

83  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

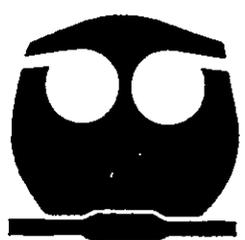
FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA**

**"POLIMEROS BIODEGRADABLES A BASE  
DE ALMIDON"**

**TRABAJO MONOGRAFICO DE  
ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
HUGO HERNANDEZ GALLEGOS**



MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

258537



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE PROF. FLORES RAMIREZ HELIO

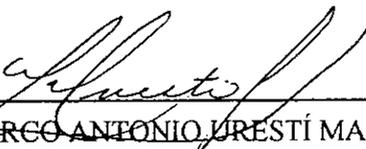
VOCAL PROF. GUZMAN DE LAS CASAS CARLOS

SECRETARIO PROF. URESTÍ MALDONADO MARCO ANTONIO

1er. SUPLENTE PROF. OLIVARES SANDOVAL JORGE ADRIÁN

2o SUPLENTE PROF. REVILLA VAZQUEZ RAÚL JAVIER

DICHO TEMA SE LLEVÓ A CABO EN LA FACULTAD DE QUÍMICA,  
CIUDAD UNIVERSITARIA, EDIFICIO E LAB. 213



---

M. EN C. ~~MARCO ANTONIO URESTÍ MALDONADO~~  
ASESOR DEL TEMA



---

HUGO HERNÁNDEZ GALLEGOS  
SUSTENTANTE

## CONTENIDO

### 1 Introducción

#### 1.1 Objetivo

#### 1.2 Metas

### 2 Generalidades de polímeros

#### 2.1 Antecedentes

##### 2.1.1 Problema mundial

##### 2.1.2 Problema nacional

#### 2.2 Polímeros

##### 2.2.1 Materias Primas

##### 2.2.2 Reacciones de síntesis

###### 2.2.2.1 Polimerización radicales libres

###### 2.2.2.2 Policondensación

###### 2.2.2.3 Poliadicción

##### 2.2.3 Tipos de polimerización

###### 2.2.3.1 Polimerización en masa

###### 2.2.3.2 Polimerización en solución

###### 2.2.3.3 Polimerización en suspensión

###### 2.2.3.4 Polimerización en emulsión

2.2.4 Propiedades

2.2.4.1 Mecánicas

2.2.4.2 Térmicas

2.2.4.3 Eléctricas

2.2.4.4 Químicas

2.2.4.5 Absorción de humedad

2.2.4.6 Permeabilidad

2.2.4.7 Fricción y desgaste

2.2.4.8 Forma de presentación

2.3 Almidón

2.3.1 Estructura y propiedades

2.3.2 Hidrólisis

2.3.3 Fórmula para los almidones

2.4 Desarrollo de tecnología

2.4.1 Polímeros a partir de mezclas de almidón

2.5 Funciones principales

2.6 Tecnología relevante en almidón

2.7 Manufactura del producto base

2.8 Tecnología de conversión

2.8.1 Precauciones del proceso – humedad

2.8.2 Precauciones del proceso – temperatura

- 2.8.3 Consideraciones reológicas
- 2.9 Propiedades físicas de los productos
  - 2.9.1 Métodos de prueba físicos
  - 2.9.3 Resultados de prueba
- 2.10 Pruebas de control de calidad en degradación
  - 2.10.1 Medición de la autoxidación
- 3 Procesos de biodegradación
  - 3.1 Extrusión de polímeros
  - 3.2 Inyección de compuestos plásticos
  - 3.3 Interacción microbial y enzimática con los polímeros
  - 3.4 Proceso de biodegradación
  - 3.5 Efecto de la biodegradación en la estructura polimérica
  - 3.6 Morfología
  - 3.7 Peso molecular
  - 3.8 Aspectos ecológicos de la degradación microbial
    - 3.8.1 Fundamentos ecológicos
    - 3.8.2 Biodegradación
- 4. Métodos de prueba
  - 4.1 Criterios usados en la evaluación de polímeros biodegradables
  - 4.2 Sistemas controlados para la evaluación de la biodegradabilidad
  - 4.3 Selección del ambiente
  - 4.4 Selección de la metodología mas apropiada

4.5 Descripción de los métodos de prueba

4.5.1 Pruebas rápidas para “posibles a biodegradarse”

4.5.2 Pruebas para “totalmente biodegradable”

4.5.3 Pruebas de simulación

4.6 Otros métodos para establecer la biodegradabilidad de los polímeros

4.6.1 Petri

4.6.2 Cámara ambiental

4.7 Métodos de prueba desarrollados para el futuro

5 Biodegradabilidad en polímeros

5.1 Polimetil metacrilato

5.2 Polietileno

5.3 Policloruro de Vinilo

5.4 Poliestireno

5.5 Polipropileno

5.6 Poliamidas

6 Conclusiones

Apéndice I

Referencias

## 1 INTRODUCCIÓN

Polímeros es una palabra de origen griego que significa poli = muchas y meros = partes, sin embargo, esta definición no es suficiente para describir de forma clara la gran variedad de materiales que así se denominan.

Técnicamente los polímeros son sustancias de origen orgánico formadas por largas cadenas macromoleculares, que contienen en su estructura carbono e hidrógeno principalmente. Se obtienen mediante reacciones químicas entre diferentes materias primas de origen sintético o natural. Es posible moldearlos mediante procesos de transformación aplicando calor y presión.

Como se sabe el poliestireno, el polietileno y el poli(cloruro de vinilo) se convirtieron en materias primas muy importantes durante la segunda guerra mundial, sobre todo en aplicaciones electrónicas, provocando la construcción de plantas químicas. Claro que ya se tenían en pequeñas cantidades, película de ésteres de celulosa, las cuales eran utilizadas como empaques. En ese momento era difícil imaginar que con el pasar del tiempo estos polímeros sintéticos se convertirían en artículos de uso diario y que su producción se incrementaría de manera muy alta, por lo que en la actualidad casi cualquier producto fabricado se compone de alguno de estos polímeros.

## 1. Introducción

---

La industria de los plásticos<sup>1</sup>, ha crecido rápidamente lo cual se debe a que día con día se requieren polímeros con mayor calidad y mejores características, por ejemplo cada vez se requieren polímeros más delgados, como es el caso de las botellas de refresco. Claro que el problema principal de todos estos polímeros es el saber que hacer con ellos después de su uso, ya que no es posible desaparecerlos tan repentinamente como han sido creados.

Esta problemática se presentó de manera general en el libro de Raquel Carson "*Silent Spring*", publicado en 1962 el cual rápidamente llegó a ser un "*best seller*". Este libro habla de insecticidas y no de plásticos inertes<sup>2</sup>, pero el problema que se presenta es similar a estos polímeros, los cuales deben ser depositados en algún sitio donde no causen daño, teniendo en consideración que el mundo como tal es un lugar finito. Aunque algunos ambientalistas opinan que los plásticos, en general, no son tóxicos y no causan daño alguno, si se preocupan con el que pasará después con la degradación de estos, si afectará o no al equilibrio ecológico.

En los años 60's, en el periodo de post guerra, se empezó a cambiar la idea de los materiales plásticos, la cual fue que eran materiales de menor calidad que los tradicionales, tales como la madera o los textiles naturales y se empezó a pensar en ellos como una nueva opción para la producción de productos. Esto fue explicado en la monografía de Staudinger "*Disposal of Plastics waste and litter*" publicada en 1970 por la Sociedad de la Industria Química -. Staudinger concluye que los polímeros sintéticos no son biodegradables, basado

---

<sup>1</sup> Se hablara de plásticos y polímeros indistintamente

<sup>2</sup> Considere inerte como aquel plástico que no es susceptible a ser degradado biológicamente

en los conceptos que se tenían sobre biodeterioración, creando así además la idea de que los polímeros no son susceptibles a la fotodegradación.

Posteriormente se trató de identificar microorganismos capaces de digerir polímeros sintéticos, con resultados negativos, poniéndose especial atención en la posibilidad de encontrar organismos mutantes para generar ésta habilidad. Así los microbiólogos y genecólogos indicaron este proceso como muy improbable de ocurrir, pero por el simple hecho de considerarse creó tal entusiasmo que Pedler y Davis escribieron un libro de ficción "*Mutant 59: the plastic eater*", publicado por Souvenir Press en 1971. Este trabajo generó la idea de diseñar polímeros biodegradables - esto es polímeros capaces de ser digeridos por microorganismos -, empezando así la nueva era de los plásticos.

Debido a que la recolección de los polímeros es cada vez mayor y los contenedores municipales (MSW<sup>3</sup>) de desechos sólidos son cada vez más insuficientes, se determinó la necesidad de realizar cambios en las tecnologías para la obtención de polímeros biodegradables.

Entre los primeros pasos se tiene a la obtención de polímeros fotodegradables es decir polímeros susceptibles a ser degradados por la luz solar, sin embargo este no fue un adelanto muy importante ya que todos los plásticos, en mayor o menor grado son susceptibles a ser degradados por la luz solar, aunque en algunos casos de manera muy lenta. Por otra parte tomaron acciones para reducir el peso de los polímeros usados en los

---

<sup>3</sup> Del nombre original en ingles: municipal solid waste

empaques, la obtención de películas más delgadas fue posible mediante un mejor control durante el proceso de extrusión, como en la producción de mezclas de polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), o de polietileno de alta densidad (HDPE).

La incineración es una buena opción para la eliminación de polímeros, siempre que se tengan los equipos necesarios, ya que requieren ciertas capacidades específicas como que resistan la corrosión provocada por el HCl resultado de la combustión del poli(cloruro de vinilo). Además de filtros y sistemas de lavado para limpiar los gases que van a parar a la atmósfera.

La composta es un proceso aeróbico, son sistemas enterrados bajo tierra a los cuales se les adiciona aire y se les realiza mezclado mecánico, este sistema fue desarrollado por granjeros y jardineros para la obtención de fertilizantes, a partir de desechos vegetales y animales. En tiempos recientes esto se ha ido mecanizando y ha sido aplicado por los MSW, usualmente mediante el uso de desfibradores mecánicos.

Una vez consideradas estas alternativas para poder degradar a los polímeros, se decidió que se tenían que modificar los plásticos existentes y hacerlos biodegradables, con lo cual se iba a contribuir a bajar el problema de los MSW en un 10 a un 20 % del costo total.

Los trabajos para la obtención de plásticos biodegradables se iniciaron en los Estados Unidos alrededor de los años 70's, en el laboratorio de USDA de Peoria Illinois,

estos trabajos se centraron en la adición de almidón a un polímero natural, por medio de adición química. Este tipo de trabajo se empezó a realizar en la década de los 70's, principalmente en dos laboratorios, uno de ellos fue el ya mencionado laboratorio USDA en Peoria, Illinois, y la Universidad de Brunel, en Gran Bretaña.

El plástico biodegradable desarrollado en Peoria, tenía como punto central la adición de almidón a un polímero no natural, por reacción química. Después de que se obtuvo cierto éxito el gobierno de los Estados Unidos patentó estos resultados, la adición del almidón al polímero, tuvo éxito en presencia de humedad. La Universidad de Brunel, donde se usaron polímeros a los cuales se adicionaron partículas de almidón como relleno de la matriz polimérica. Usando aditivos extras se obtuvieron resultados muy importantes, ya que el producto era indistinguible de polímeros semejantes y podían ser procesados en las mismas maquinas que los otros polímeros. La historia comercial de ambos polímeros -el de Peoria y Brunel- durante los siguientes años fue compleja, pero estos dos tipos de polímeros, cada uno con sus características, propiedades, obtuvieron un amplio mercado y dieron un gran avance para el desarrollo de nuevos polímeros biodegradables. Es importante mencionar que al introducir almidón dentro de las matrices poliméricas disminuyen la energía requerida para la producción de polímeros comunes usados para empaques.

En la actualidad el estudio y desarrollo de polímeros biodegradables ha traído como consecuencia una serie de actividades que no tienen que ver directamente con el objetivo inicial del desarrollo de estos polímeros que era el eliminar el desecho generado por estos. Ya que el estudio de los polímeros biodegradables ha llegado tan lejos como en las

---

## 1. Introducción

---

aplicaciones medicas, por ejemplo en los implantes, y la introducción de fármacos dentro del organismo. Polímeros, como la policaprolactona, el cual ha sido desarrollado para aplicaciones especializadas fue examinado biológicamente debido a su estructura, y se encontró que era biodegradable. Investigación microbiológica en metabolismos bacteriales, ha descubierto que de cierta manera hay bacterias que pueden “comer” a los polímeros y así desaparecerlos.

Por lo expuesto anteriormente se desarrollará un tema de real importancia ya que se expondrá información relevante a estos productos.

### 1.1 Objetivo.

- Se realizará una revisión bibliográfica acerca de los polímeros biodegradables en base a almidón y sus usos y aplicaciones, cubriendo los aspectos más relevantes acerca de estos materiales.
- Conocer los principales métodos para la degradación de los polímeros.
- Conocer los efectos de la biodegradación en las estructuras poliméricas.
- Conocer los mecanismos de degradación en polímeros específicos.

### 1.2 Metas

- Revisión bibliográfica
- Recuperación y análisis de información

## 2 GENERALIDADES DE POLIMEROS

### 2.1 Antecedentes

En la época actual resultara difícil imaginar que alguno de los sectores de la vida diaria, de la economía o de la técnica, pudiera prescindir de los plásticos. Sólo basta con observar alrededor y analizar cuántos objetos son de plástico para visualizar la importancia económica que estos materiales tienen.

Dicha importancia se refleja en los índices de crecimiento que, mantenidos a lo largo de algunos años desde principios de siglo, superan a casi todas las demás actividades industriales y grupos de materiales. En 1990 la producción mundial de plásticos alcanzó los 100 millones de toneladas y para el año 2000 llegará a 160 millones de toneladas.

El consumo de plásticos sólo se encuentra por debajo del consumo del hierro y acero, pero debe tomarse en cuenta que estos tienen una densidad entre seis y siete veces mayor a la de los plásticos. Por esta razón, el volumen producido de plásticos es mayor al del acero.

Debido a que el uso de estos materiales ha venido a facilitar y hacer más cómoda la vida de la humanidad, se producen en gran cantidad para satisfacer su demanda, ya están abarcando mercados como el del vidrio, papel y metales debido a sus buenas propiedades y su relación costo - beneficio. Sin embargo, en los últimos años se ha presentado un serio

## 2. Generalidades de Polímeros

---

problema debido a que el periodo de vida útil tan corto de los objetos fabricados con plásticos y su uso indiscriminado han provocado que una gran cantidad de estos materiales lleguen a parar a los basureros.[1]

En la tabla 2.1 se tiene un tiempo estimado de vida media de algunos materiales poliméricos.

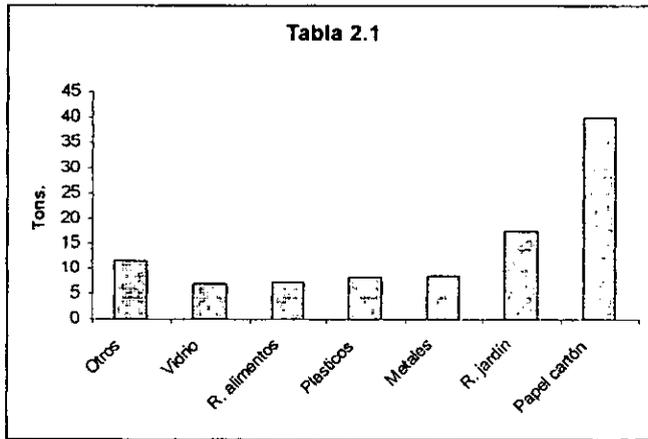
Tabla 2.1 Vida media de productos plásticos

Producto	Vida estimada en años
Empaque	<1
Novedades	<1
Película fotográfica	<1
Utensilios para alimentos	<1
Construcción	2
Calzado	2
Ropa	4
Utensilios caseros	5
Juguetes	5
Artículos deportivos	7
Artículos para automóvil	10
Discos	10
Equipaje	10
Muebles	10
Cables	15
Máquinas para negocios	15
Equipo eléctrico	15
Maquinaria	15

2.1.1 Problema mundial

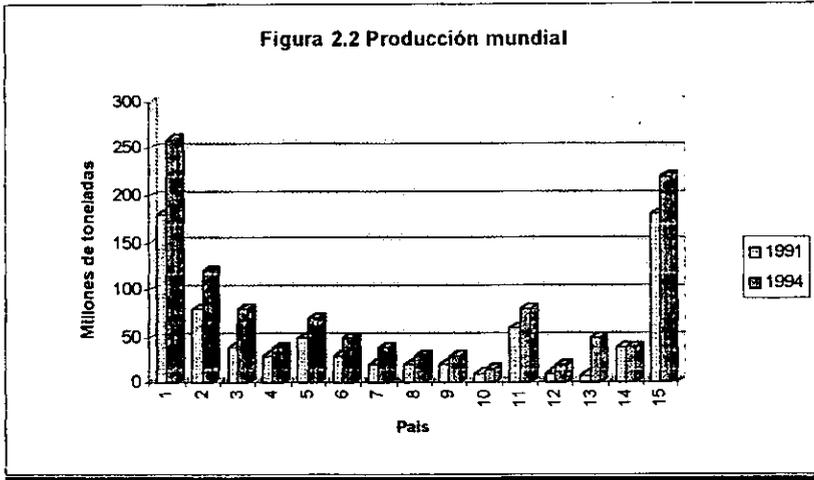
De acuerdo a informes recientes se tiene que en 1988 Estados Unidos generó 180 millones de toneladas de desecho, de lo cual un 8%, es decir, unos 14.4 millones de toneladas son polimeros de desecho.

