchos fármacos son activos solo en una forma quiral y el PHB puede ser usado como intermediario en la síntesis orgánica de dichos compuestos. Investigadores de la Universidad de Tokio han reportado la síntesis de seis químicos a partir de monómeros de HB.¹⁹

¹⁸ Holmes, P. A. 1985. Applications of PHB, a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Phys. Technol.* 16:32-36.

¹⁹ *Ibidem.*

Una segunda propiedad de importancia es que el PHB es piezoeléctrico. Así, si los cristales son deformados en una dirección particular la dirección del momento dipolar promedio cambiará y se producirá una polarización.

El PHB tiene propiedades piezoeléctricas semejantes a la de los huesos. Además, se sabe que los huesos son fortalecidos y reparados por estímulos eléctricos. Así, se podría fabricar un implante para fijar huesos fracturados, hecho de PHB reforzado para aumentar sus propiedades mecánicas, el cual estimularía el crecimiento del hueso y su rehabilitación. También el PHB tiene una ventaja mayor sobre otros termoplásticos, dicho implante sería biodegradable y podría ser dejado en su lugar para que el cuerpo lo absorbiera lentamente, sin necesidad de hacer una segunda operación para removerlo.

3.4. Biodegradabilidad: Aplicaciones Compatibles con el Medio Ambiente.

El PHB y sus copolímeros son realmente biodegradables ya que pueden ser completamente convertidos a dióxido de carbono y energía, bajo condiciones aeróbicas; o metano y agua, en condiciones anaeróbicas, por microorganismos como bacterias, hongos y *algae*. La forma en que se produce la biodegradación puede ser visto en la figura, la cual muestra un *mycelial fungus* excretando una enzima extracelular para solubilizar la superficie del PHB en la cual está creciendo.



Micrografía de barrido electrónico mostrando el crecimiento de *mycelial fungi* en la superficie de PHB (amplificación x 1260).²⁰

Los productos de degradación solubles son absorbidos posteriormente a través de la pared celular y son metabolizados. Esto distingue al PHB y sus copolímeros de otros plásticos llamados biodegradables, que de hecho solo se hidrolizan y degradan a cadenas solubles más pequeñas sin la intervención de especies biológicas. La rapidez con la que procede la biodegradación depende de muchos factores, notablemente aquellos con los

²⁰ Ibidem.

que se relaciona la facilidad de colonización microbiana. El área superficial es importante, pero también lo es la textura superficial. En medios ambientes donde las colonias bacterianas nacientes puedan ser quitadas físicamente de superficies suaves y lisas. Otros factores importantes son los factores ambientales como la demanda biológica de oxígeno y el suministro de otros nutrientes esenciales para el crecimiento microbiano, por ejemplo nitrógeno y fósforo.

En general los ambientes en los que el PHB se va a degradar son, en orden de rapidez de biodegradación y empezando con el más activo: drenajes sanitarios anaeróbicos, tierra bien humedecida, sedimentos marinos, drenaje sanitario aeróbico, agua de mar, *in vivo* (en forma subcutánea o intramuscular) y finalmente *in vitro* a una tasa muy baja. La velocidad de degradación del PHB en la humedad del aire es despreciable, por lo tanto la vida de un empaque de PHB o uno de sus copolímeros en una bodega o en el anaquel de una tienda debe ser aceptable. El PHB se degradará en sistemas de tratamiento de efluentes domésticos ya sea que tengan sistemas de digestión anaeróbica o lodos activados aeróbicos.

Muchos objetos que son desechados y terminan en los sistemas domésticos de drenaje sanitario pueden ser hechos de PHB o uno de sus copolímeros. Entre estos objetos están las películas plásticas que sirven de barreras contra la humedad en los pañales y en las toallas sanitarias junto con algunas aplicaciones especiales de películas médicas en hospitales, y envases y recipientes de diferentes productos.

El PHB es particularmente apropiado para aplicaciones que involucran biodegradación en la tierra. Los contenedores de semillas y las vainas de plástico para proteger a los retoños de las plantas son objetos factibles, también se fabricarían bolsas para la recolección de basura; pero quizás el área más fascinante sea en la liberación controlada.

Si quisiéramos proteger al trigo invernal de una plaga, un insecticida apropiado podría ser incorporado en gránulos de PHB y se sembrarían junto con el trigo en otoño. Las bacterias empezarían a colonizar al PHB y esto provocaría la liberación del insecticida después de un período de inducción de aproximadamente una semana, que es el tiempo suficiente para que las semillas germinen en un ambiente libre de insecticida. El crecimiento de las plantas y los microorganismos continuaría al final del otoño con una liberación concomitante del insecticida. A medida que el invierno se aproxima, la temperatura de la tierra desciende, se reduce la rapidez de la acción microbiana y se libera una menor cantidad de insecticida. También la actividad de la plaga disminuye en el invierno y el insecticida no es desperdiciado. En primavera la plaga regresa, pero las más altas temperaturas de la tierra habrán producido mayor degradación microbiana de los gránulos de PHB y el insecticida está listo y esperando.

También hay varios usos para el PHB como matrices biodegradables para administración de fármacos en medicina veterinaria.

3.5. Aplicaciones médicas.

Existen varios artículos en la literatura que describen el uso del PHB en la administración controlada de fármacos en medicina humana.^{21, 22, 23, 24} El polímero está en forma de microcápsulas que contienen al fármaco y se inyectan subcutáneamente como suspensión o se hace una píldora por compresión y se administra oralmente. El rompimiento del polímero da como resultado una dosificación controlada del fármaco en los tejidos circundantes.

Las dos características más notables del PHB para aplicaciones médicas son: que es muy biocompatible, produciendo una respuesta del cuerpo excepcionalmente suave, y que la rapidez de biodegradación es lenta.

Las aplicaciones típicas del PHB en los hospitales serían gasas y, en forma de polvo fino, como lubricante para guantes de cirujano.

Una aplicación de alta tecnología para el PHB sería como un injerto vascular o arteria hecho de fibras muy finas arregladas para formar un tubo impermeable al agua de un diámetro interno apropiado. En uso serviría como un andamio temporal para el crecimiento de nuevo tejido y eventualmente sería totalmente reemplazado por tejido natural. Esto evita la formación de coágulos y el bloqueo eventual en las arterias sintéticas que surge como un resultado directo de la respuesta del cuerpo a un material extraño no degradable de la pared de la arteria.

²¹ Korsatko W., Wabnegg B., Tillian H. M. 1983. PHB-a biologically degradable vehicle to retard release of a drug. *Pharm. Chem.* 45:1004-1007

²² Holland, S. J., Jolly, A. M., Yasin, M., Tighe, B. J. 1987. Polymers for biodegradable medical devices 2 Hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers: hydrolytic degradation studies, *Biomaterials*. 8: 289-295

²³ Wood, D. A. 1980. Biodegradable drug delivery systems. *Int. J. Pharmaceut.* 7: 1-18

²⁴ Heller, J. 1984. Biodegradable polymers in controlled drug delivery. *CRC Crit. Rev. Therapeut. Drug. Carr. Syst.* 1: 39-90

CAPITULO IV

ESTUDIO EXPERIMENTAL

CAPITULO IV.

ESTUDIO EXPERIMENTAL.

Materiales.

Todos los experimentos se realizaron utilizando poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHB-PHV) con una composición, de acuerdo al fabricante, de 92% en mol de hidroxibutirato y 8% en mol de hidroxivalerato.

Las muestras del polímero se obtuvieron de Imperial Chemical Industries (División de Agricultura, Billingham, Reino Unido) bajo el nombre comercial de Biopol. El polímero se utilizó como fue recibido sin hacerle ninguna purificación.

El PHB-PHV se procesó como películas a partir de disoluciones del plástico al 0.1% en peso en cloroformo. Las películas fueron procesadas por evaporación de la disolución y se les dio el tamaño adecuado dependiendo del tipo de experimento a realizar. Posteriormente el plástico fue secado en estufa de vacío a 25 °C.

El espesor de las películas fue determinado utilizando un tornillo micrométrico, se hicieron mediciones a diferentes películas en el centro y las esquinas de cada una de ellas y se registró el rango de los espesores. El espesor de las películas fue de 0.04 a 0.07 mm.

Determinación del Peso Molecular.

Para hacer el análisis de degradación del plástico, además de los cambios en las propiedades macroscópicas, se cuantificó como disminuía el peso molecular del PHB-PHV.

En la bibliografía se mencionan varias referencias sobre métodos para determinar peso molecular promedio de polímeros. Específicamente para el Biopol los métodos utilizados son Cromatografía Permeable en Gel (CPG) y Resonancia Magnética Protónica.^{25, 26, 27, 28, 29}

Al evaluar ambos métodos para utilizarlos en el trabajo experimental no se pudo disponer de una columna apropiada para hacer las determinaciones por Cromatografía Permeable en Gel. Ésto fue debido a que se necesitaba una columna en la que se pudieran utilizar muestras de Biopol disueltas en cloroformo, y en las columnas disponibles no se podían utilizar soluciones de cloroformo.

Así las determinaciones de peso molecular se hicieron mediante Resonancia Magnética Protónica (RMP), con un espectrómetro Varian EM-390 operando a 90 MHz. Se hicieron disoluciones del poliéster (50 mg/cm³) en CDCl₃ y se utilizó p-diclorobenceno como estándar interno para poder correr sus espectros.

²⁵ Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M. 1990. Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 23:26-31.

²⁶ Kanesawa, Y., Doi, Y. 1990. Hydrolytic degradation of microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 11:679-682.

²⁷ Kunioka, M., Doi, Y. 1990. Thermal degradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 23: 1933-1936.

²⁸ Kunioka, M., Tamaki, A., Doi, Y. 1989. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 22:694-697.

²⁹ Rabek, J. F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. John Wiley & Sons. 1980

4.1. Degradación Hidrolítica.

4.1.1 Parte Experimental.

Los estudios de degradación hidrolítica fueron hechos con películas del poliéster (rectángulos de 40 * 30 mm). Las películas de plástico se hicieron disolviendo el Biopol en cloroformo y posteriormente procesándolo por evaporación como película. El grosor de las películas estuvo en el intervalo de 0.04 a 0.06 mm.

Para los experimentos se utilizaron soluciones buffer comerciales de fosfato (0.01 M). Se utilizaron 2 diferentes valores de pH para las pruebas: 6.6 y 7.0. Estos niveles de pH fueron seleccionados porque se quería evaluar la degradación hidrolítica del Biopol a los niveles de pH del agua corriente y del pH existente en la tierra, también se quería medir el efecto de un cambio pequeño en el pH sobre la degradación del polímero.

Se escogieron tres diferentes temperaturas para hacer los experimentos 30, 54 y 80 °C.

Todas las películas de plástico fueron pesadas en balanza analítica al comienzo de los experimentos y después de terminado su periodo de degradación hidrolítica.

Las películas fueron puestas en frascos que contenían 40 ml de solución buffer y se mantuvieron a temperatura constante durante el experimento.

Las muestras de plástico fueron periódicamente removidas (ver Tabla 4.1.1.), lavadas con agua destilada y llevadas a peso constante para su posterior análisis.

Además de hacer los experimentos de degradación hidrolítica se utilizaron muestras testigo que consistieron en películas de Biopol puestas a una temperatura de 30 °C durante los mismos intervalos de tiempo que los demás experimentos. Estas películas no

fueron sumergidas en ninguna solución buffer; el objetivo de estas muestras fue el poder tener un patrón de comparación y referencia para los demás experimentos.

Todos los experimento se realizaron por triplicado y los valores que se presentan en los resultados son el promedio de las mediciones de las tres muestras.

4.1.2 Resultados y análisis.

El estudio de hidrólisis se hizo con películas de poli(3-hidroxitirato-co 8% -3-hidroxitirato) en disoluciones buffer de fosfato (0.01 M) de pH 6.6 y 7.0 a temperaturas de 30, 54 y 80 °C. Además, se utilizaron muestras testigo puestas a 30 °C sin solución buffer.

La tabla 4.1.1. presenta los cambios en peso molecular promedio y la disminución del peso de las películas en los experimentos.

Tabla 4. 1. 1. Peso molecular y erosión de películas de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) después de degradarse hidrolíticamente en disoluciones buffer de fosfatos de pH=6.6 y pH=7.0 a temperaturas de 30, 54 y 80 °C.

	Tiempo en días	Peso molecular $M_n \cdot 10^{-3}$	Retención de peso %
Testigo 30 °C	0	340	100
	9	340	100
	20	340	100
	34	340	100
	43	340	100
	63	340	100
	97	340	100
Degradación a 30 °C y pH=6.6	0	340	100
	9	340	100
	20	340	100
	34	340	100
	43	340	100
	63	313	99
	97	295	99
Degradación a 30 °C y pH=7.0	0	340	100
	9	340	100
	20	340	100
	34	340	99
	43	340	99
	63	322	99
	97	300	99
Degradación a 54 °C y pH=6.6	0	340	100
	9	282	99
	20	245	99
	34	156	99
	43	132	99
	63	88	99
	97	59	99
Degradación a 54 °C y pH=7.0	0	340	100
	9	256	99
	20	199	99
	34	162	99
	43	154	99
	63	91	99
	97	70	99
Degradación a 80 °C y pH=7.0	0	340	100
	9	215	98
	20	123	98
	34	70	96
	43	58	96
	63	41	84
	97	21	40

Cambios en el peso molecular promedio.

La gráfica 4.1.1. muestra el peso molecular promedio en número (M_n) de las películas de plástico como una función del tiempo de degradación.

En la hidrólisis a 30 °C los valores de M_n permanecieron inicialmente sin cambio, y la disminución en el peso molecular se inició después de un periodo de inducción de aproximadamente 60 días. Estos resultados fueron los mismos para los experimentos con pH 6.6 y 7.0 a 30 °C. Por lo que podemos observar que la variación que hubo en el pH no afectó la rapidez con que se empezó a degradar el polímero.

El periodo de inducción de 60 días puede corresponder al tiempo necesario para que el agua pudiera permear la matriz polimérica. Después de 60 días la degradación hidrolítica del Biopol continua hasta llegar a pesos moleculares de alrededor de 295 000 a los 97 días. Esto significa que el peso molecular del plástico ha disminuido 13% en un poco más de tres meses.

Si comparamos la forma en que se ha degradado el Biopol a pH 6.6 y 7.0, a 30 °C; podemos observar la misma tendencia y casi igual velocidad de degradación en ambos casos. Sin embargo, la diferencia que encontramos es que las películas de plástico que se encontraban a pH=6.6 alcanzaron pesos moleculares ligeramente más bajos que las que se encontraban a pH=7.0, a 63 y 97 días. Las diferencias en los pesos moleculares de las películas, entre ambas condiciones de pH, fueron en promedio 7000, ésto es solo un 2% sobre el peso molecular promedio inicial.

En los experimentos hechos a 54 °C, la degradación del polímero se da más fácilmente y los valores de peso molecular promedio disminuyen rápidamente con el tiempo. Se observa de los datos experimentales que a los primeros 10 días de degradación hay una considerable disminución en el peso molecular promedio de las muestras. El grado de degradación después de 10 días, a 54 °C, es mayor que el que alcanzaron las películas a 30 °C aún después de 97 días.

A 54 °C, el peso molecular promedio de las películas de Biopol disminuyó 50% en aproximadamente 30 días, llegando finalmente a valores de peso molecular de 59,000 para pH=6.6 y de 70,000 para pH=7.0 después de 97 días. En promedio el peso molecular de las muestras que se estudiaron a 54 °C disminuyó 80% en los 97 días que duró la prueba.

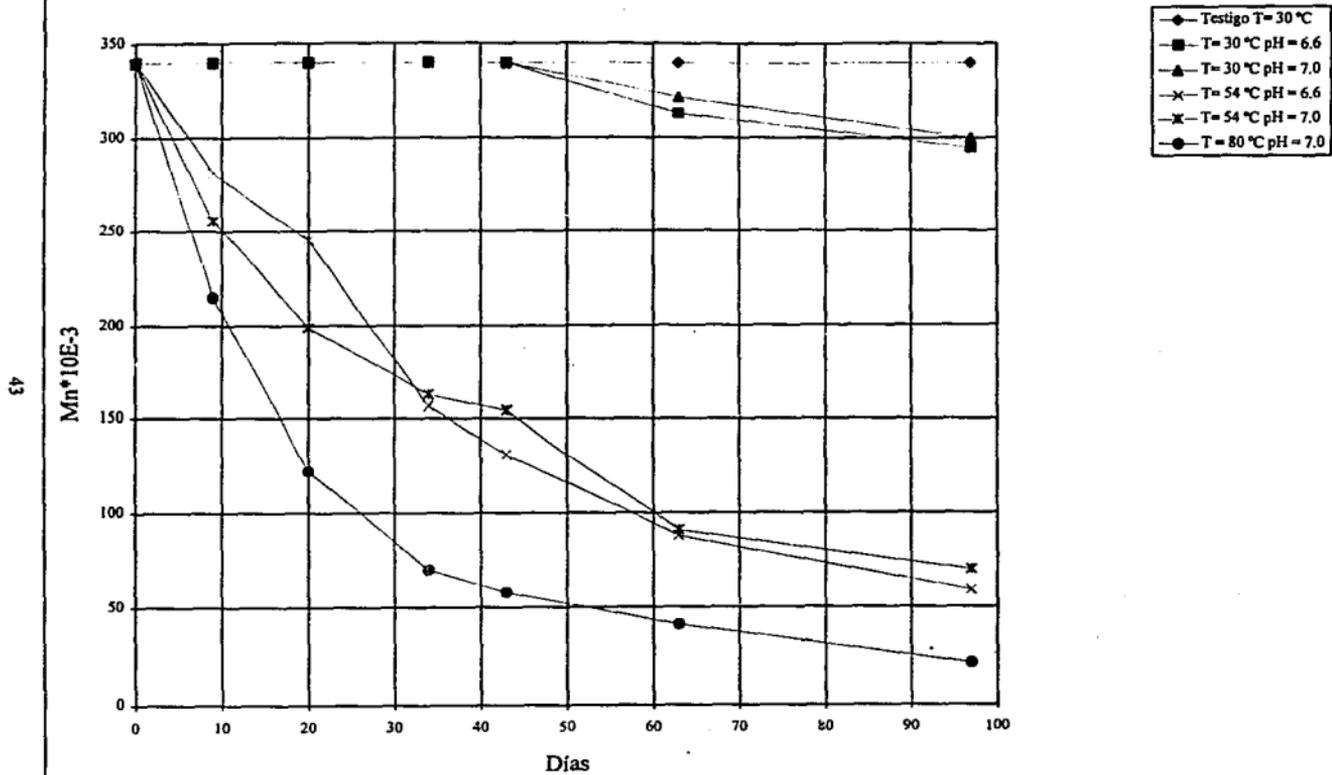
En la gráfica 4.1.1. podemos observar como las curvas de pH 6.6 y 7.0, a 54 °C, siguen una tendencia parecida a lo largo del intervalo de tiempo de degradación. En los primeros 30 días la degradación de las películas que estaban a un pH=7.0 se dio más rápidamente que la de las películas a pH=6.6. Sin embargo, después de 30 días las películas de Biopol a pH=6.6 se degradaron más rápidamente. Finalmente la diferencia en los pesos moleculares en las películas plásticas a los diferentes valores de pH, después de 97 días, fue de 11,000 lo que representa 3.2% del peso molecular promedio original de las películas.

La pendiente de ambas curvas nos sugiere que después de 97 días aún pueden continuar degradándose más las películas de plástico.

Al elevar más la temperatura hasta 80 °C, la degradación hidrolítica del Biopol, a pH=7.0, se hace más pronunciada. A los 15 días de haber iniciado el proceso de degradación el peso molecular promedio ha disminuido ya un 50%. El valor final al que llega el peso molecular promedio, después de 97 días de degradación, es de 21,000. Esto significa que después de 3 meses el peso molecular de las películas de Biopol ha disminuido casi 94%. También, en este caso la pendiente de la curva indica que la degradación puede continuar después de 97 días.