Como se puede observar en la figura 2.1 se presenta información de los desechos de Estados Unidos en 1988 [2].



## 2. Generalidades de Polímeros

En la figura 2.2 se puede observar la producción mundial de desechos.



País	Clave	País	Clave	País	Clave
Estados Unidos	1	Reino Unido	6	Brasil	11
Japón	2	Francia	7	España	12
Alemania	3	Corea	8	Bélgica	13
Italia	4	Taiwan	9	México	14
China	5	Canadá	10	Otros	15

### 2.1.2 Problema Nacional

Durante 1994, México contaba con 90,500,000.00 habitantes aproximadamente, con los cuales se produjeron 80,746 toneladas de desechos al día. Aproximadamente cada habitante generó 0.892 kg., en promedio. Se ha estimado que de todos estos desechos el 47% son de tipo orgánico y el 34% de residuos de envases y embalajes y materiales que los forman.

De acuerdo a los datos del DDF, la población del D.F., se incrementa en un promedio de 3.2% anualmente y la generación de residuos per cápita aumenta en un 3% por año por lo que se estima que se producen una cantidad mayor a 12,000 toneladas por día, estimación realizada en conjunción de SEDESOL.

En 1986 se generaron 7,616 Ton/día de residuos en 15 municipios del Estado de México. En total, para el año 1992 se generaron 20,000 toneladas de residuos diariamente en los 17 municipios del Estado de México y D.F..

Los residuos surgen como un problema que se puede ver como contaminación ambiental, como imagen sucia y descuidada, o bien, como un enorme potencial económico, que es aprovechado en una mínima parte.

## 2. Generalidades de Polímeros

De los desechos generados de todo el D.F. y zona conurbada se tiene que el 5% son desechos poliméricos, lo que nos da que se tienen 211,627 Ton/año de productos plásticos inutilizables.

La producción de ciertos materiales plásticos en el país es menor al consumo de los mismos, por lo que se tienen que importar, en las figuras 2.3, 2.4, 2.6, 2.7, se muestran estas diferencias en los principales polímeros, excepto en el caso del PVC en el cual se tienen excedentes en la producción y por lo tanto se exporta figura 2.5.

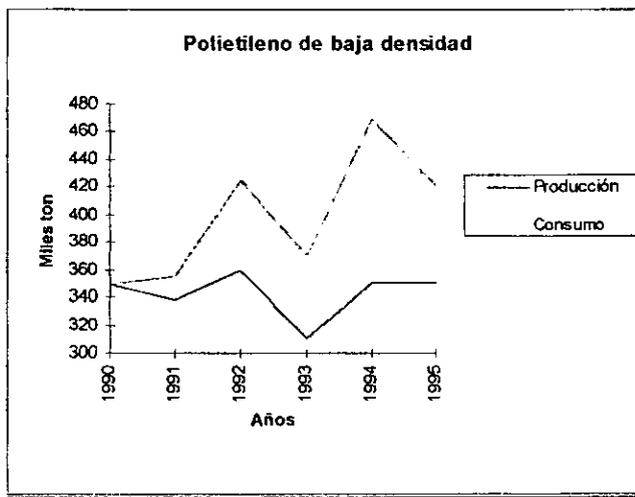


Figura 2.3

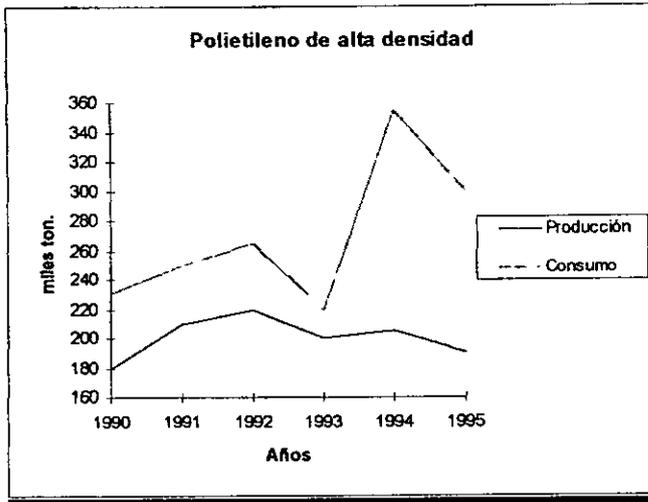


Figura 2.4

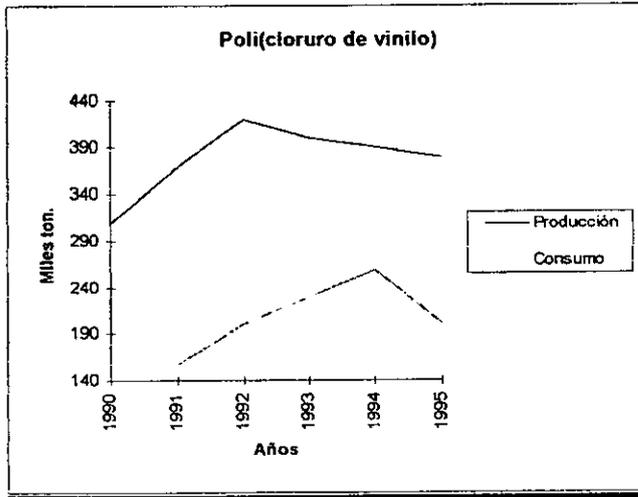


Figura 2.5

## 2. Generalidades de Polimeros

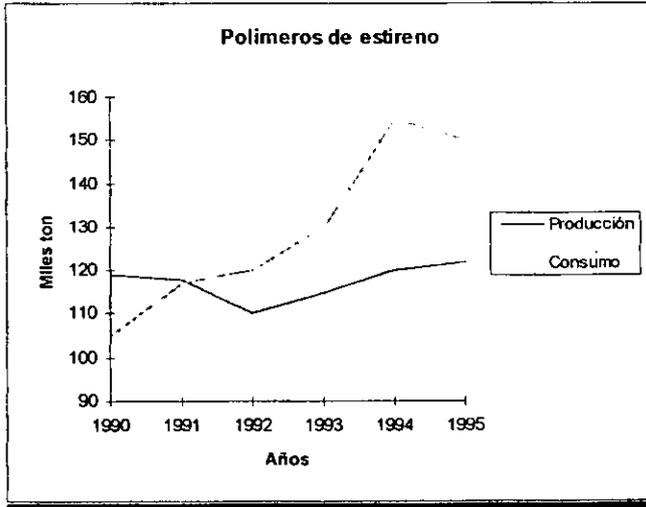


Figura 2.6

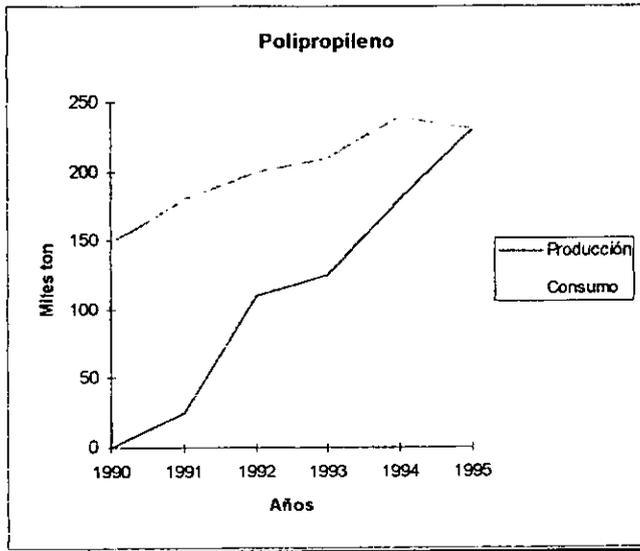


Figura 2.7

### 2.2 Polímeros

La denominación de los polímeros se basa en los monómeros que se utilizaron en su fabricación, es decir, en sus materias primas[3].

En los homopolímeros termoplásticos se antepone el prefijo “poli” por ejemplo:

Monómero Inicial — Metil Metacrilato

Nombre de Polímero — Polimetil Metacrilato

Como se puede observar, los nombres químicos de los polímeros con frecuencia son muy largos y difíciles de utilizar. Para aligerar este problema se introdujeron las “siglas” o acrónimos. Para el ejemplo citado, su acrónimo es:

Nombre del Polímero — Polimetil Metacrilato

Acrónimo — PMMA

La mayor parte de estos acrónimos han sido normalizados. Sin embargo, algunos han sido inventados por los fabricantes o surgieron de la misma actividad práctica.

## 2. Generalidades de Polímeros

Tabla 2.2 Acrónimos para polímeros

ACRONIMO	POLIMERO
ABS	ACRILONITRILO - BUTADIENO - ESTIRENO
CA	ACETATO DE CELULOSA
EP	EPOXICA
EPS	POLIESTIRENO EXPANSIBLE
EVA	ETIL VINIL ACETATO
HDPE	POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD
LDPE	POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD
MF	MELAMINA FORMALDEHIDO
PA	POLIAMIDA
PB	POLIBUTADIENO
PBT	POLIBUTILEN TEREFTALATO
PC	POLICARBONATO
PEI	POLIESTERIMIDA
PES	POLIESTERSULFONA
PET	POLIETILEN - TEREFTALATO
PF	FENOL - FORMALDEHIDO
PMMA	POLIMETIL METACRILATO
POM	POLOXIDO DE METILENO
PP	POLIPROPILENO
PPS	POLIFENILEN SULFONA
PS	POLIESTIRENO
PTFE	POLITETRAFLUOROETILENO
PVC	CLORURO DE POLIVINILO

### 2.2.1 Materias primas

La materia prima más importante para la fabricación de plásticos es el petróleo, ya que de él se derivan los productos que originan diferentes tipos de plásticos. Es importante mencionar que también otras materias primas para la fabricación de plásticos son algunas sustancias naturales como la madera y el algodón de donde se obtiene la celulosa, así como otros plásticos se obtienen del carbón y el gas natural. Todas las materias primas mencionadas tienen en común el hecho de contener Carbono (C) e Hidrógeno (H). También pueden estar presentes el Oxígeno (O), Nitrógeno (N), Azufre (S) o el Cloro (Cl),

En general, se considera al etileno, propileno y butadieno como materias primas básicas para la fabricación de una extensa variedad de monómeros, que son la base de todos los plásticos.

### 2.2.2 Reacciones de síntesis

Como se ha mencionado, los polímeros son el resultado de la modificación de productos naturales o bien de reacciones de síntesis partiendo de las materias primas más elementales.

Son reacciones químicas llevadas a cabo con un iniciador, calor o luz, en las cuales dos o más moléculas relativamente sencillas (monómeros) se combinan para producir moléculas muy grandes. A esta reacción se le llama Polimerización.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

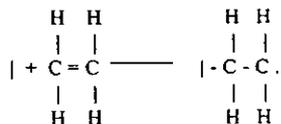
Los plásticos se obtienen generalmente por vías sintéticas, las principales son tres:

- ⊖ Radicales libres
- ⊖ Policondensación
- ⊖ Poliadicción

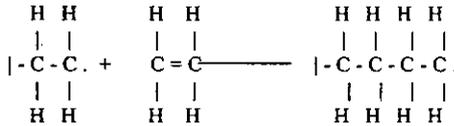
### 2.2.2.1 Polimerización radicales libres

En este tipo de reacciones el doble enlace entre los dos átomos de carbono juega un papel decisivo, ya que el proceso consiste en el acoplamiento de monómeros, mediante la apertura de sus dobles enlaces y la consiguiente unión de eslabones individuales para formar cadenas, sin que el proceso desprenda ningún producto secundario.

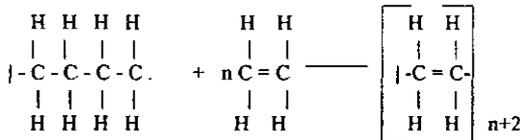
A continuación, se muestra cómo se desarrolla la polimerización por radicales libres, para el caso del Polietileno.



APERTURA DEL DOBLE ENLACE



FORMACIÓN DE LA CADENA



UNIDAD DE REPETICION

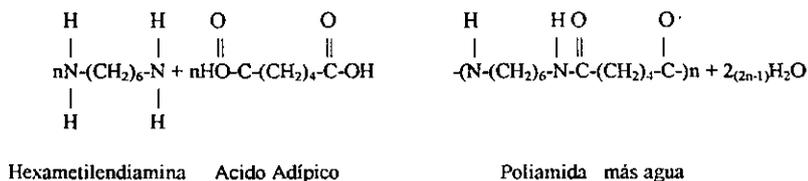
2.2.2.2 Policondensación

Durante las reacciones de policondensación se pierden moléculas de bajo peso molecular. Este tipo de pérdida se conoce en química como condensación, de donde se deriva el nombre de este proceso.

Para que se lleve a cabo la reacción de policondensación es necesaria la participación de moléculas que posean dos grupos funcionales.

## 2. Generalidades de Polímeros

La formación del enlace entre dos moléculas tiene lugar sólo cuando existen dos grupos funcionales distintos, que reaccionan perdiendo partes de sí mismos, y se “condensan” en forma de agua, u otra molécula de bajo peso molecular.



### 2.2.2.3 Poliadicción

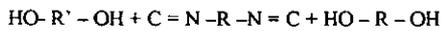
La reacción de poliadicción transcurre de manera análoga a la policondensación.

Para la formación de un enlace por adición, los monómeros iniciales tienen que ser por lo menos bifuncionales.

La poliadicción tiene algunas ventajas sobre la polimerización por radicales libres y por policondensación, tales como:

- ⊖ Rapidez
- ⊖ Buena eficiencia
- ⊖ Ausencia de subproductos

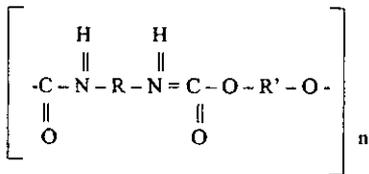
A continuación se muestra un ejemplo de una reacción de poliadicción para la obtención del poliuretano.



GLICOL

DIISOCIANATO

GLICOL



POLIURETANO LINEAL

### 2.2.3 Tipos de polimerización

Existen 4 métodos para la fabricación de polímeros:

- ⊖ Polimerización en Masa
- ⊖ Polimerización en Solución
- ⊖ Polimerización en Suspensión
- ⊖ Polimerización en Emulsión

### 2.2.3.1 Polimerización en Masa

En este método se hace reaccionar el monómero puro con aditivos en un reactor. El calor de reacción hace generalmente que el polímero se mantenga en estado líquido fundido, normalmente a muy altas temperaturas, por lo que se hace necesario refrigerar.

Este tipo de polimerización exige una gran vigilancia en el control de temperatura y de la viscosidad, este tipo de polimerización se recomienda cuando se requieran polímeros especiales de alta pureza y calidad.

### 2.2.3.2 Polimerización en Solución

En este caso el monómero se diluye en un solvente con el catalizador. Debido a que la recuperación del solvente es limitada, el procedimiento resulta caro y únicamente se recomienda cuando no se desean materias sólidas, sino sólo disoluciones. En este proceso la temperatura puede elevarse mucho por lo que es necesario un reactor con agitación.