Las películas que se utilizaron como testigo no sufrieron modificación en su peso molecular promedio a lo largo del experimento.

Gráfica 4.1.1. Peso molecular vs tiempo



Retención de peso.

La gráfica 4.1.2. muestra la retención del peso (%) de las películas de plástico como una función del tiempo de degradación.

De los resultados experimentales podemos observar que ni a 30 °C, ni a 54 °C ocurren cambios apreciables en el peso de las películas de Biopol durante el tiempo que estuvieron expuestas a la degradación hidrolítica (97 días). Ésto sucede por igual con los dos diferentes buffers que estamos usando (pH 6.6 y 7.0). A lo largo del intervalo de tiempo de degradación sólo se aprecia que el peso de las películas llega a disminuir, como máximo, un uno por ciento sobre su peso original, inclusive a 97 días. Por lo tanto no ocurre erosión de las películas de plástico a 30 ni a 54 °C.

A 80 °C se dan resultados diferentes, a esta temperatura se aprecian cambios más pronunciados en el peso de las películas en el período de estudio. Inicialmente, las películas de Biopol mantienen prácticamente su peso en los primeros 58 días de degradación. Sin embargo, después de este tiempo las películas pierden 16% de su peso inicial al día 63 y llegan a perder hasta 60% al día 97 de la degradación hidrolítica.

Podemos notar de los resultados experimentales que el momento en que se comienza a dar la disminución en el peso de una manera rápida es cuando el polímero llega a un peso molecular promedio menor a 50,000 (día 63). A partir de este momento podemos observar como la pendiente de la curva aumenta y también aumenta la velocidad con la que el polímero pierde peso. Así, esta curva de degradación sigue dos etapas: la primera que dura aproximadamente 40 días en los cuales el peso se mantiene casi constante y podemos observar una curva plana y horizontal; y la segunda etapa donde se da una disminución muy rápida en el peso de las películas.

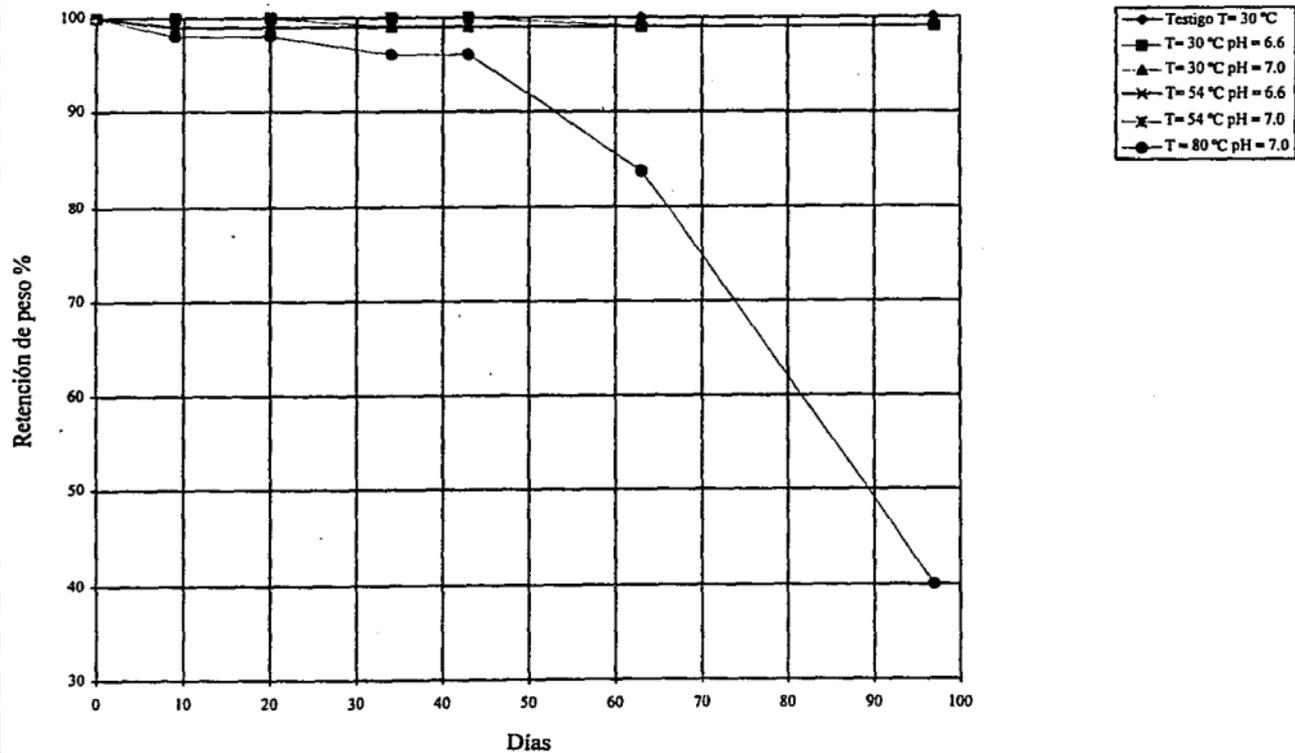
Pero no solamente sus propiedades microscópicas sufren cambios después de 40 días, también sus propiedades macroscópicas se alteran. Las películas de Biopol se ponen más oscuras a medida que pasa el tiempo y aproximadamente a los 50 días las películas se empiezan a fragmentar y deshacer (ver fotografías) hasta hacerse pequeños pedazos al finalizar el experimento.

Las películas testigo mantuvieron el mismo peso a lo largo de todo el experimento.

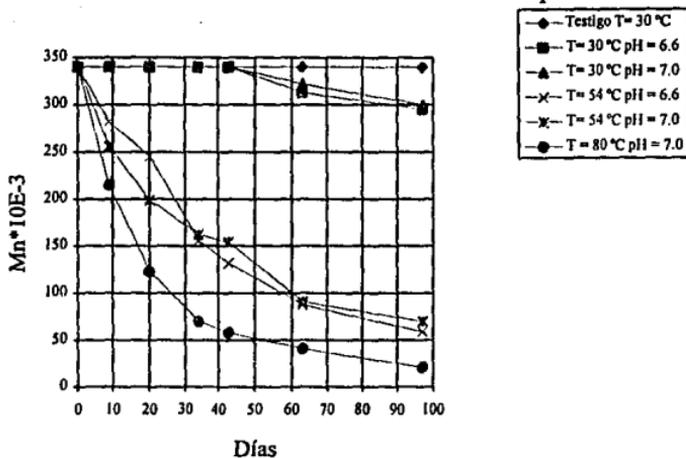


Películas de Biopol después de 80 días de degradación hidrolítica.

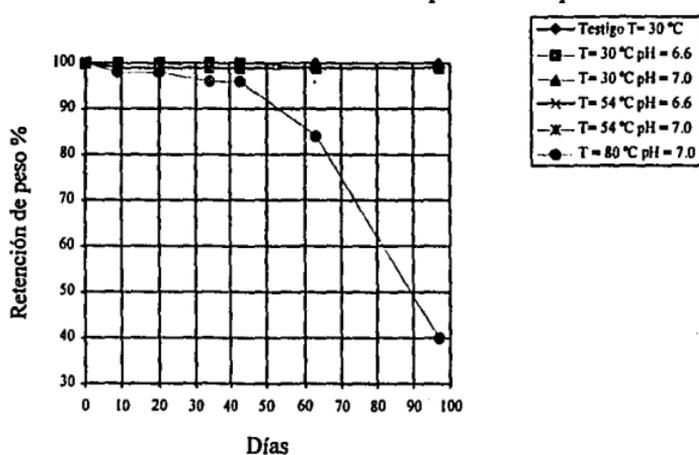
Gráfica 4.1.2. Retención de peso vs tiempo



Gráfica 4.1.1. Peso molecular vs tiempo



Gráfica 4.1.2. Retención de peso vs tiempo



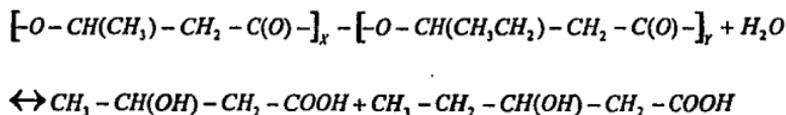
4.1.3 Conclusiones.

El peso molecular de las películas de Biopol disminuye con el tiempo en los experimentos de degradación hidrolítica. La temperatura es el factor que más influye en la velocidad de degradación del plástico y en menor medida el cambio en el pH de las soluciones buffer, al menos en el rango de pH estudiado.

La velocidad en la disminución en el peso molecular aumenta de acuerdo a la siguiente serie:

$$T=30^{\circ}\text{C pH}=7.0 < T=30^{\circ}\text{C pH}=6.6 < T=54^{\circ}\text{C pH}=7.0 < T=54^{\circ}\text{C pH}=6.6 < T=80^{\circ}\text{C pH}=7.0$$

La reacción de degradación hidrolítica del Biopol es la siguiente:



El mecanismo y la cinética de la reacción de degradación hidrolítica ha sido estudiado y se ha determinado que procede por el mecanismo de escisión aleatoria de los grupos éster y que sigue una cinética de reacción de primer orden.^{30, 31, 32, 33}

³⁰ Doi, Y., Kanesawa, Y. 1989. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 10:227.

³¹ Kanesawa, Y., Doi, Y. 1990. Hydrolytic degradation of microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 11:679-682.

³² Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M. 1990. Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules.* 23:26-31.

Para poder comprobar esto debemos empezar por definir lo que es el grado medio de polimerización X_n :

$$X_n = \frac{Mn(0)}{Mn(t)} \quad (4.1)$$

donde $Mn(0)$ y $Mn(t)$ representan los valores de Mn al tiempo de degradación cero y al tiempo t , respectivamente. Si la escisión de cadena es completamente aleatoria se seguirá una cinética de primer orden y por lo tanto, el valor de X_n será una función lineal del tiempo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$X_n - 1 = \frac{Mn(0)}{Mn(t)} - 1 = k_d t \quad (4.2)$$

donde k_d es la constante de velocidad de degradación hidrolítica.

La gráfica 4.1.3. nos muestra a los valores de $X_n - 1$ como una función lineal del tiempo para las muestras del Biopol que estuvieron a 54 y 80 °C, lo que confirma que la disminución en el peso molecular se debe a una escisión de cadena aleatoria.

La tabla 4.1.2. lista los valores de las constantes de velocidad k_d para la degradación hidrolítica de las películas de plástico. Estos valores fueron obtenidos por el método de regresión lineal sobre los datos experimentales. El valor más alto de k_d (0.137 días⁻¹) se observó para las películas que estuvieron a una temperatura de 80 °C. Las que estuvieron a temperatura de 54 °C, a pH 6.6 y pH 7.0, tuvieron valores de k_d muy parecidos de 0.045 días⁻¹ y 0.039 días⁻¹ respectivamente.

³³ Kunioka, M., Doi, Y. 1990. Thermal degradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 23: 1933-1936.

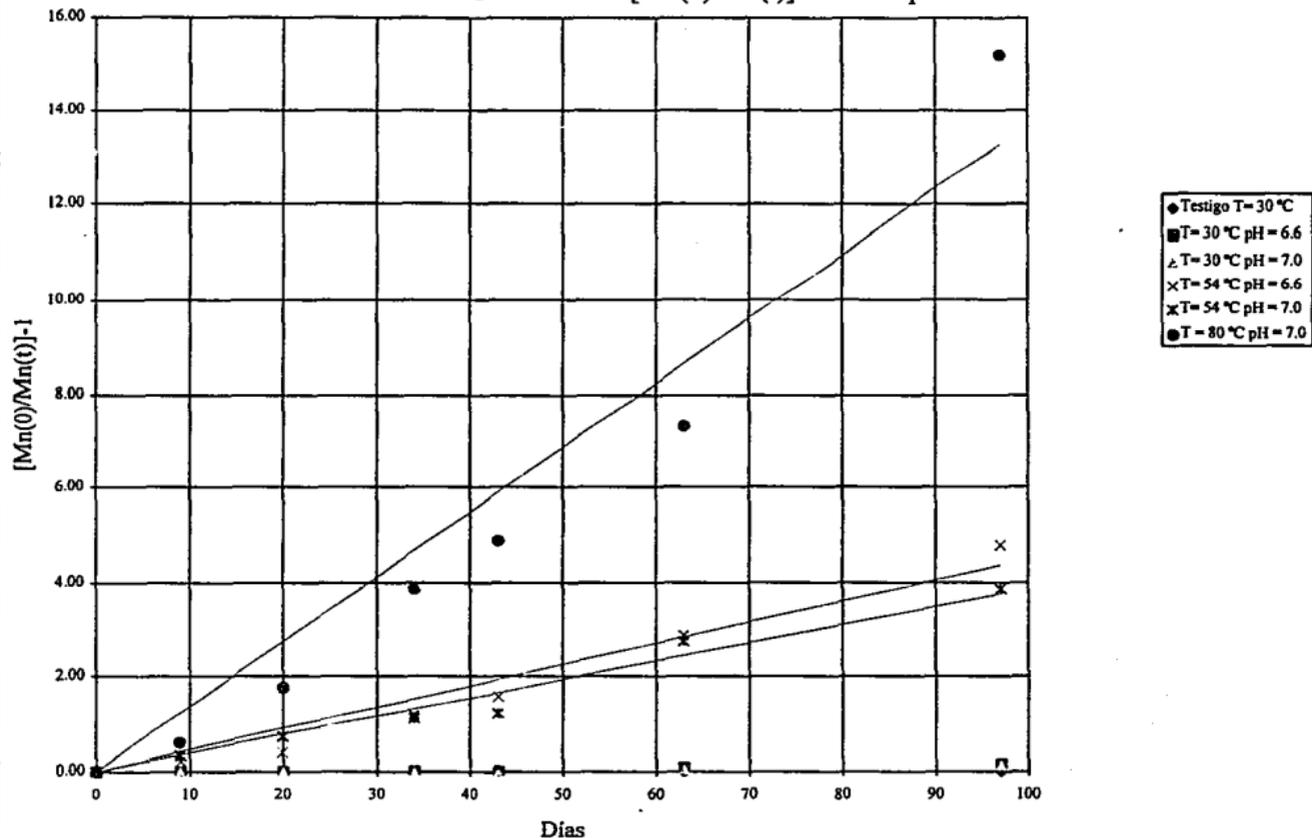
Tabla 4. 1. 2. Constantes de velocidad k_d para la degradación hidrolítica de muestras de Biopol.

Experimento	k_d días ⁻¹	Coefficiente de correlación para las rectas ajustadas
Testigo T= 30 °C	nd	nd
T= 30 °C pH = 6.6	nd	nd
T= 30 °C pH = 7.0	nd	nd
T= 54 °C pH = 6.6	0.045	0.96
T= 54 °C pH = 7.0	0.039	0.97
T = 80 °C pH = 7.0	0.137	0.95

nd: no determinado

Así, nuestros resultados indican que una escisión de cadena aleatoria por hidrólisis ocurre a través de la matriz polimérica y que la velocidad de escisión de cadena es fuertemente dependiente de la temperatura.

Gráfica 4.1.3. $[\text{Mn}(0)/\text{Mn}(t)]-1$ vs tiempo



4.2. Degradación Microbiológica.

En el estudio experimental de degradación microbiológica se buscó conocer el comportamiento del Biopol frente al ataque de microorganismos. El objetivo fue exponer al Biopol a los diferentes microorganismos que con mayor probabilidad se pueden encontrar en ambientes como drenajes sanitarios o basureros los cuales son lugares de tratamiento final del Biopol.

Para esta sección experimental se contó con el apoyo técnico de la maestra Martha Jiménez del Departamento de Microbiología de la Facultad de Química. La maestra Martha Jiménez me proporcionó información directa acerca de que microorganismos utilizar; en base a investigación previa que ella había realizado sobre los tipos de microorganismos que se pueden encontrar en drenajes y basureros de la Ciudad de México.

En base a su información se decidió utilizar 5 diferentes microorganismos: *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Pseudomona aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* y *Micrococos luteus*.

Esta sección se enfocó a conocer la degradación que puede sufrir el Biopol frente a cada uno de estos microorganismos de manera individual. Los experimentos fueron diseñados para tener en contacto al Biopol con solamente un tipo de microorganismo a la vez.

Sabemos que en la realidad, en un basurero o en el drenaje, ésto no ocurre así y que muchos diferente microorganismos pueden actuar al mismo tiempo. Sin embargo quisimos ser lo más selectivos y específicos en la experimentación para poder determinar si un microorganismo dado degrada al Biopol o no.

4.2.1. Parte experimental.

Los estudios de degradación microbiológica fueron hechos con películas del poliéster (rectángulos de 40 * 30 mm). Las películas de plástico se hicieron disolviendo el Biopol en cloroformo y posteriormente fue procesado como película por evaporación. El grosor de las películas estuvo en el intervalo de 0.04 a 0.07 mm.

Para los experimentos se seleccionaron 5 diferentes tipos de microorganismos. Estos microorganismos fueron: *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Pseudomona aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* y *Micrococos luteus*.

Se preparó un medio de cultivo que se utilizó para sembrar a los microorganismos. El medio de cultivo fue una disolución buffer de pH 7.0. La disolución buffer fue colocada en varios matraces Erlenmeyer de 250 ml, en cada matraz se puso 100 ml de buffer.

Todos los matraces con la disolución buffer fueron esterilizados en autoclave durante 15 minutos a 121 °C. Posteriormente fueron colocados durante una semana en la incubadora a 37 °C para asegurar que no hubiera crecimiento de microorganismos.

Después de este periodo se procedió a sembrar los microorganismos seleccionados. En cada matraz Erlenmeyer se colocó 1 ml de cultivo de microorganismos y se etiquetó de acuerdo al tipo sembrado (ver tabla 4.2.1.).

Todos los matraces fueron puestos en la incubadora a 37 °C, excepto los que contenían *Aspergillus niger* que se incubaron a 28 °C.

Después de 7 días se colocó una película de Biopol en cada uno de los matraces y se pusieron de nuevo en la incubadora. Previamente las películas habían sido esterilizadas con una disolución de fenol al 7% y lavadas con agua para quitar cualquier resto de fenol.

Las películas de Biopol fueron pesadas en balanza analítica al inicio de los experimentos y también después de pasar por su periodo de degradación microbiológica.

Las muestras de plástico fueron periódicamente removidas (ver tabla 4.2.1.), esterilizadas con disolución de fenol al 7% y enjuagadas con agua. Cada muestra fue secada y llevada a peso constante antes de analizarla.

En estos experimentos también se utilizó un testigo que fue una película plástica colocada en un matraz Erlenmeyer que solo contenía la disolución buffer, sin microorganismos, y puesta a la misma temperatura que el resto de los experimentos, 37 °C.

También se utilizaron como referencia matraces que solo contenían el medio de cultivo mas un tipo de microorganismo, sin plástico. Ésto se hizo para los 6 diferentes tipos de microorganismos. Así se quería observar la evolución del crecimiento de los microorganismos en el medio de cultivo sin el plástico y apreciar las diferencias que podrían existir y que serían atribuibles al Biopol.

4.2.2 Resultados y análisis.

En el estudio de degradación microbiológica del Biopol se midieron los cambios que sufrió el plástico en el peso molecular promedio y en el peso. Las películas fueron removidas para su análisis cada 15 días durante un periodo de tiempo total de 105 días.

La tabla 4.2.1. muestra los resultados de los experimentos a lo largo de los 105 días de experimentación.

Tabla 4. 2. 1.

Peso molecular y erosión de películas de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), Biopol, después de degradarse microbiológicamente.