Cuando se ha llevado a cabo la reacción puede ocurrir que el producto de la polimerización se precipite formando un polvo fino que puede ser aislado cuando se evapora el solvente.

### 2.2.3.3 Polimerización en Suspensión

Con este método se obtiene un producto de alta calidad. Aquí se mezclan el monómero y el iniciador dispersándose en agua mediante la suspensión durante la reacción.

De este modo también se controla la temperatura y el producto obtenido tiene la apariencia de pequeñas perlas.

### 2.2.3.4 Polimerización en Emulsión

En este caso, el monómero finamente dividido se emulsiona en agua o en otro líquido dispersante. Cuando se opera una gran cantidad de agua, a la que se ha adicionado el monómero junto con un aditivo emulsionante, puede controlarse muy bien la temperatura.

El desarrollo de la reacción es mucho más rápido que en los demás tipos de polimerización y se pueden obtener polímeros de mayor peso molecular, el producto aquí obtenido es un látex.

Para comprender mejor estos conceptos, se incluyen a continuación algunas definiciones:

- **Dispersión.**- Distribución de materias líquidas o sólidas. Sistema de dos o más sustancias, en el que una de ellas se encuentra dentro de la otra en un estado de división menos fino.

- ⊖ Emulsión.- Sistema disperso (líquido – líquido) en el que una sustancia está distribuida en la otra en forma de pequeñas gotas.
- ⊖ Suspensión.- Sistema disperso (sólido – líquido), en el que la parte dispersa consta de pequeñas partículas sólidas.

### 2.2.4 Propiedades

La estructura interna de los plásticos determina sus propiedades fundamentales. Por ejemplo, los plásticos son malos conductores del calor y de la electricidad, es decir, son aislantes y esto se debe a que sus enlaces son por pares de electrones ya que no disponen de ningún electrón libre.

Tienen densidades más bajas debido a que su estructura es “más suelta”, y una serie de características que se analizarán a continuación.

#### 2.2.4.1 Mecánicas

Al comparar la estructura de un metal y de un polímero, podemos observar que el metal presenta una estructura más compacta y que las fuerzas de unión son distintas a las existentes en los polímeros.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

Esta diferencia se debe a que los polímeros tienen una estructura molecular y los metales una estructura atómica. Por esta razón, los polímeros presentan una resistencia mecánica relativamente menor, dependencia de la temperatura principalmente los termoplásticos, gran sensibilidad al impacto aunque en este punto existen grandes diferencias desde los quebradizos como el Poliestireno hasta un resistente Policarbonato.

Los termofijos, debido a sus reticulaciones, carecen de deslizamiento interior ya eso deben ser básicamente más quebradizos que los termoplásticos.

Por su parte algunos termoplásticos como el Polipropileno, el Nylon, el Polietileno y los Poliésteres lineales, pueden someterse a estirado, con lo cual las moléculas se orientan en la dirección del estirado.

La fuerza del enlace de valencias se deja notar en este fenómeno, lo cual se manifiesta en una extraordinaria resistencia.

El comportamiento de deformación y recuperación interna de los plásticos le confiere una gran propiedad llamada memoria.

Por otra parte, el comportamiento mecánico de los plásticos reforzados, varía en función de la cantidad, tipos de cargas y materiales que contienen.

### 2.2.4.2 Térmicas

Como otras propiedades, el comportamiento térmico de los polímeros también es función de su estructura; los polímeros termofijos son quebradizos a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, no reblandecen y no funden; un poco por debajo de su temperatura de descomposición  $T_z$  se observa una pérdida de rigidez.

Los termoplásticos se vuelven quebradizos a bajas temperaturas que son específicas para cada uno de ellos. Si las temperaturas aumentan, se produce un descenso constante del módulo de elasticidad, es decir, disminuye la rigidez.

Al aplicar calor continuo a los termoplásticos amorfos, sufren un reblandecimiento, es decir, la transición a un estado termoelástico. En esta zona, con pequeñas fuerzas se provocan grandes deformaciones; si se sigue calentando se incrementa la movilidad térmica de las moléculas provocando que las cadenas puedan deslizarse unas frente a otras. Esta zona limita con la temperatura de descomposición.

Los termoplásticos semicristalinos poseen fragmentos amorfos (flexibles) en el intervalo de temperaturas de uso así como cristalinos (rígidos).

Al aumentar la temperatura es posible moldearlos cuando los fragmentos cristalinos alcanzan el intervalo de la temperatura de fusión. Inmediatamente sigue el estado

## 2. Generalidades de Polímeros

---

termoplástico y al seguir aumentando la temperatura, este estado se caracteriza por la transparencia que adopta el plástico antes opaco.

Por su misma estructura, sufren una dilatación volumétrica relativamente grande con el aumento de temperatura. En los polímeros reforzados esta dilatación es menor, y está en función del tipo y cantidad de material de refuerzo.

Como ya se mencionó, los electrones de los plásticos carecen de movilidad, por ello, son materiales con conductividad térmica baja, siendo aislantes térmicos.

### 2.2.4.3 Eléctricas

Ya que los plásticos no disponen de electrones libres móviles, tienen un buen comportamiento como aislantes, es frecuente utilizarlos en la industria eléctrica y electrónica, por ejemplo, para carcazas, aislantes; enchufes, recubrimiento de cable y alambre, entre otros. Por todo esto, son importantes las siguientes propiedades eléctricas:

- ⊖ Resistencia Superficial
- ⊖ Resistencia Transversal
- ⊖ Propiedades Dieléctricas
- ⊖ Resistencia Volumétrica
- ⊖ Resistencia al Arco

### 2.2.4.4 Químicas

En términos generales, por ser los plásticos materiales inertes (no reactivos) frente a la mayoría de las sustancias líquidas, sólidas y gaseosas comunes, muestran mejores propiedades químicas que los materiales tradicionales como papel, madera, cartón y metales, siendo superados únicamente por el vidrio.

Sin embargo, los polímeros continúan mostrando crecimientos en aplicaciones que requieren contacto con diversos tipos de solventes y materiales corrosivos, aún en los que anteriormente se utilizaba el vidrio, donde lo más importante es seleccionar el tipo de plástico ideal, tomando en cuenta las condiciones de presión, temperatura, humedad, intemperismo y otras que puedan acelerar algún proceso de disolución o degradación.

### 2.2.4.5 Absorción de humedad

Esta propiedad es distinta para las diferentes tipos de polímeros, consiste en la absorción de humedad presente en el aire o por la inmersión en agua, siendo dependiente del grado de polaridad de cada plástico. Por ejemplo, los polímeros no polares como el PE, PP, PS, PTFE, absorben muy poca agua; en cambio, los polímeros polares como los Poliamidas o los Poliésteres termoplásticos, absorben gran cantidad de ella; en el caso de los dos últimos se requiere de secado antes de procesarlos y de un “acondicionamiento” en las piezas recién inyectadas para que alcancen un grado de humedad determinado.

En estos materiales el porcentaje de humedad afecta las propiedades finales de las piezas fabricadas.

### 2.2.4.6 Permeabilidad

La permeabilidad es una propiedad que tiene gran importancia en la utilización de los polímeros del sector envase, por ejemplo, en láminas, películas y botellas,

La permeabilidad frente a gases y vapor de agua es un criterio esencial para la selección del tipo de material, según el producto a envasar: alimentos, frutas frescas, bebidas carbonatadas, embutidos y otros. Además del tipo de plástico, la permeabilidad también depende del grosor y de la temperatura.

En la mayoría de los casos, se requiere que los materiales plásticos eviten el paso de determinados gases como el  $\text{CO}_2$ , el  $\text{NO}_2$ , el vapor de agua y otros, pero también se encuentran casos en que es importante que se permita el paso de sustancias como el  $\text{O}_2$  en el caso de legumbres y carnes frías, que requieren “respirar” para conservar una buena apariencia.

### 2.2.4.7 Fricción y desgaste

El comportamiento de los polímeros ante la fricción es muy complejo, se caracteriza por la interacción de los materiales involucrados en el fenómeno, la estructura superficial, el lubricante, la carga específica y la velocidad de desplazamiento. Una aplicación típica son los rodamientos, los más importantes están formados por el par polímero – acero.

Un fenómeno a considerar en este caso es el desprendimiento de calor a través del elemento metálico. Por esa razón tienen sentido los datos de coeficientes de fricción referidos a pares de materiales específicos.

### 2.2.4.8 Forma de presentación

Existe una gran variedad de procedimiento de transformación de polímeros, cada uno de los cuales es resultado de la adaptación a las necesidades concretas de cada material y de las piezas que se desean obtener. Los polímeros termoplásticos se presentan en diversas formas:

- ⊖ Polvos (1 – 100  $\mu\text{m}$ )
- ⊖ Pastas
- ⊖ Hoguelas (3 mm aproximadamente)
  - Cubos

- Lentejas
- Cilindros
- ⊖ Aglomerados
- ⊖ Granulados

Ciertos procesos requieren formas específicas de la materia prima y en algunos casos, el manejo, almacenamiento y sistemas de alimentación y dosificación son las que determinan la elección.

Generalmente los polímeros utilizados como materia prima se envasan en sacos de 25 Kg o en tambores de 100 Kg a veces se encuentran presentaciones en cajas de cartón y contenedores de hasta 500 Kg Son transportadas a granel en carros tanque con cargas de 15 toneladas o en carros de ferrocarril desde 40 a 80 toneladas. El abastecimiento de materia prima a granel normalmente se almacena en silo de 7 m de diámetro y 20 m de altura y es transportada a los equipos de transformación mediante sistemas neumáticos.

Las resinas termofijas en forma de polvos se abastecen comúnmente en sacos, las pastas y resinas líquidas en tambores y carros tanque.

Los elastómeros se venden en forma de bloques para formular compuestos. Algunos son pastas y otros se presentan en forma de escamas.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

Los polímeros se comenzaron a utilizar por su gran capacidad para evitar la degradación por medio de microorganismos, esto comparado con las macromoléculas naturales como la celulosa y las proteínas, lo que trajo como consecuencia que se iniciaran estudios sobre la degradación de los polímeros para poder prevenir o retardar el ataque que los hongos, bacterias, insectos, etc. tratando de evitar su deterioro.

El desarrollo de la industria del polímero ha contribuido en cambios y avances de diversos sectores importantes como: automotriz, industrial, comunicaciones, alimentos, farmacéutico y agrícola, debido al reemplazo de materiales tradicionales como: madera, papel, vidrio y metal. Estos cambios, en consecuencia, han modificado los hábitos de consumo de la población, propiciando el uso de una gran cantidad de materiales poliméricos, que posteriormente se convierten en desechos que ocasionan un problema de contaminación.

En los últimos años, a escala mundial se ha generalizado el cuidado del medio ambiente y de recursos naturales. Los polímeros se enfrentan a uno de los retos más importantes desde su introducción en el mercado, ya que sus ventajas como la resistencia a la degradación y su economía con respecto a otros materiales están siendo cuestionados por su impacto ambiental.

Algunos países han creado medidas legislativas como el reciclaje y la reglamentación en el uso de los materiales para degradación.

La degradación de los polímeros se inicia por reacciones que rompen las cadenas moleculares, los tipos de degradación de los polímeros son:

- ☉ Térmica
- ☉ Mecánica
- ☉ Fotoquímica
- ☉ Por radiación química
- ☉ Biológica
- ☉ Química

### a ) Degradación Térmica

Se presenta cuando el polímero es expuesto a elevadas temperaturas, originando cambios químicos en la estructura del material. Las impurezas o aditivos que contiene el polímero reaccionan con la matriz del polímero en presencia de calor.

### b) Degradación Mecánica

Se lleva a cabo por los efectos macroscópicos que producen los esfuerzos de cizalla; éstos generan calor de fricción, iniciando el rompimiento de cadenas. La degradación mecánica se lleva a cabo con la velocidad del husillo.

### c) Degradación Fotoquímica

La irradiación de luz ultravioleta o visible al polímero, origina cambios físicos y químicos, ya que se inician reacciones fotoquímicas. Para que se lleve a cabo la fotodegradación es importante la absorción de los rayos UV por los cromóforos; en los rayos UV se inicia con longitudes de onda de 400nm.

### d) Degradación Biológica

Se basa en el ataque de microorganismos al polímero que se lleva a cabo por un proceso químico, donde el carbono del polímero sirve como alimento a los microorganismos. Existe una gran variedad de enzimas que son capaces de reaccionar con materiales sintéticos y naturales, sin embargo, los materiales poliméricos de mayor uso son prácticamente inertes al ataque de microorganismos, con excepción del PVC flexible, por lo que es necesario la adición de aditivos para promover la degradación, aditivos como el almidón.

### c) Degradación Química

Se refiere estrictamente a los cambios que se producen cuando el polímero tiene contacto con ácidos, bases, solventes y gases reactivos.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

En la industria de la transformación de polímeros, las dos formas de degradación que se generan durante el proceso, son la térmica y la mecánica.

Para aumentar la degradación de los polímeros se ha empezado a usar partículas de almidón en la estructura polimérica obteniéndose un gran aumento en la degradación.

### 2.3 Almidón

El almidón es un polisacárido, sirve como alimento de plantas y es la mayor fuente de energía para aquellos organismos que no realizan fotosíntesis, uno de los almidones más abundantes son el de maíz y el de papa, esto debido a que son una fuente renovable. En Estados Unidos cada año hay un superávit de 4000 millones de costales de maíz lo cual promueve que el maíz sea utilizado en otras áreas.

El almidón es un compuesto biodegradable a través de microorganismos y por enzimas, actualmente en la industria de los polímeros se ha incorporado al almidón dentro de las formulaciones poliméricas en vez de utilizar productos no renovables derivados del petróleo, por lo que se han realizado esfuerzos en desarrollar y comercializar materiales que contengan almidón.

Actualmente, hay varios métodos para incorporar al almidón al polímero, principalmente, se ha usado a la extrusión y a la inyección para mezclar químicamente al almidón con una gran variedad de polímeros para así producir productos termoplásticos. La combinación del almidón con los polímeros para ser aplicados en ciertos procesos no es tan

---

## 2. Generalidades de Polímeros

---

simple, ya que se requiere considerar a las propiedades físicas y mecánicas del producto almidón/polímero.

Se ha tenido éxito en el desarrollo y comercialización de los productos almidón/polímero con lo que se ha podido predecir el desarrollo del material en cierto ambiente y así poder medir y controlar el proceso de biodegradación.

### 2.3.1 Estructura y propiedades

El almidón consiste básicamente de 2 biopolímeros, la amilosa (soluble en agua caliente) y la amilopectina (insoluble en agua), la amilosa es una molécula lineal la cual representa un 30% del almidón de maíz, dicha amilosa tiene un peso molecular promedio de 200,000 a 700,000, la amilopectina tiene un peso molecular entre 100 a 200 millones.

De acuerdo a estudios estructurales el almidón demuestra tener 2 distintas morfologías dominantes; una cristalina, compuesta principalmente por amilopectina y la otra amorfa compuesta por amilosa.

El almidón es básicamente hidrofílico esto debido a sus 3 grupos Hidroxi en cada unidad monomérica, generalmente el almidón forma estructuras helicoidales en donde la mayoría de los grupos hidroxilo son dirigidos hacia adentro y los grupos hidrocarbonados son dirigidos hacia dentro de la hélice por lo que el interior de la hélice es hidrofóbico.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

El almidón tiende a absorber la humedad del medio ambiente debido a sus grupos hidroxilo, la cantidad de humedad en el almidón depende de la fuente del almidón (maíz, papa, arroz, etc.), de la presión de vapor del agua y de la humedad relativa (%RH) del medio ambiente. El almidón es un compuesto estable pero al realizarle tratamientos térmicos (pirólisis) se causan cambios irreversibles a su estructura física y en las propiedades químicas.

Si se calienta al almidón a 150°C o más éste se transformará en productos muy solubles en agua los cuales se conocen como Dextrinas.

El almidón es un polvo blanco, el cual en contacto con el agua absorbe tanta que los granos se llegan a inflar y calentando el agua estos granos se rompen irreversiblemente, este proceso es llamado gelatinización o fusión del almidón. La temperatura de fusión ( $T_m$ ) depende de la fuente del almidón y de la cantidad de humedad en el almidón.

Shigren ha estudiado el efecto de la humedad (11 a 50%) en el punto de gelatinización y él reporta que si la humedad es alta la  $T_m$  tiende a 65°C y que si la humedad es baja la  $T_m$  tiende a 180°C.

La gelatinización se puede realizar al aumentar la presión y al bajar la humedad a 10% sin cambio de temperatura.

## 2. Generalidades de Polímeros

---

Si se adicionan cadenas  $\alpha$ -1,4 y  $\alpha$ -1,6 de glucosa en el almidón, los grupos hidroxilo de los carbonos 1 y 2 ofrecen la oportunidad a modificarse químicamente incorporando nuevas y útiles propiedades, como son la posibilidad de producir reacciones de sustitución para formar ésteres de almidón o éteres de almidón, así como la posibilidad de producir reacciones de oxidación en los grupos hidroxilo.

El almidón puede sufrir entrecruzamiento por compuestos que contengan varios grupos funcionales como el formaldehído y los pirofosfatos.

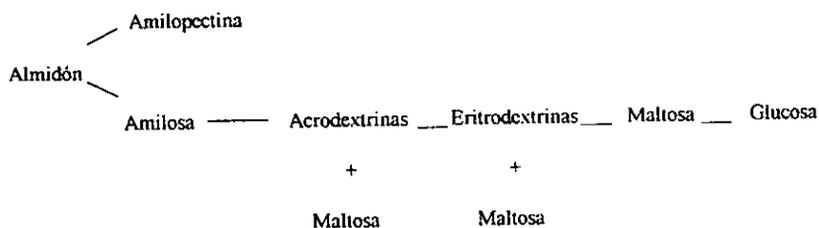
La amilosa es producida por una gran variedad de entidades incluyendo a las plantas, algas, bacterias y hongos, a los microbios amilolíticos es raro encontrarlos libres en el medio ambiente por lo que se tienen que aislar de diferentes fuentes como aceites, agua estancada, agua de mar. Con pocas excepciones las amilosas tienen un peso molecular de 50000 y son producidas principalmente por células localizadas en espacios periplasmáticos o en tejidos específicos. Las enzimas que degradan al almidón difieren en el tipo de ataque al almidón con lo que producen productos diferentes.

### 2.3.2 Hidrólisis

El almidón previamente diluido en agua caliente, por la acción de la amilasa se transforma en maltosa; en la primera fase de esta transformación tiene lugar una depolimerización y después una hidrólisis de las moléculas elementales.

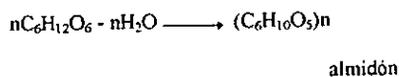
Ciertas bacterias provocan una dislocación en la molécula de los almidones produciendo cuerpos de peso molecular variable, cristalizables que se conocen con el nombre de dextrinas cristalizables o poliamilosas de composición  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

Por lo que la hidrólisis del almidón se puede resumir en:



### 2.3.3 Fórmula para los almidones

1 Considerarlos como productos de la condensación de "n" moléculas de Hexosa con pérdida de "n" moléculas de agua.





### 2.4 Desarrollo de la tecnología

De acuerdo a las regulaciones actuales los polímeros utilizados en diferentes aplicaciones como pueden ser: empaques, horticultura, o médicas, dictan que no deben de causar ningún tipo de riesgo a la calidad del ambiente ni a la vida humana[4].

Las pruebas que se realizan a los productos químicos para conocer su capacidad de biodegradabilidad han sido estudiadas por mas de 30 años y estos resultados se tienen en hojas específicas para poder identificar a las sustancias químicas y para poder registrar nuevas sustancia químicas. Las metodologías iniciales fueron diseñadas para productos químicos relativamente solubles en agua como los surfactantes donde el grado de biodegradabilidad es muy alto.

Hay polímeros usados en aplicaciones específicas como la de dar soporte al cuerpo humano a los que se les pueden establecer fácilmente sus propiedades de biodegradativas.

Biodegradación es un proceso natural por el cual compuestos químicos orgánicos en el medio ambiente son transformados en sus componentes básicos, mineralizados y redistribuidos a través de ciclos elementales como los ciclos del carbón, nitrógeno y azufre. La biodegradación solo puede ocurrir en la biosfera en presencia de microorganismos, donde estos últimos juegan el factor más importante [5].

## 2. Generalidades de Polímeros

---

Se tienen las siguientes definiciones para aclarar estos puntos:

Biodegradación es promovida por enzimas y puede ser aeróbico o anaerobio.

Fotodegradación es promovida por irradiación

Erosión ambiental es promovida por los elementos del medio ambiente

Degradación química es promovida por reacciones químicas a través de aditivos en los polímeros.

### 2.4.1 Polímeros a partir de mezclas con almidón

Como se mencionó anteriormente en los laboratorios de la Universidad Brunel en Gran Bretaña se buscaba un método económico para poder dar al polietileno de baja densidad (LDPE) una textura semejante a la del papel. La compañía que patrocinaba estos estudios tenía una excelente reputación por sus papeles decorativos, y decidió cambiar al uso de plástico para la manufactura de sus papeles por lo que se puede decir que se tuvo éxito en el proyecto.

Debido que en la universidad se contaba con el equipo necesario, fue relativamente sencillo examinar la viabilidad de usar almidón en los polímeros. Un análisis diferencial térmico (DTA), tal como se ve en la figura 2.8, se muestra que todos los tipos de almidones

## 2. Generalidades de Polímeros

comunes muestran una cierta estabilidad térmica de los 100°C a los 250°C seguido de un abrupto cambio endotérmico alrededor de los 265°C a los 300°C, donde X es °C y Y es tiempo.

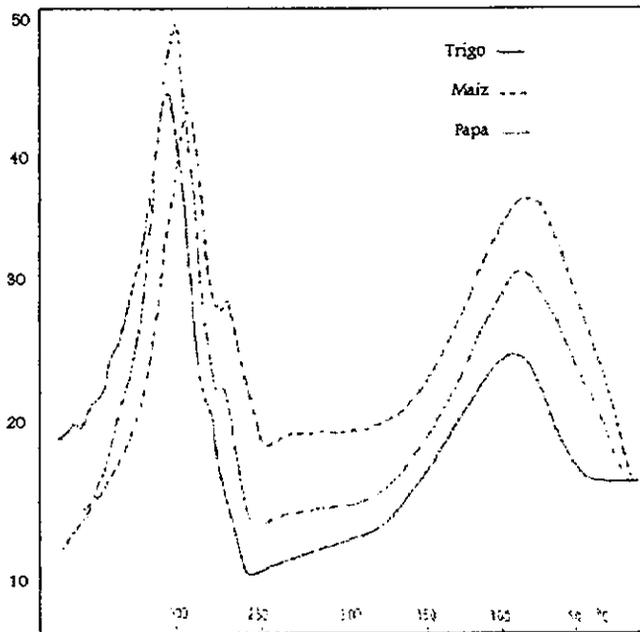


figura 2.8 Análisis diferencial térmico de almidón de trigo, maíz y papa

## 2. Generalidades de Polímeros

---

La mayoría de los almidones comerciales contienen entre 12 y 16% de agua por lo que se puede observar un pico endotérmico alrededor de los 95-100°C lo cual sucede por la evaporación del agua presente.

La adición química del almidón en LDPE indican que es mejor secar el almidón antes de ser usado, ya que cuando el agua se convierte en vapor pasa a través del polímero hasta la sección donde se alimenta al polímero y al almidón para su posterior adición química, gelatinizando parte del almidón que se encuentra entrando al sistema, por lo que se recomienda que el almidón tenga como promedio un 2% de agua, sin tener una cantidad mayor ni menor ya que cuando se obtiene un 1.5 % de agua se mejora la apariencia visual del polímero pero la adhesión entre el almidón y el polímero es casi nula.

Los almidones más fáciles de usar son los de papa, maíz, trigo, y arroz, pero debido que se requiere de una partícula de un grosor de 40µm para que el proceso de adición química del almidón al polímero sea adecuado se descarta la posibilidad de usar almidón de papa ya que éste almidón presenta un tamaño de partícula mayor, dejando como única opción usar al almidón de maíz, este tipo de almidón nos da una partícula de 14µm, la cual es una buena opción para obtener grandes resultados en las propiedades de los polímeros.

Todos estos experimentos llevaron a crear nuevas opciones para poder optimizar al compuesto almidón/polímero sobre todo en sus propiedades de tensión, y entre las opciones generadas se tenía que probablemente con la adición de isocianatos, podrían obtener buenos resultados, pero se vio que se requería de gran cantidad de tiempo así como de dinero lo que

## 2. Generalidades de Polimeros

---

incrementaría demasiado el costo del polímero además de que no se aseguraba un éxito, por lo que se realizaron otro tipo de pruebas y se encontró que haciendo la superficie del polímero más hidrofóbica las propiedades de tensión se incrementaban en un 10%, esto fue logrado utilizando uno de los muchos selenuros reactivos.

El siguiente paso era ver si este tipo de compuesto polímero/almidón dando un polímero sintético era más susceptible a biodegradarse que el polímero solo. Al ver a través del microscopio se encontró que las partículas de almidón se encontraban en buen estado y encapsuladas en el polietileno como moscas en ámbar, lo que sugería que sería casi imposible que estas partículas fueran digeridas por las bacterias y hongos comunes, por lo que se llegó a la conclusión que este compuesto no era susceptible a degradarse.

Después se realizaron experimentos en los que películas del polímero fueron suspendidas en soluciones concentradas de  $\alpha$ -amilasa, encontrándose que el polímero perdía peso por lo que se llegó a la conclusión de que estas partículas de almidón si eran susceptibles a la degradación, estos resultados fueron publicados por Griffin y Nathan [7,8]. Por lo que la compañía Corroll realizó una patente [9] y se realizó una presentación del papel obtenido [10]. Posteriormente se realizaron pruebas biológicas para poder incrementar las condiciones de biodegradación con lo que se desarrolló el sistema Dano [11].

## 2. Generalidades de Polimeros

---

El proceso Dano se desarrolló en MSW<sup>1</sup>, donde se observó la degradación de las moléculas de las poliolefinas de las películas de LDPE y se vio que el agente activo de la degradación era el aceite comestible insaturado que se encontraba en MSW el cual era absorbido selectivamente por el LDPE bajo las condiciones térmicas del proceso Dano, se vio que arriba del 9% de grasas ricas en peróxidos se encontraron en estas películas y esto puede explicar la actividad degradativa en términos de oxidación seguida por ataque biológico en los fragmentos depositados del polímero. El criterio de cómo se lleva a cabo la biodegradación del polietileno fue expuesto por Hueck [12,13] y dijo que la presencia de materiales insaturados en la cadena del polímero puede llevar a cabo la biodegradación.

Posteriormente se analizó la posibilidad de incrementar la biodegradabilidad de los polímeros realizando mezclas de compuestos degradables y no degradables, esto fue realizado por Gorozynska [14]. Por lo que al polímero original de la compañía Coloroll se vio modificado puesto que se le agregó aproximadamente un 7% de almidón de maíz hidrofóbico más un pequeño porcentaje de éster oleico puro de octanol.

La compañía Coloroll encontró un gran interés en éste tipo de polímeros por lo que se decidió en fabricar su propia línea de producción usando una nueva extrusora 45mm Windmüller and Holscher la cual se muestra en la figura 2.9a y 2.9b.

---

<sup>1</sup> Desperdicios sólidos municipales

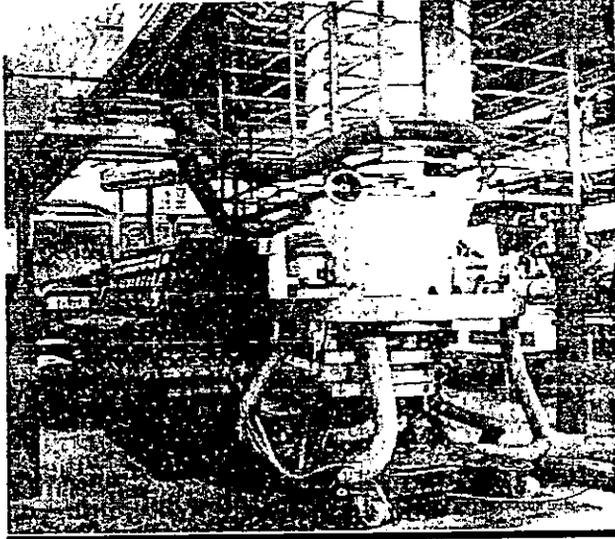


Figura 2.9a Línea original de extrusión instalada en Collorado Ltd.

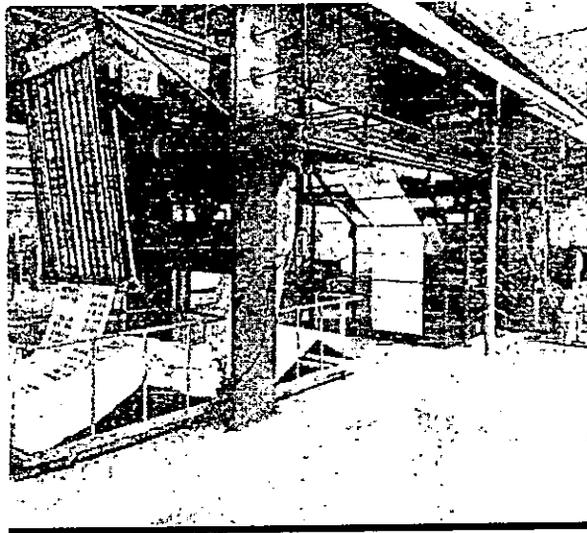


Figura 2.9b Línea original de manufactura de bolsas de empaque

Durante los años que prosiguieron a la instalación de dicha línea se incrementó de manera considerable el consumo de este tipo de polímero, por lo que se instalaron 5 líneas de producción mas, con lo que se producían polímeros con y sin partículas de almidón, las cuales funcionan actualmente, solamente que ahora se llama Nelson Packaging Ltd, esto debido a que la compañía Coloroll se dedicó a otro tipo de productos decorativos y perdió en el cambio por lo que la división de empaque se tuvo que vender. Después de la venta de la división de empaque la patente pasó a ser posesión de St. Lawrence Starch Co. of Toronto y cuando los directivos cerraron la planta de almidón, la patente pasó a una subsidiaria llamada Ecostar Ltd con su planta en Buffalo.

### 2.5 Funciones principales

Durante 20 años de continua investigación dedicada al desarrollo y entendimiento de la biodegradabilidad de los polímeros compuestos de almidón/poliolefinas, primero en la universidad de Brunel y actualmente por los laboratorios EPRON Industries Ltd los cuales operan como el Ecological Materials Research Institute<sup>2</sup> adquirido por la Universidad Brunel. Ésta actividad a avanzado mucho las técnicas de conversión de termoplásticos comunes en termoplásticos biodegradables por la simple adicción química de aditivos como el almidón. Este proceso ofrece al mercado materiales con tiempos de vida controlados teniendo las mismas propiedades que tienen los polímeros comunes, y lo más interesante es que esto es sin incrementar el precio de los compuestos. Todos los materiales creados por

## 2. Generalidades de Polímeros

---

este laboratorio son reconocidos internacionalmente por su baja toxicidad. Además la formulación que se usa en USA y Gran Bretaña se le conoce como Polyclean™.

Un objetivo importante de todo este trabajo de investigación ha servido para desarrollar métodos de prueba para establecer el tiempo de vida de los polímeros y estos métodos analizan al polímero en un tiempo relativamente corto, debido a que no es apropiado usar métodos que prueben al polímero en un período de tiempo largo. Puesto que ya que se estableció que la ruptura de las moléculas de las poliolefinas por oxidación es el punto crítico en el proceso de biodegradación es muy importante conocer el tiempo en el que éste se realiza ya que de conocerlo se sabe el tiempo total de biodegradación. Es posible mejorar las propiedades de los polímeros usando varias técnicas físicas de medición. (ver tabla 2.3)

Otro punto importante por el cual se estudian las propiedades físicas de los polímeros es para conocer el efecto de las partículas de almidón en él. Dentro de la economía de los materiales usados como empaque la de los plásticos biodegradables tiene una gran importancia, esto es debido a que se cumplen con las características técnicas de manera aceptable. La idea de tener una planta integrada verticalmente es muy importante ya que como en la planta de ADM el almidón de maíz que ellos generan es utilizado directamente en la producción de sus polímeros eliminado así costos de traslado.