	Tiempo en días	Peso molecular $M_n \cdot 10^{-3}$	Retención de peso %
Testigo 37 °C	0	340	100
	15	340	100
	30	340	100
	45	329	100
	60	303	100
	75	291	100
	90	285	100
	105	282	100
<i>Escherichia Coli</i> 37 °C	0	340	100
	15	340	100
	30	340	100
	45	311	100
	60	308	100
	75	297	100
	90	286	100
	105	283	100
<i>Aspergillus niger</i> 28 °C	0	340	100
	15	300	100
	30	290	100
	45	285	100
	60	260	100
	75	245	100
	90	236	100
	105	225	100
<i>Pseudomona aeruginosa</i> 37 °C	0	340	100
	15	335	100
	30	327	100
	45	303	100
	60	290	100
	75	287	100
	90	284	100
	105	275	100
<i>Staphylococcus aureus</i> 37 °C	0	340	100
	15	322	100
	30	297	100
	45	271	100
	60	263	100
	75	254	100
	90	251	100
	105	251	100
<i>Micrococos luteus</i> 37 °C	0	340	100
	15	313	100
	30	275	100
	45	248	100
	60	233	100
	75	215	100
	90	203	100
	105	192	100

Cambios en el peso molecular promedio.

Los resultados de la disminución del peso molecular promedio en número (Mn) como una función del tiempo son presentados en la gráfica 4.2.1.

De los resultados experimentales podemos observar como en las películas de Biopol que fueron puestas con *Escherichia coli* no hay disminución en el peso molecular en los primeros 30 días en los cuales los valores de Mn permanecen en 340,000. Es hasta después de 30 días que se comienza a dar una disminución en Mn y ya al día 45 de experimentación las películas de Biopol han perdido casi 9% del peso molecular promedio original. La degradación continua lentamente en los siguientes días hasta llegar a un valor de 282,000 unidades al día 105. Esto representa una disminución del 17% del valor de Mn original.

Los resultados experimentales obtenidos en la parte que utilizamos *Pseudomona aeruginosa* nos muestran también una tendencia lenta de degradación del Biopol. En los primeros 30 días disminuyó 13,000 unidades (4%) el peso molecular promedio de las películas. Entre los 30 y 45 días de experimentación es cuando se da la mayor disminución en Mn; en este periodo el plástico disminuye 24,000 unidades. Después de 45 días la degradación continua lentamente hasta que el valor de Mn alcanza 275,000 a los 105 días.

En la gráfica podemos observar como la degradación de las películas de Biopol que estaban en contacto con *Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa* desarrollaron una tendencia de degradación muy similar. Pero lo que es más importante de notar es que ambas curvas de degradación son también muy parecidas a la del testigo (películas de Biopol en disolución buffer sin microorganismos).

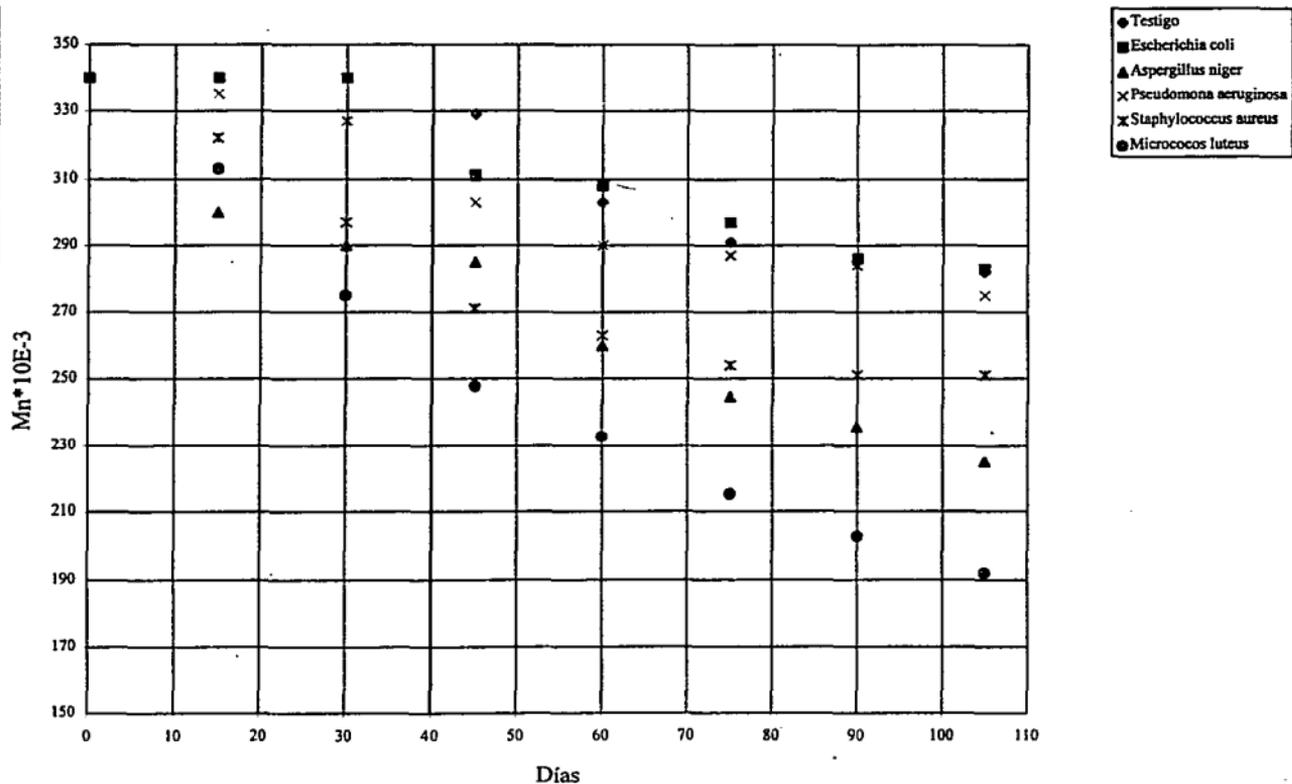
En la gráfica 4.2.1 se observa como la degradación con los restantes 3 microorganismos seleccionados - *Aspergillus niger*, *Staphylococcus aureus* y *Micrococos luteus* - se da de manera más rápida.

Es en los experimentos con *Aspergillus niger* donde se da la disminución inicial de Mn más rápida comparada con los demás microorganismos. Ya a los 15 días el plástico a disminuido 12% su peso molecular promedio original. En los subsecuentes días de experimentación el peso molecular del Biopol sigue disminuyendo pero ya no tan rápidamente como en los primeros 15 días; a partir del día 30 la disminución en Mn se va dando a razón de aproximadamente 15,000 unidades cada 15 días. Finalmente Mn llega a un valor de 225,000 después de 105 días.

El Biopol que se probó con *Staphylococcus aureus* tuvo una degradación rápida los primeros 45 días de experimentación, donde disminuyó el peso molecular 69,000 unidades (20%). A partir del día 45 la degradación fue más lenta hasta llegar a un valor mínimo de 251,000 en el día 90. Del día 90 al 105 ya no hubo disminución en los valores de Mn y el peso molecular al que se llegó fue 251,000 lo que representa 26% de disminución sobre el valor inicial.

En las pruebas con *Micrococos luteus* es donde se da el mayor grado de degradación del Biopol a lo largo de los 105 días que duró el experimento. El peso molecular disminuye hasta 192,000 en 105 días lo que representa una pérdida del 44% del valor original. El avance de la degradación se dio de manera constante a lo largo del intervalo de tiempo estudiado y desde el inicio se observa que la degradación es más veloz con *Micrococos luteus* que con cualquiera de los demás microorganismos estudiados.

Gráfica 4.2.1. Peso molecular vs tiempo



Retención de peso.

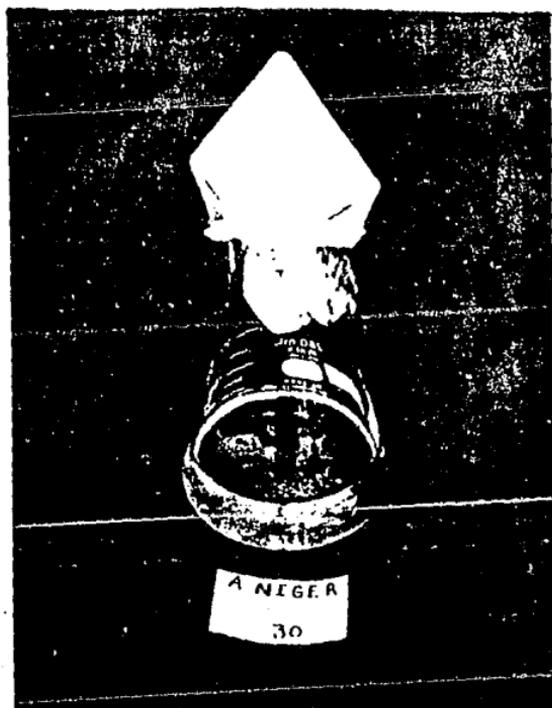
En ninguno de los casos de estudio se presentó disminución en el peso original de las películas de Biopol en el intervalo de tiempo estudiado (105 días). Con ninguno de los diferentes microorganismos utilizados: *Escherichia coli*, *Aspergillus niger*, *Pseudomona aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* y *Micrococcos luteus* hubo disminución en el peso del plástico.

Estos resultados pueden ser contrastados con los obtenidos en los experimentos de degradación hidrolítica, en los cuales a temperatura de 80 °C y pH=7.0, hubo hasta un 60% de disminución de peso de las películas (a 97 días). La disminución del peso de las películas en los experimentos de degradación hidrolítica no se observó hasta que el peso molecular promedio de las mismas fue menor a 50,000 unidades. Después de que el peso molecular promedio desciende por abajo de las 50,000 unidades la pérdida en peso de las películas se da de manera rápida.

En los experimentos de degradación microbiológica el peso molecular de las películas no llega a disminuir por abajo de las 190,000 unidades en ningún caso (a 105 días). Esto nos indica que la velocidad de degradación es mayor en los experimentos de degradación hidrolítica antes citados.

Así al mantenerse relativamente altos los pesos moleculares, en la degradación microbiológica, las películas de Biopol no entran en la segunda etapa de la curva de erosión. Esta segunda etapa de la curva de erosión comienza aproximadamente cuando el peso molecular promedio es de 50,000 unidades y en ella se da la disminución en peso de las películas de plástico.

En base a los resultados experimentales podemos pensar que las películas de Biopol son solubles en las disoluciones buffer cuando su peso molecular es menor a 50,000 unidades.



Estudio de degradación microbiológica para películas de Biopol.