---

<sup>2</sup> Instituto de Investigación de Materiales Ecológicos

2.6 Tecnología relevante en almidón

Uno de los principales motivos para utilizar almidón es debido a que el costo de producción por tonelada es mucho menor a la que se puede presentar en los productos derivados del petróleo, se han obtenido datos de consumo de energía por tonelada producida de almidón en comparación de otros materiales por lo que se puede generar una gráfica (ver figura 2.10)

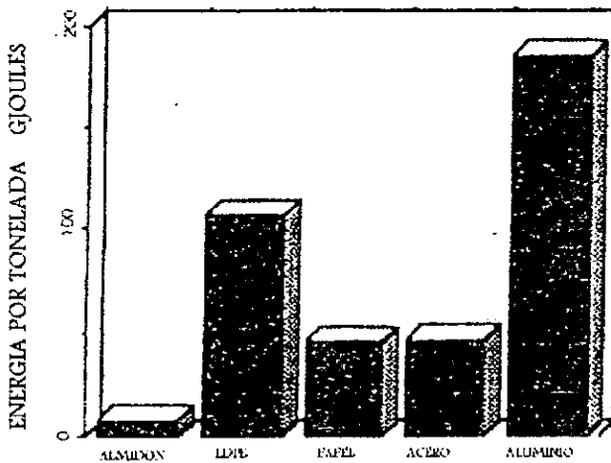


Figura 2.10 Energía total requerida para la producción del almidón de maíz en comparación de la energía requerida por otros materiales

Una ventaja de usar esta partícula polisacárida es la sorprendente perfección con que el almidón funciona como relleno lo que se debe a la fineza de la partícula y a la homogeneidad del tamaño de la partícula, a esto se le puede añadir el beneficio de usar una partícula con gran cantidad de oxígeno, además de que tiene menor capacidad calorífica que los polímeros con olefinas dando menor problema en el diseño del equipo a utilizar.

El hecho de que el almidón es por si solo un polímero orgánico da como resultado una densidad del orden de  $\sim 1.5 \text{ g ml}^{-1}$  pero las mediciones realizadas por Linero [15] en almidón de maíz reportan una densidad de  $1.25 \text{ g ml}^{-1}$ . La explicación física del trabajo de Linero reside en que cuando se tienen partículas de almidón crean fracturas en el polímero debido a que se deshidratan causando pérdida peso. (ver figura 2.11 (fotografía SEM)).



Figura 2.11 Fracturas del almidón de maíz seco; ampliación x 3500

Como ya se vio en la figura 2.8, la estabilidad térmica de los diferentes tipos de almidón es casi igual, por lo que la selección del almidón a usar se da por el tamaño de partícula y por el costo. Las gráficas SEM de almidones comunes se muestran en las figuras 2.12 a 2.14, y para comparar, se tiene una micropartícula de almidón de forraje (*saponaria vaccaria*), en la figura 2.15.



Figura 2.12 Gráfica SEM del almidón de trigo, ampliación x 525



Figura 2.13 Gráfica SEM del almidón de arroz, ampliación x 2520

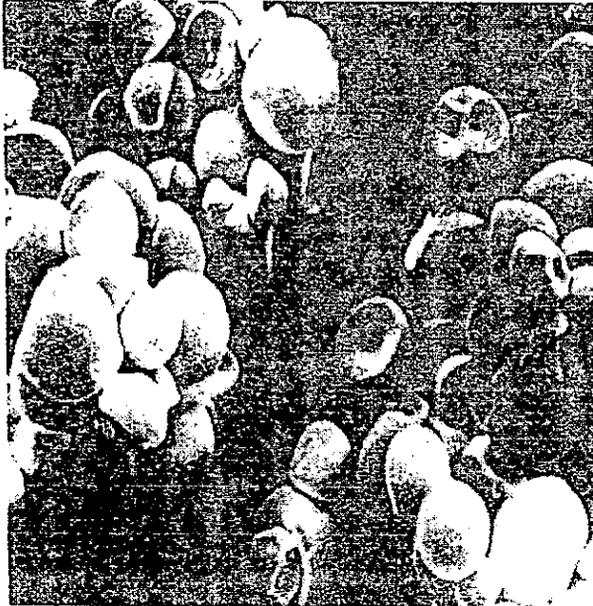


Figura 2.14 Gráfica SEM de almidón de papa; ampliación x 500



Figura 2.15 Gráfica SEM de al almidón de la Saponaria vaccaria; ampliación x 2625

Cuando se tienen muestras de almidón para examinarlas en el laboratorio, es por medio del microscopio por lo que se debe tener una suspensión del almidón en aceite, y nunca en agua, debido a que estos generalmente contienen gran cantidad de corpúsculos de partículas que impiden la visualización correcta. Cuando los polímeros usan almidón de arroz con un diámetro de  $5\mu\text{m}$  se pueden obtener películas de hasta  $12\mu\text{m}$  de espesor.

### 2.7 Producción del producto.

Para obtener el almidón se separa del maíz via un proceso húmedo ya que no debe de haber tratamiento mecánico brusco ya que puede romper las partículas naturales, con lo que se obtiene una distribución del tamaño de partícula generalmente homogénea y no se tienen finos que usualmente se encuentran usando procesos mecánicos. Con lo que es fácil la unión química del almidón con los polímeros obteniéndose en el polímero una mejor distribución de partícula.

### 2.8 Tecnología de conversión

#### 2.8.1 Precauciones del proceso – humedad

Se tienen pocos problemas en la conversión de los polímeros almidonados cuando se usan técnicas convencionales usadas en los termoplásticos, por lo que los principales problemas que se reportan son cuando se tiene poco cuidado con la humedad, por lo que se debe tener precaución en cerrar bien los contenedores y evitar que estos estén en contacto

con el medio ambiente por mucho tiempo, claro que no siempre se puede evitar este tipo de situaciones al 100% por lo que esto se puede prevenir añadiendo óxido de calcio. Claro que también se puede secar el almidón pero esto requerirá gran cantidad de aire de secado, con lo cual hace al proceso más lento de lo normal[16].

### *2.8.2 Precauciones del proceso – temperatura.*

La temperatura de pirólisis de los almidones comunes es cerca a los 265°C, y debido a que la mayoría de los termoplásticos son procesados a su punto de fluidez que está entre 170 y 230°C, por lo que la pirólisis no es un gran problema. Claro que algunos termoplásticos, como las poliamidas y el tereftalato de polietileno (PET), no pueden ser usados con almidón. Algunas operaciones de extrusión como la extrusión del revestimiento del papel, normalmente opera al punto de fluidez del polietileno >300°C para poder tener el suficiente grado de adhesión entre el papel y el polímero.

### *2.8.3 Consideraciones reológicas*

Cuando se producen películas de almidón delgadas la concentración usual del almidón es ~6%, y esta pequeña cantidad tiene efecto en el índice de fluidez (MFI). Por lo que la adición de una fase sólida a un polímero cambia el carácter reológico del MFI y éste es muy pequeño si el polímero original tiene un MFI bajo. El polietileno de baja densidad (LDPE) tienen un MFI de 2 y una densidad de 0.918 g ml<sup>-1</sup> y ha sido usado en estudios de degradación en los últimos 10 años[17].

### 2.9 Propiedades físicas de los productos.

Cuando se usa un producto base en la producción de un polímero, este polímero tendrá las propiedades del mismo producto base. Se recomienda una adición del producto base al polímero en una concentración del 15%, este porcentaje es mayor que la adición común a los sistemas usados en pigmentos.

#### 2.8.1 Métodos de prueba físicos

Cuando se realizan mediciones a las propiedades de los polímeros generalmente se hacen a la tensión y porcentaje de elongación al punto de quiebre. Estos tipos de pruebas son adecuadas para tener un mejor control de calidad.

Para poder realizar un juicio exacto del efecto del almidón en las propiedades físicas del polímero, se realizaron comparaciones entre el polímero sin almidón y el polímero con 15% del almidón, y lo que principalmente se observó fue que se tenía un espesor no homogéneo, por lo que se tiene una desviación en el espesor de + 16%[18].

## 2. Generalidades de Polímeros

Figura 2.3 Propiedades típicas de los polímeros

Método de prueba	Número de muestras	Polímero sin almidón	Polímero con 15% de almidón
Espesor ( $\mu\text{m}$ )	5		
Promedio		98.3	120.5
Mínimo		96.0	106.0
Máximo		101.0	126.0
Promedio corregido		100.0	93.7
Elongación al punto de 5 quiebre			
Método BS2782 3268			
MD UTS	Promedio	357	390
	Mínimo	280	334
	Máximo	426	426
TD UTS	promedio	469	591
	Mínimo	384	534
	Máximo	536	663
Densidad ( $\text{g cm}^{-3}$ )	3		
Método BS5782 5090		0.921	0.942
Fuerza de impacto ( $\text{N cm}^{-2}$ ; pel. de $100\mu\text{m}$ )	5		
PFMS3/67			
Promedio		12.0	11.6
Mínimo		12.0	11.2
Máximo		13.0	11.7
Tensión ( $\text{mNm}^{-2}$ )	5		
Método BS2782 3268			
MD UTS	promedio	10.3	8.7
	Mínimo	9.2	7.8
	Máximo	11.2	9.4
TD UTS	promedio	7.6	9.0
	Mínimo	6.6	8.0
	Máximo	8.7	10.1
TD YS	promedio	4.9	4.9
	Mínimo	4.8	4.8
	Máximo	5.0	5.0

## 2.9.2 Resultados de prueba.

Los cambios en las propiedades del polímero con almidón no son simples, algunas han sido detectadas y otras no, hay sin embargo, algunos efectos en el almidón las cuales se pueden considerar como ventajas en aplicaciones específicas, como la gran reducción de los valores de las propiedades. Es también importante mencionar que la permeabilidad de las películas de los polímeros se reduce en presencia de partículas de almidón. En la figura 2.16 se puede observar la disminución de la permeabilidad[19].

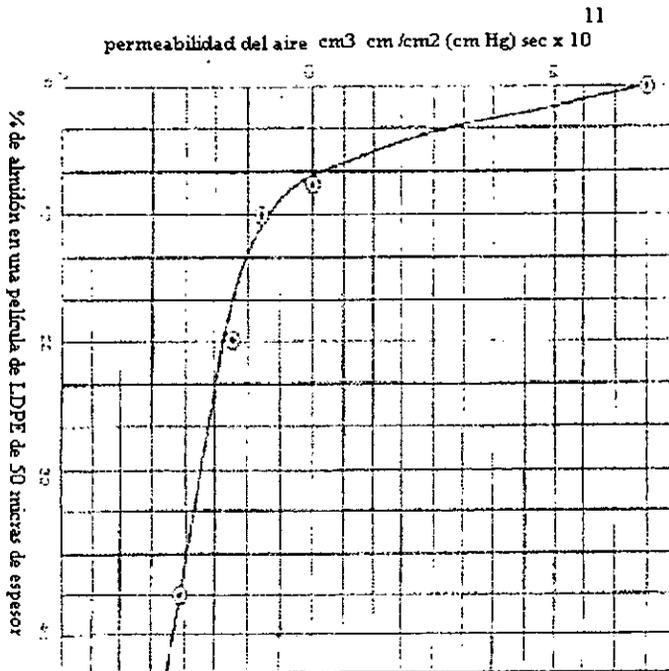


Figura 2.16 Efecto de las partículas de almidón en la permeabilidad de las películas de LDPE

Se debe aclarar que este efecto varía de un polímero a otro e inclusive de una extrusión a otra. En aplicaciones críticas, se deben realizar pruebas físicas apropiadas antes de comenzar la producción.

### 2.10 Pruebas de control de calidad en degradación

Se han realizado grandes esfuerzos en la selección de métodos de prueba para observar la degradación de los compuestos de almidón/poliolefinas, sobre todo en aquellos en los cuales se pueden usar en el control de calidad[20].

El proceso por el cual los termoplásticos como el LDPE, HDPE, LLDPE y PP con sus numerosos copolímeros, se degradan en el ambiente bajo influencias biológicas. Los efectos biológicos de las bacterias y los hongos son importantes y toman efecto después de que el tamaño de partícula de los polímeros ha sido reducido por efecto de la oxidación o fotodegradación, pero se tiene que sólo un pequeño porcentaje de los polímeros usados están en contacto directo con el sol, ya que la mayoría se localiza en tiraderos cerrados lejos del contacto solar, por lo que es difícil la total degradación

La tecnología actual para la producción de los compuestos almidón/polímero es desarrollada para proveer materiales que tengan un tiempo de vida controlado, es decir que se tiene un tiempo controlado en el que se realizan acciones de oxidación por lo que no se

## 2. Generalidades de Polímeros

---

requiere que se tenga contacto directo con el agua, o el sol para poder degradarse. Por lo que la acción biológica puede ser iniciada cuando se tienen condiciones adecuadas, es decir cuando estén en con materiales de desechos orgánicos, así como también cuando se está en contacto con colonias de bacterias y hongos producidas por los mismos desechos, o con microorganismos que se encuentran en la simple tierra[21].

Es oportuno señalar que en el proceso de degradación el punto más importante es la etapa de oxidación, a la que le sigue el periodo de estabilidad y el proceso actual controla ésta secuencia creando un balance entre el efecto de los antioxidantes presentes en los polímeros y la etapa de autoxidación. Cada polímero o copolímero presenta un diferente comportamiento ante los antioxidantes y es muy importante que el balance entre este efecto y la acción de la autoxidación sea vigilado constantemente para asegurarse que el sistema funcione de acuerdo a lo establecido.

De acuerdo a las características de estos polímeros se tiene que el proceso de degradación se establece en 3 pasos que son:

- 1 El periodo de inducción
- 2 El proceso del rompimiento de la cadena por oxidación para reducir peso molecular.
- 3 Acción biológica, que es la fase en que se degrada a las partículas de almidón, ya que los microorganismos penetran el plástico.

Es claro que en el futuro se debe de predecir con más exactitud el primer paso ya que con esto se mejoraría el tiempo de degradación.

### 2.10.1 *Medición de la autoxidación*

El procedimiento al principio es simple ya que se suspenden muestras del polímero en hornos con temperatura variable agitándose inicialmente para tener homogeneidad en las muestras con lo que se puede obtener datos para graficar tensión contra tiempo. La temperatura máxima para esta operación es 70°C y el tiempo que se requiere de operación es generalmente de 5 a 14 días.

Es útil mencionar que la medición del proceso de degradación es útil ya que en la vida actual se tienen muchas aplicaciones de los polímeros como lo son las bolsas de plástico usadas en la recolección de basura, debido a que la misma basura contiene desperdicios orgánicos y estos pueden degradar a las bolsas y posteriormente estos desechos orgánicos se pueden usar en el proceso de composta, Por lo que se usan incubadoras con circulación de aire forzado para simular el proceso, cuidando que las muestras estén separadas para tener una buena circulación del aire. En las incubadoras la temperatura máxima es de 80°C para evitar deformación de las muestras a observar[22].

Como se puede observar la gráfica de la figura 2.17, en la cual se grafico energía de ruptura contra tiempo de vida media de una de las muestras, la gráfica sigue una forma compleja empezando con una oscilación en la cual el punto de quiebre cae bruscamente y posteriormente se recupera teniendo una bajada atenuada, el punto de la caída brusca es una anomalía que no debe de tomarse en cuenta.

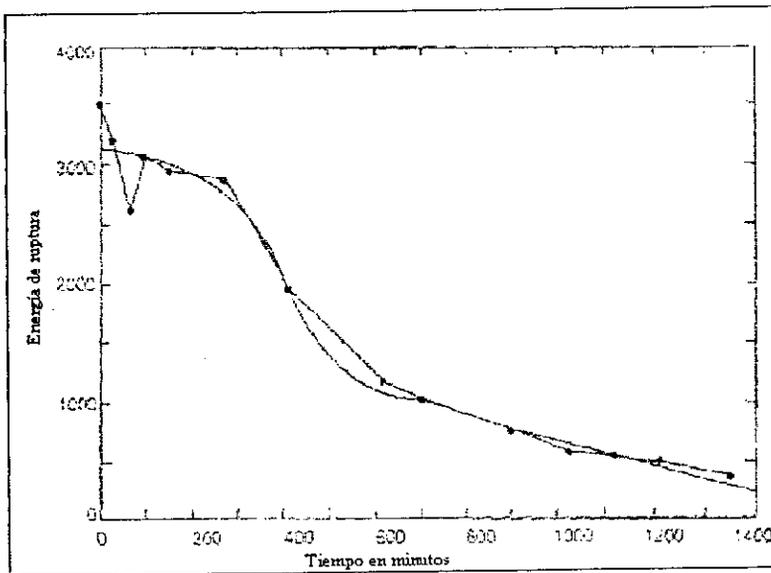


Figura 2.17 Energía de ruptura vs tiempo a 70°C

## 2. Generalidades de Polímeros

En la Figura 2.18 se tiene al Tiempo de Vida Media del peso molecular contra Temperatura la cual da una línea recta, como se puede observar se tiene la medición de dos polímeros diferentes y la pendiente que estas líneas son distintas en cada polímero[23].

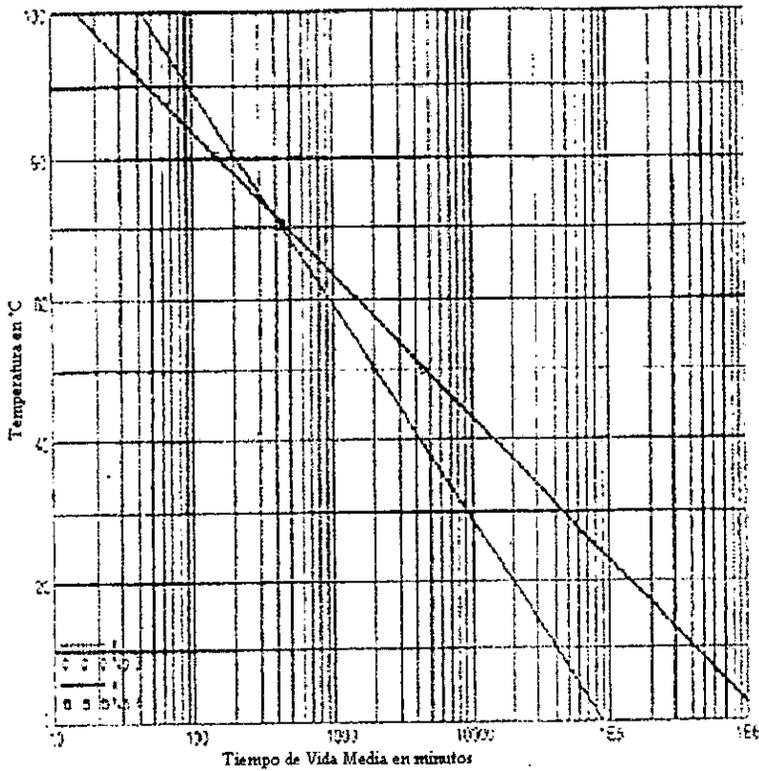


Figura 2.18 Gráfica de Tiempo de Vida Media de dos diferentes polímeros vs temperatura en hoja semi logarítmica

## 2. Generalidades de Polímeros

---

También es posible usar la misma prueba de calor solo que midiendo un índice carbónico usando espectroscopia de infrarrojo, este tipo de prueba también puede ser realizada con la repetida medición de los pesos moleculares usando cromatografía en gel.

## 3 PROCESOS DE BIODEGRADACION

### 3.1 Extrusión de polímeros

La extrusión ha sido conocida desde años atrás (aproximadamente 100 años, extrusión en polímeros), pero en las dos últimas décadas la tecnología de extrusión a adquirido gran sofisticación, esto se debe principalmente a los procesos usados en la producción de polímeros[3].

El proceso de extrusión de un solo tornillo consiste en varias etapas, en la primera el material polimérico es alimentado a través de un recipiente en cual se localiza dentro de una barrena cilíndrica de acero, y en medio se tiene un tornillo rotatorio, mientras este tornillo gira el material va entrando al cilindro, generando calor provocando que se funda el polímero. Adicionalmente la barrena cilíndrica tiene que calentarse o enfriarse para poder tener un mayor control de la temperatura. En la sección de compresión del tornillo se tiene el menor número de hilos del polímero debido a que es la zona más caliente, por lo que se comprime el material fundido y se fuerza a salir (extrudir) a través de un orificio (dado), el cual determina la forma final del material. Para la generación de una película el material fluye alrededor de un tubo, saliendo a través de un cubo en forma de anillo quedando el material en forma tubular. El material se expande dentro de una burbuja de aire a presión el cual se mantiene constante a través del centro del tubo. Por eso el término de “soplar” una película.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Para obtener una buena degradación auxiliándose en el almidón las películas poliméricas contienen alrededor del 40% en peso de almidón (peso neto seco) en combinación del polímero. Estas películas se pueden preparar por el método semi - seco de Otey obteniéndose una matriz plástica compuesta de un polímero sintético hidrofóbico, siendo resistente a la degradación microbial y biodegradable naturalmente por el almidón hidrofílico. Gould desarrollo en su laboratorio microorganismos (designados LD 54, LD 58 y LD 76) los cuales eran capaces de utilizar al compuesto polímero/almidón como única fuente de energía para su crecimiento. Estudios posteriores mostraron que la mayoría del almidón en los compuestos polímero (PE) /almidón era degradado en 6 días pero que el material sintético queda casi sin pérdida de peso.

También, la cantidad degradada depende del tipo de formulación y de los microorganismos usados. En general, cuando se utilizaron películas de polímero (PE) / almidón y fueron incubadas en microorganismos, se observan pérdida gradual de peso acompañado de pérdida de la propiedades de tensión. Esto eventualmente facilita la desintegración de la películas. No se tienen los mismos resultados cuando se exponen los materiales en medio estéril. La cantidad de peso perdido está directamente proporcional a la cantidad de almidón adicionado.

La espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR) ha sido una herramienta muy útil para poder cuantificar la degradación en las películas de los polímeros. El proceso de biodegradación resulta en cambios en el espectro de absorción de rayos

infrarrojos debido a que el espectro de absorción del polímero es diferente al del almidón. La espectroscopia FTIR no mide directamente la cantidad de pérdida de peso causado por la degradación, sólo estima las cantidades de compuestos químicos remanentes después del proceso de degradación.

#### 3.2 Inyección de compuestos plásticos

Los materiales termoplásticos pueden ser moldeados varias veces. Después de una extrusión, el material puede ser fundido y inyectado directamente en un molde en donde se solidificará y posteriormente se removerá. También se puede moldearlos manual o automáticamente usando una prensa hidráulica. El molde está sujeto por dos colgantes, dicho molde se mantiene a una temperatura y presión adecuada. Una mezcla uniforme, plastificación adecuada, el tiempo en que se llena el molde, temperatura del molde son elementos críticos que se deben de controlar para tener éxito en el proceso.

Los resultados de las degradación de compuestos almidón / polímero obtenidos por inyección son diferentes a los obtenidos por extrusión. La mayoría del almidón en estos compuestos no se solubilizan por hidrólisis enzimática. Se observa una pequeñas hidrólisis del almidón después de un prolongado tratamiento de estos compuestos con surfactantes, como el Tritón X-100, dicha hidrólisis aumenta un 80% si el compuesto se pulveriza, quedando solo un 20% del almidón intacto.

#### 3.3 Interacción microbial y enzimática con los polímeros

Una porción significativa de los polímeros usados son abandonados dentro del medio ambiente como desecho y generalmente en medio acuosos. En este ecosistema el polímero será cubierto con una biopelícula la cual contiene una gran variedad de microorganismos. Poco se sabe acerca del efecto de la formación de la biopelícula en la degradación del almidón en los compuestos polímero/almidón. Se puede concebir que la biopelícula es una barrera para que los microorganismos y las enzimas penetren en el polímero retardando el proceso de degradación haciendo que el polímero tenga una vida mayor a la que se estimaba, pero parece más probable el proceso de adhesión el cual promovería la biodegradación. En el medio ambiente, los microorganismos capaces de adherirse a la superficie polimérica tienen una ventaja sobre los que no se adhieren. Para poder aprovechar este hecho se han hecho estudios para poder utilizarlo para ciertas ventajas[24].

Se ha establecido una clara relación entre la adhesión bacterial y la degradación de los polímeros. Por lo que se ha tenido que polímeros incubados en medio acuoso con bacterias que no se adhieren al polímero llegan a degradar al almidón en un 70 - 80% contenido en el polímero, al igual que las bacterias que se adhieren al polímero, por lo que se llegó a la conclusión que no es un requisito indispensable para la degradación, solo que cuando se adhieren las bacterias al polímero lo degradan de manera más rápida que las otras.

#### 3.4 Proceso de biodegradación

Existen varias formas de conocer la cantidad y cinética de la biodegradación de los desechos agrícolas, domésticos, industriales a través de sistemas integrados. Este tipo de sistemas combinan la fuerza de la biología molecular moderna, a la ecológica e ingeniería, en combinación de estas disciplinas se puede entender más el proceso con lo que se puede obtener un mayor control, el cual se puede ser aplicar para desarrollar y optimizar el eficiente proceso de biodegradación en distintos desechos.

Una investigación fundamental consiste en el desarrollo de cultivos microbiales, métodos de medición bioanalítico y ambiental. Los sistemas de análisis en incubadoras han sido identificados como fase crítica ya que se necesita integrar distintas disciplinas y así poder obtener una optimización adecuada[25].

Entre los métodos que actualmente se tienen para poder medir la biodegradación, la tecnología genética la cual es muy útil. Esta tecnología se ha ido integrando con otras técnicas analíticas para el desarrollo de nuevos sistemas de análisis para así controlar el proceso de biodegradación. Un nuevo método bioanalítico el cual utiliza bacterias bioluminiscentes ha sido desarrollado como un posible sensor de la actividad biodegradativa que se lleva a cabo en el proceso de tratamiento de desecho.

### 3. Procesos de biodegradación

---

La unión de una tecnología nueva de medición con métodos analíticos da como consecuencia una nueva idea para el diseño de procesos así como para la operación y predicción de regímenes óptimos para la optimización de la biodegradación.

La habilidad de los microorganismos para degradar una gran mayoría de sustancias orgánicas naturales y no naturales es bien conocida y es la base para la practica de los tratamientos de desechos de manera domestica e industrial así como de la tecnología de composta, conversión de biomasa, componentes del ciclo del carbón, degradación de pesticidas y problemas con aceites, remediación y restauración de áreas contaminadas [26].

A veces se tienen problemas cuando el proceso de la degradación de la materia ocurre de manera más lenta que el proceso de acumulación de la misma, como es el caso de la acumulación de desechos de materia orgánica de los animales, es decir, se acumula más rápido el desecho y la degradación no es tan rápida por lo que se requieren grandes contenedores. Este tipo de problema crea una cierta resistencia a la degradación, como es en la depolimerización hidrolítica de la celulosa, nylon, [27, 28], ya que a pesar de tener un número grande de microbios activos que pueden entrar en contacto con la materia no es lo suficientemente rápido como para procesar la materia orgánica acumulada [29].

Avances recientes en ingeniería genética han contribuido a solucionar parcialmente este tipo de problemas en términos de poder desarrollar procesos de degradación con organismos más versátiles y activos. Pero, la ingeniería genética por sí sola no puede solucionar los problemas ecológicos que controlan los procesos por lo que se tiene que hacer uso de varias herramientas.

Ultimamente se ha podido integrar a los avances biológicos, los ingenieriles y los ecológicos para poder desarrollar aplicaciones más efectivas, más predecibles y más seguras usadas en la biotecnología para tener un mayor control químico en el tratamiento de desechos. Por lo que, el desarrollo de las aplicaciones y del control de procesos biológicos en el tratamiento de desechos de gran interés para la biotecnología ambiental [30].

Operacionalmente la biotecnología ambiental en desechos peligrosos debe proceder como una ciencia integral para poder obtener éxito en las operaciones escalables. El resultado de las limitaciones en el control de los desechos peligrosos se han documentado en el Oficio de Bases Tecnológicas, y han formado parte en el plan de trabajo del NSF Investigación de Biotecnología Ambiental. Con esto se han desarrollado las bases necesarias para la investigación en biotecnología ambiental, esto se presenta en la tabla 3.1.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Mientras se investigan cada una de las áreas presentadas en la tabla se contribuye al avance de tecnología para el control de desechos peligrosos. Esto es importante debido a los rápidos avances hechos en el entendimiento molecular de los elementos genéticos y de todos los caminos que involucra la biodegradación, y a una imprecendente habilidad para usar la ingeniería genética para desarrollar nuevos y mejores microorganismos biodegradativos [31].

Tabla 3.1

---

Componentes fundamentales para la investigación del desarrollo de  
Biotecnología ambiental para desechos peligrosos.

---

Desarrollo de agentes

- Fuente y selección
- Caracterización
- Modificación y desarrollo
- Sistemas modelo (mezclas y puros)
- Aplicaciones
- Relaciones evolucionarias

Procesos y sistemas analíticos

- Técnicas analíticas cuantitativas
- Métodos bioanalíticos
- Métodos de análisis moleculares
- Aplicaciones de monitoreo
- Sensores remotos
- Biovisualización
- Análisis de las señales reportadas

Análisis de sistemas ambientales

- Interacciones ecológicas
- Hechos ambientales y procesos abióticos
- Dinámica de la población (Organismos y genes)
- Estabilidad ambiental
- Determinación de parámetros cinéticos
- Movilidad de organismos y genes
- Control y modificación ambiental

Análisis de sistemas de reacción

- Diseño de reactores
- Manejo de perturbaciones
- Análisis dinámico
- Interacciones ecológicas
- Estabilidad del sistema y de los componentes
- Análisis de parámetros cinéticos

Análisis de políticas económicas

- Regulaciones y otras limitantes
  - Costos y beneficios de tecnología competitiva
  - Riesgos potenciales y leyes.
-

#### Herramientas Moleculares.

La aplicación de procesos biodegradativos en el control de contaminantes ambientales esta siendo usada últimamente para el entendimiento y control de la estructura y actividad microbial. Desde que se tienen comunidades microbiales heterogéneas, es decir, se tienen poblaciones biodegradables y no biodegradables se necesitan métodos específicos y cuantitativos para poder predecir el potencial genético de una comunidad para poder degradar ciertos contaminantes.

El éxito en la aplicación de procesos biológicos para remediación y para el control de contaminantes peligrosos depende del entendimiento y del control de la estructura y actividad de las comunidades microbiales biodegradativas. Debido a que estas comunidades son mezclas complejas de microbios los cuales son necesarios para la biodegradación de tóxicos específicos [32], así como en las transformaciones bioquímicas de materiales no antropógenicos, se requiere desarrollar y aplicar mediciones específicas para poder seleccionar aquellos organismos cuya acción principal sea la de remover contaminantes ambientales [33,34].

Esta necesidad crea el desarrollo de microorganismos biodegradables [35], por métodos clásicos y por técnicas de ingeniería genética, los cuales son tratados biotecnológicamente y para el desarrollo de procesos.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Actualmente se ha incrementado el entendimiento del proceso de biodegradación debido a los nuevos métodos de medición analítica que permiten cuantificar la sensibilidad y poder seleccionar a las poblaciones microbiales que interactúan en la biodegradación (Tabla 3.2). Muchos de estos nuevos métodos ofrecen muchas ventajas sobre los métodos convencionales de medición de la actividad de los microorganismos, ya que últimamente se han estudiado las cadenas de DNA de los microorganismos para poder entender la interacción de estas cadenas con el medio ambiente [36], esta información es la necesaria para poder medir y controlar a los genes que intervienen en la biodegradación.

Durante la década pasada, surgieron una gran variedad de nuevas técnicas en el campo de la biología molecular lo que ha servido para poder obtener avances más rápidos en el estudio de las comunidades microbiales (tabla 3.2). Estos avances incluyen técnicas de análisis inmunológicos en los sistemas microbiológicos.

---

Tabla 3.2

---

Tecnología disponible

Técnicas inmunológicas

Anticuerpos fluorescentes

Técnicas de análisis de ácidos nucleicos

Análisis de la secuencia RNA

Tecnología de prueba de DNA/RNA

Técnicas de química analítica

Análisis de la pirólisis por GC/MS

---

#### 3.5 Efecto de la biodegradación en la estructura polimérica

Las macromoléculas naturales como la celulosa o las proteínas, son generalmente degradadas en sistemas biológicos por medio de hidrólisis seguida de oxidación. Por esto no es sorprendente el hecho de que la mayoría de los polímeros biodegradables contengan enlaces hidrolizables entre las cadenas poliméricas, como las amidas, los ésteres, las ureas y los uretanos[37].

Debido a que la mayoría de las reacciones catalizadas por enzimas ocurren en medio acuoso, el efecto del carácter hidrofílico - hidrofóbico de los polímeros sintéticos afecta considerablemente la biodegradabilidad. Un polímero que contenga tantos segmentos hidrofóbicos como hidrofílicos, parece presentar mayor biodegradabilidad, que aquellos polímeros que contengan solamente estructuras hidrofóbicas o hidrofílicas.