4.2.3 Conclusiones.

Para analizar la degradación microbiológica del Biopol frente a microorganismos específicos se decidió medir dos variables: el peso molecular promedio y el peso del polímero.

En base a los resultados experimentales podemos observar como para las pruebas que se realizaron con *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* obtenemos datos de la disminución del peso molecular en función del tiempo muy parecidos. Esto nos puede llevar a pensar que la degradación procede con la misma velocidad con ambos microorganismos. Sin embargo, aquí el punto más interesante de analizar es que los datos para *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* además de ser similares entre sí son muy parecidos a los datos obtenidos para las películas de Biopol que sirvieron como testigo. Especialmente si observamos la gráfica 4.2.1. podemos ver como los resultados de los experimentos con *Escherichia coli* son casi los mismos que tenemos para el testigo.

Esto nos lleva a pensar que la degradación que observamos en las pruebas con *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa* no fue causada por estos microorganismos sino que se debió a la degradación hidrológica inducida por la solución buffer.

Así las muestras que utilizamos como testigo nos pueden ayudar a apreciar que tanto de la degradación observada con alguno de los microorganismos realmente corresponde a degradación microbiológica o si es producida por la solución buffer por mecanismo de degradación hidrolítica como el estudiado en la sección 4.1.

El hecho de observar que la degradación procedió en forma parecida para los experimentos con *Escherichia coli*, *Pseudomona aeruginosa* y con las muestras testigo nos indica que éstos microorganismos no atacaron al Biopol en forma apreciable.

En cambio para los resultados con *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* y *Micrococos luteus* podemos notar en la gráfica 4.2.1. que hay una diferencia entre los comportamientos de las películas con dichos microorganismos y el que tuvieron las películas testigo. Con estos tres microorganismos la degradación, medida como disminución en el peso molecular promedio, se da de manera más rápida que con el testigo. Así se aprecia más el efecto de degradación microbiológica sobre el efecto de degradación hidrolítica.

Esto nos indica que *Staphylococcus aureus*, *Aspergillus niger* y *Micrococos luteus* son más susceptibles de atacar y degradar al Biopol que *Escherichia coli* y *Pseudomona aeruginosa*.

En ningún caso se observó disminución del peso de las películas de Biopol. Esto se puede deber a que el peso molecular promedio de las películas de Biopol se mantuvo relativamente alto (más de 190,000) en todas las fases de la experimentación.

4.3. Degradación del Biopol en basura ordinaria: un caso práctico.

El objetivo de esta sección experimental fue evaluar cualitativa y cuantitativamente el proceso de degradación del Biopol bajo las condiciones en las que se encontraría en un bote de basura común o en un basurero.

Para los experimentos se utilizó una mezcla de basura que fuera representativa de la que hay en los basureros. Para esto sabemos que los principales componentes de los desechos sólidos municipales son papel y cartón (36%), basura de jardines y patios (20%), comida (9%), metales (9%), vidrio (8%) y plásticos (7%).³⁴

4.3.1. Parte experimental.

Para realizar los experimentos de degradación en basura se utilizó Biopol procesado como película y cortado en rectángulos de 40 por 30 milímetros. El grosor de las películas fue de entre 0.04 a 0.06 mm.

La composición de la basura que se utilizó para los experimentos fue la siguiente:

Tabla 4. 3. 1. Componentes de la basura utilizada en los experimentos.

Componente	% aproximado en volumen
1. Papel y cartón	36
2. Ramas de árbol	20
3. Comida: Cascaras de naranja y aguacate Cascarones de huevo Carne Sopa de pasta	20
4. Metal: Alambre de cobre	9
5. Plástico: Pedazos de botellas de refresco (PET)	15

³⁴ Thayer, A. M. 1990. Degradable plastics generate controversy in solid waste issues. *Chem. & Engineering N.* 7-14.

Se colocaron porciones de esta basura en varias bolsas y se utilizó aproximadamente 600 gramos de basura para cada bolsa. La mezcla de basura fue hecha lo más homogénea posible para contar con los mismos elementos y cantidades de basura en todas las bolsas.

En cada una de las bolsas se pusieron muestras de película de Biopol. Las bolsas conteniendo a la basura y a las muestras de plástico fueron cerradas y dejadas a la intemperie entre los meses de abril y julio. En esta sección experimental se evitó que el plástico entrara en contacto con la luz del sol, para ésto se puso una barrera de papel carbón y una bolsa negra después de las bolsas con basura.

Todas las películas de plástico fueron pesadas en balanza analítica al comienzo de los experimentos y después de terminado su periodo de degradación en la basura.

Después de su periodo de degradación muestras de cada bolsa fueron removidas (muestra 1 y muestra 2), lavadas y llevadas a peso constante para su análisis.

4.3.2 Resultados y análisis.

El análisis de degradación simulando las condiciones de un basurero se hizo utilizando poli(3-hidroxibutirato-co 8% -3-hidroxisvalerato), Biopol, procesado como película.

Periódicamente se removieron las muestras de Biopol de entre la basura en la que se encontraban y se analizaron para medir el grado de degradación experimentado. En cada determinación, a un cierto tiempo, se removieron y analizaron dos películas a la vez (muestra 1 y muestra 2).

Las películas fueron lavadas y llevadas a peso constante para determinar posteriormente la pérdida de peso que experimentaron. En esta serie de experimentos de degradación en basura no se determinó como fue cambiando el peso molecular con el tiempo debido a que no fue posible limpiar bien las películas de Biopol sin que se rompieran.

La tabla 4.3.2 muestra la disminución del peso de las películas en los experimentos con relación al tiempo que se estuvieron degradando.

Tabla 4.3.2.

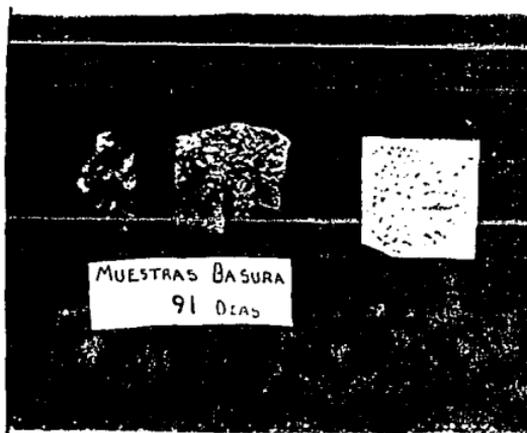
Disminución en el peso de las películas de Biopol, expresado como el porcentaje del peso original retenido, para las películas de Biopol expuestas a degradación con basura ordinaria..

Tiempo en días	Retención de peso %			
	Muestra 1	Muestra 2	Promedio	Desviación estándar
0	100	100	100.0	0.0
10	98	95	96.5	2.1
20	88	93	90.5	3.5
33	74	80	77.0	4.2
40	81	76	78.5	3.5
63	65	54	59.5	7.8
91	60	48	54.0	8.5

En la gráfica 4.3.1. podemos ver la variación en la retención del peso de las películas como una función del tiempo de degradación. En ella se presentan los puntos correspondientes a las mediciones de la muestra 1 y muestra 2 y también podemos observar graficado el promedio entre ambas mediciones a tiempos específicos.

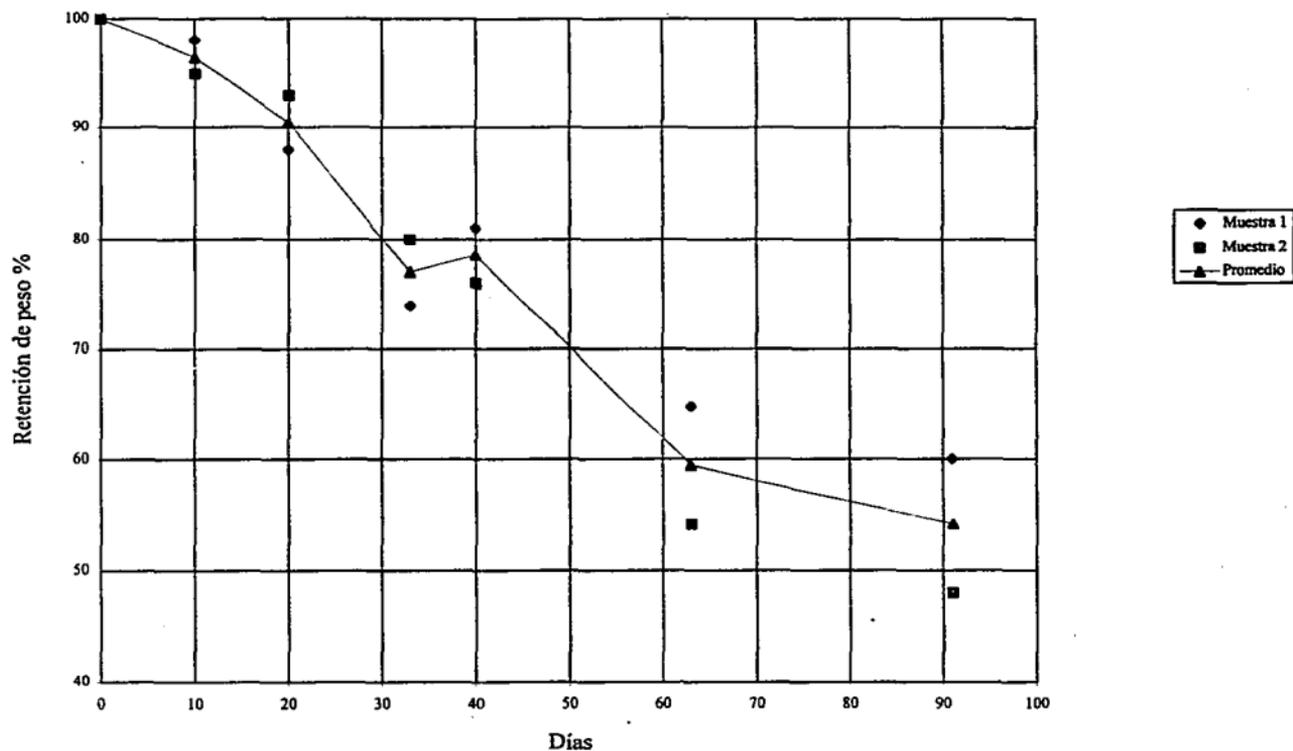
De la gráfica podemos observar como hay una tendencia en la película a perder peso desde las primeras semanas del experimento. Al cabo de 10 días de estar en la basura las películas de Biopol pierden en promedio 3.5% de su peso original. La disminución del peso se sigue dando a lo largo de todo el tiempo de experimentación hasta haber perdido 46% de su peso original en promedio al último día de los experimentos (día número 91). De las dos muestras que se iban midiendo al mismo tiempo (muestra 1 y muestra 2) podemos observar que a medida que va pasando el tiempo la diferencia entre los datos va siendo cada vez mayor hasta tener un valor de desviación estándar de 8.5% sobre un promedio de 54%. Sin embargo a pesar de que los datos para cada muestra van siendo cada vez más diferentes podemos observar como en general se va dando la misma tendencia en la disminución del peso de las películas.