Con el objeto de aumentar la biodegradabilidad de un polímero sintético por acción de catálisis enzimática, la cadena polimérica deberá de ser lo suficientemente flexible para poder embonar con el sitio activo de la enzima. Esto explica porque los poliésteres alifáticos que son muy flexibles, sean fácilmente degradados en sistemas biológicos, mientras que el poli(tereftalato de etileno), que es muy rígido, es generalmente considerado bioinerte.

#### 3.6 Morfología

Una de las principales diferencias entre las proteínas y los polímeros sintéticos, consiste en que las proteínas no presentan unidades repetitivas equivalentes a lo largo de la cadena polipéptida. Es muy probable que esta propiedad contribuye a la facilidad de biodegradación de las proteínas. Los polímeros sintéticos, por otro lado, generalmente presentan unidades repetitivas cortas, y esta regularidad favorece a los grupos hidrolizables para que sean inaccesibles para las enzimas. Podemos esperar que los polímeros sintéticos que presenten unidades repetitivas muy grandes, sean susceptibles a ser biodegradados.

La degradación química de muestras poliméricas semicristalinas, promueve ciertos cambios estructurales, durante la degradación, la cristalinidad de la muestra se incrementa rápidamente al principio, disminuyendo esta velocidad a medida que la cristalinidad se aproxima al 100%. Esto se atribuye a la desaparición de las porciones amorfas de la muestra[38].

Los microorganismos producen enzimas extracelulares que promueven la biodegradación en las zonas amorfas antes que en las zonas cristalinas. Esta selectividad se atribuye al arreglo desordenado de las regiones amorfas que permiten la penetración de las enzimas dentro del polímero. El tamaño, forma y número de cristales tiene un gran efecto en la movilidad de la cadena polimérica de las regiones amorfas, lo que controla la velocidad de degradación.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Se han propuesto análisis para explicar el mecanismo de degradación en las zonas cristalinas de un polímero sintético. Además para determinar un estudio cuantitativo de la degradación microbiana se utilizan técnicas de cromatografía de permeación en gel (GPC).

El efecto de entrecruzamiento sobre la cristalinidad y por ende sobre la biodegradación de polímeros sintéticos, ha sido igualmente estudiado. El entrecruzamiento de películas poliméricas, generalmente es acompañado por una reducción en la cristalinidad de la muestra. Este entrecruzamiento puede ser inducido por radiación de rayos gamma o por entrecruzamiento térmico con peróxido de benzoilo como iniciador.

Generalmente debido a que la radiación gamma provoca una incisión en las cadenas poliméricas apareciendo fragmentos de bajo peso molecular, provoca que se reduzca el entrecruzamiento en los estudios de biodegradación. Así, el entrecruzamiento que limita la movilidad de las cadenas poliméricas y la accesibilidad de las enzimas hacia el polímero, afecta sustancialmente la degradabilidad de las muestras poliméricas[39].

#### 3.7 Peso Molecular

A pesar de que existen numerosos estudios sobre como es que el peso molecular modifica el proceso de biodegradación en los polímeros, la mayoría de los problemas reportados acerca del proceso de biodegradación son atribuidos a diferencias en cristalinidad e hidrofiliidad – hidrofobicidad de las muestras poliméricas que presentan pesos moleculares diferentes[40].

#### 3.8 Aspectos ecológicos de la degradación microbial.

La microbiología ha tenido como propósitos obtener un alto crecimiento y rendimiento de la biomasa producida por los microorganismos, a partir del estudio de las propiedades químicas y físicas de los microorganismos, por lo que se empezaron a desarrollar bacterias por métodos genéticos para así poder obtener agentes activos utilizables farmacéuticamente, como lo son las hormonas[41].

El objetivo de la biotecnología en el campo de la degradación microbial se enfoca principalmente al proceso de degradación se produzcan residuos inertes al medio ambiente, claro que estos no pueden ser aprovechados en procesos posteriores. Se han realizado esfuerzos en desarrollar degradación en medio acuoso debido a que los residuos producidos - materiales sólidos y gaseosos- son incompatibles con el medio acuoso. Debido a que la degradación es impedida por la cantidad y calidad de los residuos liberados, por lo tanto, se requiere el enriquecimiento del medio a través de la adición de una población de microorganismos que descompongan los residuos.

Actualmente se ha tenido gran presión de los grupos ambientalistas para disminuir la contaminación ambiental que se puede obtener durante el proceso de degradación[42].

#### 3.8.1 Fundamentos ecológicos

Cada ecosistema es determinado por las condiciones físicas y químicas que prevalecen, dependiendo de la posición geográfica y de los factores geológicos, básicamente en lo que respecta al agua o humedad, temperatura, luz, accesibilidad de oxígeno, suministro de nutrientes, valor de pH y fatiga mecánica. Los organismos, los cuales viven, crecen y se reproducen bajo condiciones dadas por ambientes abióticos, dichos organismos son hábiles para sobrevivir a periodos largos de escasez de condiciones adecuadas.

La actividad metabólica de cada organismo crea condiciones las cuales pueden tener consecuencias para el organismo mismo y para otros. De esta forma se crea una gran cantidad de redes que relacionan a los organismos en el medio ambiente, por lo que se han encontrado importantes y notables relaciones[43].

Los primeros productores son las plantas en el campo y el fitoplancton, por ejemplo, las aguas flotantes en la superficie del agua, estos organismos autotrofos asimilan el CO<sub>2</sub> del aire por medio de la luz solar para formar las sustancias orgánicas necesarias para vivir. En el primer orden de consumidores se tienen a los animales herbívoros, en el segundo orden están los depredadores de los herbívoros y finalmente éstos al morir se descomponen dejando los residuos como alimento para los microorganismos.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Los degradadores son los hongos y las bacterias auxiliados por pequeños animales, como artrópodos y gusanillos. La mayoría de los hongos y bacterias son saprofiticos, los cuales se alimentan de materia no viva (muerta, podrida), y heterofiticos, que son los que necesitan alimentarse de materia viva para satisfacer sus requerimientos de carbón y de energía, la mayoría de éstos son bacterias.

Los degradadores tienen como tarea principal la regeneración de los productos residuales en sus formas mineralizadas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y en otras sales minerales, las cuales son utilizadas por los productores primarios. La sucesión de estos organismos constituyen una cadena alimenticia, en la cual, la energía solar es recogida y convertida en sustancias orgánicas por los productores primarios, es liberada paso a paso como energía y como eliminación de sustancias orgánicas, los flujos de materia y energía son muy comunes en los ecosistemas.

El flujo de la materia se asemejan a los ciclos biogeoquímicos conducidos por la energía del sol, un ciclo biogeoquímico puede ser descrito por cada elemento participante en los seres vivos, especialmente carbón, oxígeno, hidrógeno, azufre, fósforo. Si los flujos de materia y de energía pasan a través de ciclos biogeoquímicos del ecosistema en un estado estable entonces el ecosistema está en equilibrio. Cambios cualitativos y cuantitativos en la especie presente y en los flujos de materia y energía perturban el equilibrio del ecosistema. Una perturbación en el equilibrio se puede encontrar en cualquier lugar como puede ser en

### 3. Procesos de biodegradación

---

los arboles, en la pastura de los animales, al cosechar granos, en la contaminación de un arroyo, en la fertilización de tierra[44].

Si dicho disturbio excede un cierto nivel el equilibrio no podrá ser restaurado por lo que el ecosistema será destruido, pero se puede tener otro ecosistema capaz de remplazarlo. No todos los ecosistemas están contenidos en un equilibrio estable. Por ejemplo en un pequeño lago poco profundo, se llevo a cabo un proceso natural durante un largo periodo, en donde el crecimiento limitado de sales minerales se incremento de manera exagerada así como en los compuestos de nitrógeno y fosfatados, dicho aumento de nutrientes propicio el aumento de en la densidad de población, primero de algas, zooplancton y peces, posteriormente de cañas y otras plantas altas y finalmente a través de sedimentos el lago se convirtió en tierra.

Las plantas altas establecen asociaciones las cuales aparecen y producen cambios notables, una revisión minuciosa descubre que los sistemas están interrelacionados, así el ecosistema bosque no solo confiere la forestación más abundante sino también favorece la implantación de viveros de árboles y favorece en crecimiento de matorrales, el piso forestal del ecosistema está constituido por la descomposición de la degradación de los desechos orgánicos.

Similares formaciones de ecosistemas pueden ser asumidas con respecto a los microorganismos pero en tamaño pequeño. Una distancia de 1 mm es muy larga y una distancia de 100 mm es muy difícil de cruzar por una bacteria con un tamaño de 0.001 mm por lo tanto una pequeña área de tierra contiene una gran diversidad de ecosistemas microbiales.

Una partícula grande de tierra suministra pocos nutrientes para el crecimiento microbial debido a la limitada difusión. Una raíz muerta de una planta cercana a una población de microorganismos provee una gran cantidad de nutrientes por lo que es una buena oportunidad para la degradación de diversos contaminantes ambientales en una pequeña superficie de tierra, no obstante, esto solo se lleva a cabo de acuerdo a la movilidad de estas sustancias en el suelo ya que muchos compuestos químicos que son absorbidos por las partículas de la tierra no pueden moverse a través de la tierra ni por difusión ni por flujos de agua[45].

En contraste a las bacterias los micelios de los hongos son capaces de formar cordones, los cuales pueden penetrar largas distancias en el suelo de 20 a 30 metros, hasta poder alcanzar una fuente rica de nutrientes y así tomarlos hasta que se agoten. Estos hongos son miembros de la microflora la cual permanece activa en el suelo.

### 3. Procesos de biodegradación

---

Microorganismos *zimogénicos*, tal como los *bacillis* están en estado latente dentro de la tierra y se convierten metabólicamente activos si se suministran los nutrientes adecuados. Éstos se multiplican rápidamente y después de agotar la fuente de nutrientes regresan al estado latente. Si el sustrato tiene una composición compleja la sucesión de alimentación de organismos es uno a otro: primero mohos zimogénicos tales como *Mucor*, *Rhizopus*, *Tricoderma*, *Penecillium*, *Aspergillius* y bacterias tales como *bacillus* y *pseudomonas*, consumen con facilidad compuestos solubilizados y descompuestos, posteriormente siguen los hongos ascomicetos y bacterias degradadoras tales como *actinomicetos*, *bacilos*, *citofoga*, *micobacterias* y *estreptomicetos*. Finalmente organismos autóctónicos tales como *basidiomicetos* y *artrobacterias* que colonizan el sustrato residual.

El proceso de biodegradación puede llegar a producir productos (tanto sólidos como, gaseosos) que alteren el equilibrio de los ecosistemas de tal grado que lleguen a desaparecerlos. Por lo que dicho proceso debe de ser totalmente controlado, debido a esto solo se recomienda la degradación de compuestos que den como productos sustancias inertes al medio ambiente. Durante la degradación de los polímeros hay formación de compuestos químicos líquidos como HCl el cual es muy peligroso en contacto con el medio ambiente, así como gaseosos como el CO el cual también es perjudicial al medio ambiente, por esto hay organizaciones (ambientalistas) que se recomienda que ciertos polímeros no se degraden debido a que producen compuestos químicos muy peligrosos como los mencionados anteriormente y en grandes cantidades, por lo que se insiste que el proceso de biodegradación sea muy controlado y estudiado.

### 3.8.2 Biodegradación

La biodegradación de los compuestos puede ser llevada a cabo a través de microorganismos. Si los grupos funcionales de los compuestos no sufren mucho por el medio en el que son depositados, entonces es posible para la enzima catalizar reacciones específicas en los compuestos. Esta atracción existente de una enzima hacia su nuevo sustrato es llamado biodegradación fortuita[46].

Si los microorganismos, los cuales hacen esta degradación fortuita pueden usar la energía liberada y siempre pueden usar al carbón de los esqueletos para crecer, la degradación continuara como un proceso natural.

Si los microorganismos no pueden extraer energía y reducir la fuerza de las reacciones, éstos sólo podrán efectuar la degradación del compuesto a través del uso adicional de carbón y de energía tomada del medio ambiente.

La biodegradación de un sustrato no desarrollado en presencia de un sustrato desarrollado o en otro compuesto biodegradable llamado cosustrato se ha denominado cometabolismo. El término inicial de cooxidación fue establecido para aquellas reacciones que no son de oxidación se llevan a cabo de esta forma, es decir en la presencia de un

### 3. Procesos de biodegradación

---

sustrato diferente al que se lleva a cabo la reacción. La presencia o ausencia de desarrollo del sustrato durante la reacción no es necesaria[47].

Los sustratos endógenos de la célula pueden hacerse cargo de suministrar energía necesaria. Al paso de una reacción catalizada por una enzima es llamado una transformación, una reacción inicial no metabólica parece tomar lugar en los compuestos si el paso inicial ocurre por una enzima relativamente no específica, pero el seguimiento de la reacción requiere de una enzima específica, por lo que la acumulación de los productos pueden ser acumulados a niveles tóxicos.

La degradación del producto puede ser a través de una segunda especie hasta que finalmente resulte un producto completamente utilizado como fuente de energía. Por lo que se puede decir que el proceso de biodegradación se lleva a cabo con mayor probabilidad si intervienen diferentes tipos de microorganismos dentro de una comunidad que estén presentes dentro de una sola especie.

Bajas velocidades de crecimiento de algunas enzimas pueden ofrecer oportunidades nuevas para la degradación. La biodegradación análoga en el medio ambiente puede ser la inducción de las enzimas necesarias para poder enriquecer a los microorganismos capaces de degradar a los contaminantes orgánicos en el medio ambiente.

El cometabolismo ha sido estudiado en poblaciones de cultivos microbiales puros y en mezclas en aguas negras, sólidos y sedimentos orgánicos, en los pesticidas Propacloro, Alacloro y Cicloatos. Estos tres herbicidas no fueron degradados en aguas negras ni en aguas dulces. La conversión de los productos orgánicos pueden ser detectados por los resultados que se tengan del cometabolismo: la adición de los compuestos orgánicos y de glucosa en las aguas negras dan como resultado un incremento en el número de bacterias con lo que se aumenta la degradación. Se pueden obtener bacterias que no utilizan al compuesto como fuente energética, lo que ha sugerido que la presencia de los tres sustituyentes del átomo de nitrógeno en dichos compuestos aumenten su resistencia a la degradación[48].

Unas pruebas de la estimación del papel del cometabolismo en la oxidación biológica de la degradación de compuestos fueron realizadas por Venkataramani y Ahlert (1985), usando una agua residual industrial muy contaminada. Para el análisis de los datos obtenidos desarrollaron un modelo, el cual acopla el cometabolismo y el metabolismo celular.

## 4 METODOS DE PRUEBA

### 4.1 Criterios usados en la evaluación de polímeros biodegradables

Las propiedades de un polímero han sido muy estudiadas por lo que son propiedades muy comunes para los químicos e ingenieros. Algunas propiedades no son indicadores muy buenos para analizar la capacidad degradativa de los polímeros, por ejemplo, la distribución del peso molecular, la viscosidad, requieren métodos analíticos muy precisos para poder estudiarla degradabilidad de los materiales.

La medición de la degradación por la pérdida peso no es un proceso muy exacto ya que se pueden perder fragmentos del polímero durante el manejo de las pruebas. Los cambios en las propiedades mecánicas son difíciles de interpretar con relación a las alteraciones estructurales causadas por la degradación.

Uno de los principales indicadores cualitativos de que se esta llevando a cabo la biodegradación, es una inspección visual de la superficie del polímero y si ésta tiene alteraciones, indica que hay un crecimiento de microorganismos [49]. Hay algunos métodos sofisticados que se reservan para usarse exclusivamente en investigación como lo son el

estudio por infrarrojo en donde para interpretar los resultados se utilizan las transformadas de Fourier (FTIR<sup>1</sup>) y la resonancia magnética nuclear(NMR<sup>2</sup>).

Los procedimientos de las pruebas de biodegradabilidad que fueron adoptadas por la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OECD<sup>3</sup>) [50] usan análisis específicos para poder medir la desaparición del polímero durante su exposición al proceso de biodegradación, y así poder medir el consumo de oxígeno y/o la producción de CO<sub>2</sub> lo cual muestra directamente la evolución del metabolismo microbial en la superficie del polímero. El CO<sub>2</sub> es considerado como un buen criterio para controlar la mineralización además de que es el último paso de la biodegradación de una molécula química.