De los cambios físicos que experimenta el plástico podemos apreciar que a medida que va pasando el tiempo las películas se vuelven más frágiles y quebradizas (ver fotografía) y en los últimos 30 días del experimento tenemos que recuperar las películas de plástico en pedazos.



Películas de Biopol después de estar en un bote de basura. Las muestras fueron dejadas 91 días con basura. Al lado podemos observar una película de Biopol no expuesta a degradación.

Gráfica 4. 3. 1. Retención de peso vs tiempo



4.3.3 Conclusiones.

El objetivo de esta sección experimental fue el analizar el comportamiento del Biopol bajo condiciones similares a las que se encontraría en un bote de basura o en un basurero, sin estar en contacto con la luz.

Los resultados obtenidos muestran como la degradación del plástico se da de manera continua a lo largo de los 91 días de experimentación hasta llegar a perder las películas 46% de su peso original. Dada la naturaleza del experimento resulta muy difícil decir las causas específicas por las cuales se dio la disminución en el peso de las películas y también resulta complicado el tratar de explicar porque se comportó la curva de degradación de un modo dado. Debemos recordar que en el experimento las condiciones de temperatura y humedad fueron muy variadas (las bolsas de plástico estaban a la intemperie); a pesar de que se mezcló la basura para que estuviera distribuida homogéneamente, muy probablemente las películas de Biopol estuvieron en contacto con diferentes tipos de basura (cascaras, plástico, carne, etc.), el pH de la basura debió haber variado de bolsa en bolsa y también el crecimiento microbiano en cada una de ellas.

Las condiciones anteriormente descritas son precisamente algunas de las variables que podemos encontrar en un bote de basura o en un basurero normal; de hecho algunos investigadores han apuntado que existen más de 32 variables que influyen en la velocidad de degradación de los materiales en un basurero.³⁵

Así, debemos ser cuidadosos al interpretar los resultados obtenidos, ya que a pesar de encontrar que definitivamente hay una tendencia a la degradación del plástico no

³⁵ Ibidem.

podemos esperar las mismas velocidades de degradación de un basurero a otro ni siquiera de un bote de basura a otro.

La degradación de las películas de Biopol en la basura fue el resultado de la acción conjunta de diferentes factores como la temperatura, el pH, la humedad, los materiales con los que se encontraban en contacto, el tipo de microorganismos que crecieron en la basura y su tasa de crecimiento entre otros.

Algo que podemos afirmar en base a estos experimentos es que la velocidad de degradación del Biopol en un basurero es mucho más rápida que la de otros plásticos comunes como el polietileno, del cual se ha reportado que solamente 0.1% del carbono de una película de polietileno fue degradado a CO₂ durante 2 años de incubación en tierra.³⁶

³⁶ Barak, P., Coquet, I., Halbach, T., Molina, J. 1991. Biodegradability of polyhydroxybutirate(co-hydroxyvalerate) and starch-incorporated polyethylene plastic films in soils. *J. Environ. Qual.* 20:173-179

CAPITULO V

CONCLUSIONES

CAPITULO V.

CONCLUSIONES.

Actualmente vivimos en un mundo en el cual la gente se muestra cada vez más preocupada por la contaminación, los problemas que de ella se derivan y el efecto que llega a tener en la calidad de vida de todos ellos. Las personas de todo el mundo empiezan a enfocar la atención hacia cuestiones ecológicas, ésto en mayor medida en países desarrollados como Estados Unidos, Canadá y Alemania y en menor grado en países en vías de desarrollo como México.

Uno de los problemas que mas llaman la atención es el relacionado a los desechos sólidos y su tratamiento final. Y es que el hombre en su vida diaria genera miles de toneladas de basura, de las cuales aproximadamente 7% corresponde a desechos plásticos.

Hoy en día los plásticos tienen un sin fin de usos, desde aplicaciones de alta tecnología, como partes de aviones y naves espaciales, hasta la fabricación de pañales. Desde las primeras aplicaciones de los plásticos, éstos han gozado de alta aceptación por su durabilidad y resistencia al medio. Por estas razones es que los plásticos encuentran uno de sus principales usos como bolsas, envases y empaques.

Por mucho tiempo el hombre estuvo haciendo investigaciones que dieran como resultado materiales altamente resistentes y los plásticos vinieron a cubrir esa necesidad.

Sin embargo a medida que ha pasado el tiempo, el gran valor agregado que tenían debido a su alta resistencia al medio se ha convertido en un problema. Y para apreciar la magnitud del problema solo basta con echar un vistazo a cualquier carretera, lago, río o mar; en todos estos lugares podemos encontrar una gran cantidad de desechos plásticos

los cuales son altamente visibles, contaminan el lugar y llegan a atentar contra la vida de las especies animales. Ya no mencionemos la cantidad de desechos plásticos que podríamos encontrar en algún basurero de cualquier parte del mundo.

Dada esta creciente problemática y la preocupación general de las personas para poder atacar el problema amplios sectores de la población se han dado a la tarea de encontrar soluciones. Agencias del gobierno, científicos, industriales, legisladores, grupos ecologistas entre otros han externado su posición al respecto. Derivado de esto se han generado planes de acción de varias organizaciones y grupos.

En Estados Unidos, que es un país que cuenta con una de las legislaciones más avanzadas en el mundo en materia de protección ambiental, ya se tienen contempladas acciones específicas para combatir el problema que representan los desechos sólidos y en específico los plásticos.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos tienen un plan integrado que busca combatir el problema de los desechos sólidos mediante la reducción de la fuente y el reciclaje, la incineración con recuperación de la energía y finalmente los basureros.

A pesar de que planes como este no tienen contemplado a los plásticos degradables como otra alternativa, estos plásticos podrían presentarse como una opción de alto valor si se llegan a dar mayor énfasis en el desarrollo de plásticos realmente degradables.

Y es que hasta hace poco tiempo los intentos por hacer plásticos degradables habían sido fallidos. Los desarrollos en plásticos degradables estuvieron enfocados en hacer mezclas de algún plástico común con un material naturalmente biodegradable, como el almidón.

Sin embargo en estas mezclas el plástico no se comportaba diferente, es decir no se degradaba, y lo único que se degradaba era el almidón.

También se han hecho intentos por hacer polímeros degradables añadiendo a algún plástico fotosensibilizadores que harían que el plástico se degradara al estar expuesto a la luz del sol. Aquí el problema sería cuando éstos plásticos llegaran a los basureros donde sería poco probable que tuvieran exposición a la luz. Así, los plásticos con fotosensibilizador, no se comportarían muy diferente que un plástico común.

Es hasta la introducción del Biopol, que se cuenta en el mercado con un polímero realmente degradable. El Biopol es el nombre comercial que la empresa Imperial Chemical Industries (ICI) ha dado a la familia de copolímeros de poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicaprolato) que producen. Esta familia de copolímeros tiene características muy interesantes: son biodegradables, biocompatibles, las materias primas no tienen que ser necesariamente derivados del petróleo, son fabricados a partir de procesos de biotecnología, son termoplásticos que se pueden moldear y hacer fibras y película en equipos convencionales de procesamiento.

Dado que ICI produce Biopol con diferentes composiciones de los homopolímeros es posible tener varios tipos de Biopol con diferentes propiedades. Ésto nos permite tener una amplia variedad de aplicaciones para el plástico que pueden ir desde empaques o películas para bolsas hasta aplicaciones en medicamentos de liberación controlada.

ICI emplea un proceso de producción en el cual la bacteria *Alcaligenes eutrophus* utiliza glucosa como sustrato y con la adición de ácido hidroxivalérico logran la obtención del polímero aleatorio poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxicaprolato).

Pero es precisamente la biodegradabilidad la característica más fascinante del Biopol, se ha reportado en la literatura como el Biopol puede ser completamente convertido a dióxido de carbono y agua bajo condiciones aeróbicas o en metano y agua en condiciones anaeróbicas, por la acción de bacterias y hongos.³⁷

Además basado en los resultados experimentales de esta tesis, de pruebas de degradación hidrolítica, degradación microbiológica y degradación con basura corriente, podemos observar el desempeño del plástico. En todos los experimentos observamos un grado de degradación del Biopol mucho mayor que los de otros plásticos comunes como el polietileno. Pero no solo eso, sino que la degradación del Biopol en condiciones ambientales comunes, como las que podría tener el anaquel de una tienda o una bodega, fue despreciable.

Ésto nos lleva a pensar que un empaque o bolsa de Biopol se comportaría bien en condiciones normales de uso y que una vez que se deseché se degradaría.

De los resultados experimentales en las pruebas de degradación podemos observar como en algunos casos el Biopol ha llegado a degradarse más de un 50% a los 90 días de las pruebas.

Es conveniente recordar en este punto que las dos primeras secciones experimentales, degradación hidrolítica y microbiológica, se hicieron bajo condiciones controladas; mientras que en la última sección, degradación en basura, se hizo un intento por simular un caso real donde influyen muchas variables en diferente medida. Otro punto importante de mencionar es que todos los experimentos se hicieron con películas de plástico de un espesor definido y hay que recordar que el espesor del plástico es una

³⁷ Ibidem.

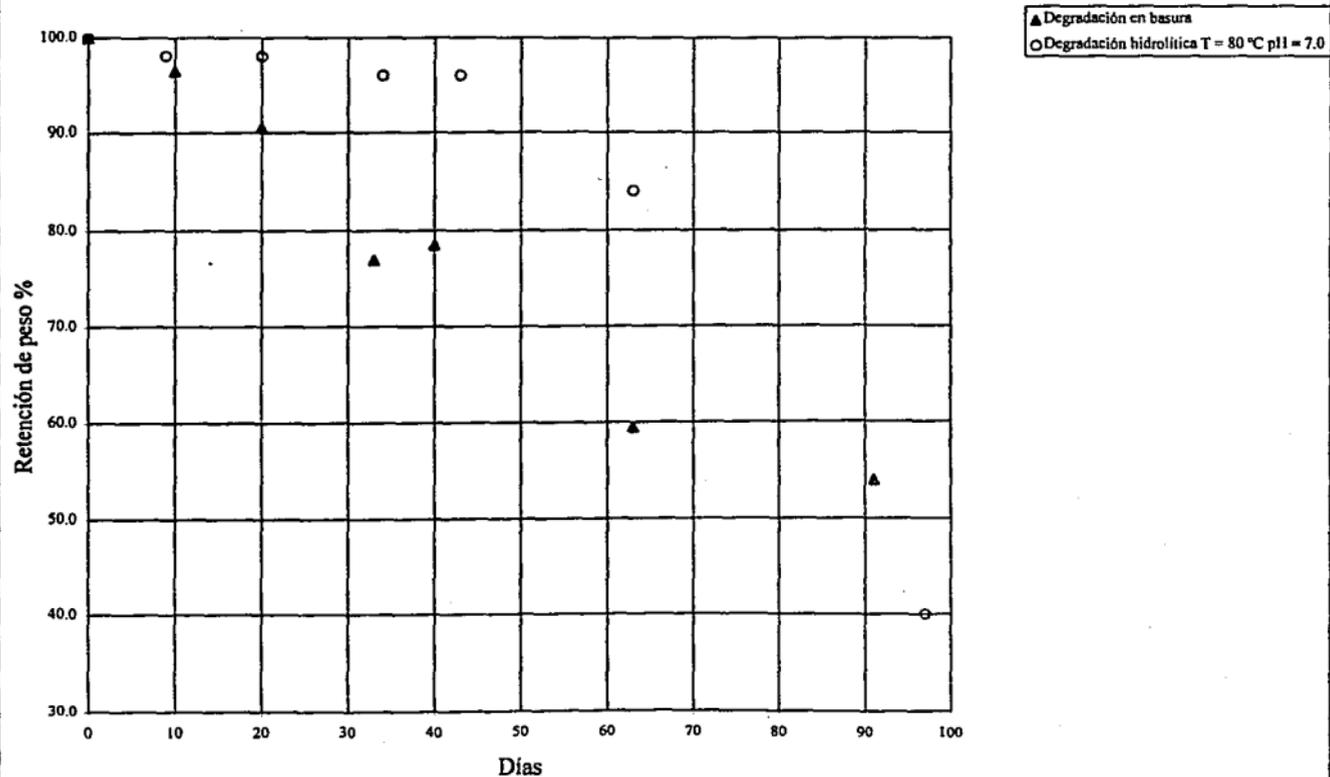
variable que influye en los procesos de degradación. Así el Biopol en la vida real, en un empaque por ejemplo se comportará de manera diferente a los resultados obtenidos en esta tesis. Pero esa diferencia será en tiempo y no en tendencia, ya que finalmente el empaque de Biopol se degradará.

Si analizamos los resultados experimentales, específicamente los relacionados con la degradación del Biopol, medido como disminución en el peso de las películas podemos darnos cuenta que solo se presentaron cambios en las películas de los experimentos de degradación hidrolítica y degradación en basura (gráfica 5.1.1.). Al estudiar la gráfica podemos observar como la disminución del peso de las películas es inicialmente más rápida en la degradación en basura que en la hidrolítica.

En los experimentos de degradación microbiológica no hay una disminución en el peso de las películas de plástico a pesar de que sí hubo disminución en el peso molecular promedio de las mismas. Este resultado lo podemos explicar debido a que en los experimentos de degradación microbiológica el peso molecular del Biopol se mantuvo relativamente alto a lo largo del experimento (nunca por abajo de 190,000 unidades). Este peso molecular relativamente alto hace que el Biopol mantenga todavía sus propiedades mecánicas y que siga siendo insoluble en el buffer en el que se encuentra y así no varíe el peso de las películas.

Ciertamente en los procesos de degradación influyen decenas de variables, hasta 32 de acuerdo a algunos expertos en Ingeniería Ambiental, pero yo creo que en el Biopol se ha controlado la más importante que es el haber hecho una estructura polimérica susceptible de ser atacada relativamente fácil por microorganismos o reacciones de hidrólisis que pueden hacer que el plástico vaya perdiendo propiedades mecánicas y degradándose.

Gráfica 5.1.1. Retención de peso vs tiempo



Definitivamente el resto de las variables como humedad, pH, espesor de la película, temperatura entre otros va a afectar la velocidad con la que el Biopol se va a degradar; el punto importante es que el Biopol si se degradará en términos de años y no de siglos o más como los demás polímeros.

Aún hay mucho que investigar acerca del Biopol y su procesamiento en empaques, los aditivos y pigmentos que se deben de utilizar para hacer un conjunto “amigable con la naturaleza”, es decir que ni los pigmento ni los aditivos vayan a representar un foco de contaminación peligrosa.

La utilización del Biopol como otra variante para combatir el problema de los desechos sólidos va a ser cada vez una opción más tangible a medida que los costos de producción del polímero bajen y por lo tanto también disminuya su precio. Es claro que la utilización del Biopol por sí solo no va a resolver todos los problemas ligados a los desechos sólidos, sin embargo en conjunto con otras estrategias como es el reciclado de plásticos pueden hacer un plan que haga del mundo un lugar mejor para vivir.

CAPITULO VI

BIBLIOGRAFÍA

CAPITULO VI.
BIBLIOGRAFÍA.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

1. Ballistreri, A., Montaudo, G., Garozzo, D., Giuffrida, M. 1991. Microstructure of bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) by fast atom bombardment mass spectrometry analysis of the partial pyrolysis products. *Macromolecules*. 24:1231-1236.
2. Ballistreri, A., Montaudo, G., Garozzo, D., Giuffrida, M. 1989. Sequencing bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) by Partial Methanolysis, High-Performance Liquid Chromatography Fractionation, and Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry Analysis. *Macromolecules*. 22:2107-2111.
3. Barak, P., Coquet, I., Halbach, T., Molina, J. 1991. Biodegradability of polyhydroxybutyrate(co-hydroxyvalerate) and starch-incorporated polyethylene plastic films in soils. *J. Environ. Qual.* 20:173-179.
4. Bloembergen, S., Holden, D., Bluhm, T. 1989. Stereoregularity in synthetic β -hydroxybutyrate and β -hydroxyvalerate homopolyesters. *Macromolecules*. 22:1656-1663.
5. Comeau, Y., Hall K. J., Oldham, W. K. 1988. Determination of poly- β -hydroxybutyrate and poly- β -hydroxyvalerate in activated sludge by Gas-Liquid Chromatography. *Applied and Environmental Microbiology*. 54:2325-2327.
6. Davies, M., Khan M. A., Short, R. D. 1990. XPS and SSIMS analysis of the surface chemical structure of poly(caprolactone) and poly(β -hydroxybutyrate- β -hydroxyvalerate) copolymers. *Biomaterials*. 11:228-234.
7. Doi, Y., Kanesawa, Y., Kunioka, M. 1990. Biodegradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 23:26-31.

8. Doi, Y., Tamaki, A., Kunioka, M., Soga, K. 1987. Biosynthesis of terpolyesters of 3-hydroxybutyrate, 3-hydroxyvalerate, and 5-hydroxyvalerate in alcaligenes eutrophus from 5-chloropentanoic and pentanoic acids. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 8:631-635.
9. Holmes, P. A. 1985. Applications of PHB, a microbially produced biodegradable thermoplastic. *Phys. Technol.* 16:32-36.
10. Inoue, Y., Kamiya, N., Yamamoto, Y. 1989. Microstructures of commercially available poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)s. *Macromolecules.* 22:3800-3802.
11. Ito, H., Marchessault, R. H., Manley, R. 1991. Uniaxial deformation of poly(β -hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) gel films. *Polymer Commun.* 32:164-167.
12. Kamiya, N., Sakurai, M., Inoue, Y. 1991. Isomorphic behavior of random copolymers: thermodynamic analysis of cocrystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules.* 24:3888-3892.
13. Kamiya, N., Sakurai, M., Inoue, Y., Doi, Y. 1991. Studies of cocrystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) by solid-state high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry. *Macromolecules.* 24:2178-2182.
14. Kamiya, N., Yamamoto, Y., Inoue, Y. 1989. Microstructure of bacterially synthesized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules.* 22:1676-1682.
15. Kanesawa, Y., Doi, Y. 1990. Hydrolytic degradation of microbial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fibers. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 11:679-682.
16. Kunioka, M., Doi, Y. 1990. Thermal degradation of microbial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules.* 23: 1933-1936.

17. Kunioka, M., Tamaki, A., Doi, Y. 1989. Crystalline and thermal properties of bacterial copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). *Macromolecules*. 22:694-697.
18. Marchessault, R. H., Nedea, M. E. 1989. Optical rotatory dispersion of poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate) for composition determination. *Polymer Commun.* 30:261-263.
19. Orts, W. J., Romansky, M., Guillet, J. E. 1992. Measurement of the crystallinity of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) copolymers by Inverse Gas Chromatography. *Macromolecules*. 25:949-953.
20. Scandola, M., Ceccorulli, G., Pizzoli, M., Gazzano, M. 1992. Study of the crystal face and crystallization rate of bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules*. 25:1405-1410.
21. Thayer, A. M. 1990. Degradable plastics generate controversy in solid waste issues. *Chem. & Engineering N.* 7-14.
22. Yoshie, N., Sakurai, M., Inoue, Y. 1992. Cocrystallization of isothermally crystallized poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Macromolecules*. 25:2046-2048.