El uso de un análisis específico puede ser limitado ya que éste solo puede indicar sólo una etapa de todo el proceso de biodegradabilidad por lo que con un solo análisis no se puede medir todo el proceso de biodegradación, y con esto no se puede tener la capacidad de decir si hay o no productos intermedios así como su cantidad. Por otro lado si un análisis específico es usado para medir la capacidad biodegradativa en una cierta etapa éste puede medir hasta el 100% de la capacidad en dicha etapa lo que ninguna prueba general (no específica) puede.

---

<sup>1</sup> Del idioma ingles Fourier transform infra red

<sup>2</sup> Del idioma ingles Nuclear magnetic resonance

#### 4. Métodos de prueba

---

Por lo que se cree que una de las estrategias en el uso de las pruebas podría ser el incluir el último paso de la biodegradación como un criterio para medir la capacidad de biodegradabilidad de un polímero, por lo que no habrá necesidad de un análisis específico y de una comparación entre pruebas y materiales de referencia.

Aún queda mucho trabajo que hacer para poder determinar un nivel aceptable de biodegradación el cual deberá ajustarse a un periodo de tiempo estándar y así poder ser clasificado en el OECD dentro de la clasificación de sustancias biodegradables referentes a los polímeros.

El cálculo de Tiempo de Vida Media a partir de los datos de producción de CO<sub>2</sub> ha servido para comparar la biodegradabilidad de compuestos químicos orgánicos [51].

Se ha clasificado a la biodegradación de acuerdo al tiempo que tarda en realizarse y van desde rápidos hasta muy lentos Tabla 4.1, dicha tabla se basó en los datos de Tiempos de Vida Media obtenidos de pruebas.

---

<sup>3</sup> Del idioma inglés Organisation for Economic Cooperation and Development

Tabla 4.1 Características de biodegradación de sustancias químicas

Tiempo de biodegradación	Rangos de Tiempos de Vida Media	
	bajo	alto
Rápido	1 día	7 días
Rápido moderado	7 días	4 semanas
Lento	4 semanas	6 meses
Resistente	6 meses	12 meses

#### 4.2 Sistemas controlados para la evaluación de la biodegradabilidad

Los efectos de la biodegradabilidad de los polímeros sobre el medio ambiente, deben de controlarse, por lo que las autoridades competentes han adoptado sistemas para poder limitar las cantidades y tipos de compuestos degradados, y por lo tanto su costo. Las pruebas empiezan con el primer contacto entre polímero y el medio ambiente con lo que se empieza a alterar el medio ambiente y esta alteración avanza conforme avanza el proceso de biodegradación. En las pruebas cuando se cree que se tiene un nivel aceptable de biodegradabilidad del compuesto o cuando se tienen los datos necesarios para establecer su biodegradabilidad la prueba termina.

#### 4. Métodos de prueba

---

El primer paso de una prueba consiste en simular al medio ambiente en el laboratorio, para realizar la prueba bajo condiciones extremas pero controladas. Éste tipo de prueba provee un conocimiento limitado del proceso de biodegradación puesto que el polímero a probar se llega a aclimatar a las condiciones.

Los polímeros que llegan a pasar la prueba se dice que es capaz de biodegradarse rápidamente en el medio ambiente y es clasificado como *polímero posible a biodegradarse*.

En el segundo el polímero es expuesto a un cultivo de microorganismos, con lo que la prueba se acerca un poco mas a la realidad, ya que antes de que esta etapa comience ya se tiene un tiempo de aclimatación. El polímero que pase esta etapa se clasifica como *polímero totalmente biodegradable*. Esta clasificación indica que debido a las condiciones favorables en las pruebas el producto es biodegradable, con el problema que no indica la velocidad con que realmente lo haría en el medio ambiente.

El tercer paso de la prueba esta diseñado para la aplicación repetitiva del compuesto en busca de otras rutas de degradación posible.

### 4.3 Selección del ambiente

Para poder tener datos capaces de interpretar los diferentes resultados de las distintas rutas de biodegradación usadas por los polímeros las pruebas deben incorporar el comportamiento de las condiciones particulares del medio ambiente en el diseño experimental. Las principales rutas usadas se muestran en la Tabla 4.2[52].

Tabla 4.2 Posibles rutas de degradación usadas por los polímeros biodegradables

Terrestres	Acuosas
Enterramiento	Sedimentación
Composta	Marino
Desechos orgánicos	Aguas negras
	Vías pluviales

Cada ruta afecta de manera distinta a cada polímero debido a que cada ruta ya sea terrestre o acuosa tienen características específicas.

Se ha estado buscando que los polímeros se lleguen a degradar tanto el medio acuoso como el terrestre. Ultimamente se han desarrollado condiciones adecuadas para promover la degradación en medio acuoso, dichas condiciones pueden ser incorporadas dentro de las pruebas desde el primer paso para poder dar resultados más reales.

Los biodegradabilidad de los polímeros bajo condiciones anaerobias, como las que se pueden encontrar en el medio acuoso, son aun poco entendibles y poco caracterizadas por

lo que los métodos de prueba bajo esta condición se realizan a través de una simulación de un digestor anaerobio a nivel laboratorio con lo que se puede medir la producción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$ .

El uso de la composta ha incrementado tanto en Europa como en América debido a que su uso es relativamente sencillo por lo que es usado en los tratamientos municipales. Avances en la tecnología de composta, ha traído como consecuencia que las autoridades promuevan que la gente aprenda a separar sus productos para su posterior tratamiento y así tenerlos clasificados en dos grandes rubros orgánicos e inorgánicos.

La composta es el tratamiento ideal para una rápida degradación de los productos orgánicos. Las temperaturas usadas en la composta son generalmente altas con lo que se obtiene un eficiente tratamiento además de que estas temperaturas se pueden usar para incrementar la acción de los oxidantes de algunos polímeros biodegradables los cuales fueron diseñados especialmente para ser tratados por composta.

La composta es un proceso difícil de simular debido a que las condiciones del proceso real son muy heterogéneas por lo que los resultados a nivel laboratorio pueden traer diferencias con lo que pasa en la realidad[53].

El enterrado en suelo es una manera tradicional para analizar la degradación de algunas muestras, debido a su similitud en las condiciones con que se disponen los desechos. Carece completamente de reproducibilidad debido a las dificultades inherentes al control de los factores climatológicos y a la gran diversidad de poblaciones biológicas presentes.

Generalmente, las muestras son enterradas en el suelo por periodos mayores a dos años. Al final de este periodo se estudian los cambios en las propiedades como la forma, peso y resistencia mecánica. Estas pruebas proveen resultados cualitativos de la degradación. Para la obtención de resultados cuantitativos y reproducibles, se utilizan pruebas de degradación por cultivos de microorganismos o enzimas purificadas.

La degradación con desechos orgánicos es generalmente una degradación microbiana, la cual funciona mediante cultivos de microorganismos y enzimas purificadas, los carbonos y nitrógenos de las cadenas poliméricas sirven para el crecimiento de los microorganismos. Entre los microorganismos los hongos son más utilizados que las bacterias, el grado de degradación de las muestras poliméricas se determina observando el crecimiento evidente de las colonias, el incremento en masa celular, la producción de bióxido de carbono, el consumo de oxígeno, el análisis de formación de productos, y los cambios inherentes al polímero.

Entre las propiedades físicas de la muestra que son medidas, están los cambios en el peso molecular, la distribución de pesos moleculares, la viscosidad, la fuerza o resistencia a la tensión, las pérdidas de peso en las muestras y los cambios morfológicos de las muestras.

Por ejemplo, los estudios de cambios morfológicos de las superficies poliméricas, consisten en exponer las películas del polímero a la presencia de microorganismos o enzimas, lo cual se hace a temperatura constante por periodos de una semana o mayores. El

crecimiento se registra dentro de una escala 1 - 4, dependiendo del porcentaje de área cubierta por el crecimiento de microorganismos:

1 = 0 - 10%, 2 = 10 - 30%, 3 = 30 - 60%, 4 = 60 - 100%

Al final de la prueba, los polímeros remanentes son extraídos con solventes orgánicos para su análisis en cromatografía. Se desarrollan análisis tanto de las fases líquidas como de las sólidas.

La degradación total por microorganismos puede ser el resultado de múltiples etapas de reacciones catalizadas por enzimas y por reacciones que no involucran catalizadores. Estas resultan extremadamente complejas y su interpretación cuantitativa es usualmente muy complicada.

Las macromoléculas de origen natural son generalmente degradadas en sistemas biológicos por medio de hidrólisis seguida de un proceso de oxidación. Las enzimas hidrolíticas tal como *Quimotripsina*, *Trypsina*, *Papaina*, y *Subtilisina* son usualmente utilizadas en los estudios *in vitro* de la degradación de polímeros.

### 4.4 Selección de la metodología más apropiada.

La selección de la metodología se realiza por medio de diagramas de flujo lo cual trae como consecuencia que no se generen datos innecesarios e irrelevantes[54].

Una vez que se tienen el diagrama de flujo el usuario se enfrenta a diferentes alternativas las cuales se dan de acuerdo a los datos obtenidos.

Por lo que para escoger una alternativa se requiere conocer datos sobre la concentración y de las características del ambiente con el que el producto tendrá contacto, lo cual puede ser uno o más ambientes, posteriormente se realizará una prueba para saber la capacidad biodegradativa del polímero, una vez que se ha demostrado la biodegradabilidad del polímero se procede a la aplicación de programas de prueba.

### 4.5 Descripción de los métodos de prueba.

#### 4.5.1 *Pruebas rápidas para “ polímeros posibles a biodegradarse ”.*

Las cinco pruebas descritas en la guía de OECD para compuestos químicos han sido aceptadas por EC y la EPA. Los cuales se ven en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Pruebas descritas por la guía de OECD

Título	OECD referencia
Prueba AFNOR modificada	301A
Prueba Sturm modificada	301B
Prueba MITI modificada	301C
Prueba de la botella	301D
Prueba primaria OECD modificada cerrada	301E

Estas pruebas son similares en muchos aspectos: ya que son en medio acuoso y operan bajo condiciones aeróbicas además de son métodos no específicos de análisis los cuales son usados para seguir el curso de la biodegradación. Todas las pruebas corren durante 28 días sin periodo de aclimatación[55].

Los análisis no específicos utilizados son: disolución de carbón orgánico (DOC<sup>4</sup>), disolución de la concentración de oxígeno y evolución del CO<sub>2</sub>. Aquellos métodos en los que se utiliza la medición del DOC requieren que la sustancia a medir sea soluble en agua, esto se describe en las reglas 301A y 301E que son especiales para polímeros biodegradables. Cuando se usan polímeros insolubles se debe de maximizar el contacto del mismo con un cultivo de plancton para que la dispersión sea adecuada.

Las principales diferencias entre las pruebas son los parámetros que miden así como el grado de aceptación por lo que en la Tabla 4.4 se muestran estos parámetros y los criterios de aceptación de las pruebas.

<sup>4</sup> Del idioma inglés Dissolved organic carbon

Tabla 4.4 Criterio de aceptación en pruebas de *polímeros posible a biodegradarse*.

Prueba	parámetros de prueba	criterio de aceptación
AFNOR modificada	pérdida de DOC	= 70% de pérdida del DOC
Sturm modificada	evolución de CO <sub>2</sub>	= 60% producción de CO <sub>2</sub>
MITI modificada	consumo de O <sub>2</sub>	= 60%de consumo
botella cerrada	consumo de O <sub>2</sub>	= 60%de consumo
OECD modificada	pérdida de DOC	= 70% de pérdida del DOC

Las pruebas más usadas son las de Sturm y la de la botella cerrada por lo que sólo se explicarán estas.

#### Prueba de Sturm

La prueba de Sturm modificada parece ser la preferida para los materiales poliméricos. Esta prueba ha sido especificada por autoridades italianas para su uso en polímeros biodegradables y ha sido evaluada por el Grupo de Polímeros Biodegradables del Grupo Internacional de Investigación del Deterioro[56].

El principio del método de Sturm es que a un cierto compuesto químico definido como nutriente mineral el cual esta libre de carbón orgánico se mezcla con la solución del polímero a probar en dos concentraciones (10 y 20 mg l<sup>-1</sup>).

## 4. Métodos de prueba

Posteriormente se añade un cultivo de microorganismo en la misma solución a una concentración de  $1-20 \times 10^6 \text{ ml}^{-1}$ . El sistema se mantiene a temperatura ambiente por un periodo de 28 días. El  $\text{CO}_2$  producido es atrapado en medio básico y se mide como carbonato usando un analizador de carbón. El arreglo de la prueba se muestra en la figura 4.1

Después de tener los datos de producción del  $\text{CO}_2$  y se compara con el  $\text{CO}_2$  teórico que la muestra produciría si se degradara al 100% con lo que se obtiene un porcentaje de degradación del polímero. Se tiene que en cuenta que como los datos experimentales se comparan con un cálculo teórico con lo que es posible detectar el 100% de degradación del polímero usando este criterio.

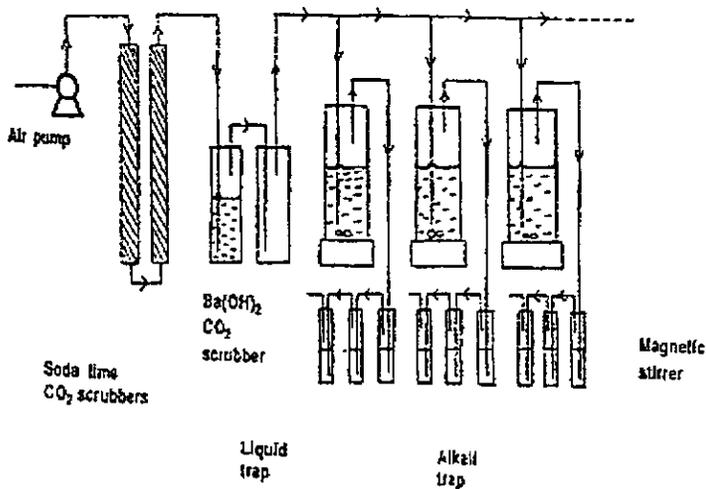


Figura 4.1 Arreglo esquemático de la prueba de Sturm modificada.

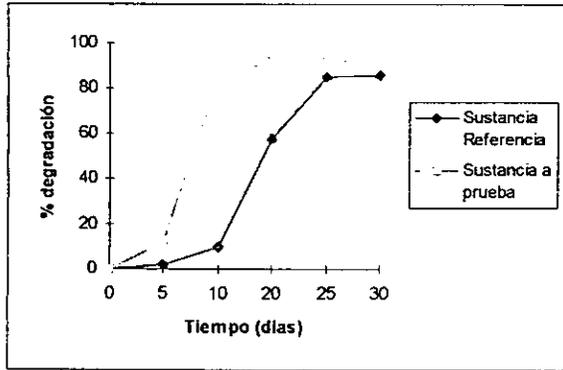


Figura 4.2 Gráfico de muestra el avance de biodegradabilidad

Para un compuesto químico catalogado como un *polímero posible a biodegradarse* debe de producir alrededor del 60% de  $\text{CO}_2$  teórico en 28 días, por lo que en 10 días alcanzará el 10% como se muestra en la figura 4.2

El error de las pruebas en sustancias solubles es del  $\pm 5\%$ . Para las sustancias insolubles la reproducibilidad depende mucho de la eficiencia de la dispersión.

Como alternativa se tiene al método de Sturm modificado, en este caso la medición de la demanda bioquímica de oxígeno del polímero se realiza en 28 días ( $\text{BOD}_{28}$ ). Este método es probablemente el más riguroso de los métodos acuosos debido a la baja cantidad de microorganismos (alrededor de  $10^2$  microorganismos  $\text{ml}^{-1}$ ) y a la poca cantidad de polímero que puede ser utilizado (normalmente entre 2 y 4  $\text{mg l}^{-1}$ ).

Para este método se requiere calcular correctamente la demanda teórica de oxígeno (determinación teórica) o ya sea la demanda química de oxígeno (determinada experimentalmente) del polímero a probar el cual se debe encontrar a un nivel máximo de 1.5 veces la cantidad máxima de oxígeno con el cual se puede disolver en agua a la temperatura ambiente. Lo cual se determina de la siguiente manera.

Si se toma a la glucosa como ejemplo, la demanda teórica de oxígeno es calculada como  $1.07 \text{ mg O}_2 \text{ mg}^{-1}$  de glucosa y la concentración de  $\text{O}_2$  disuelto en agua a  $20^\circ\text{C}$  es de  $9 \text{ mg l}^{-1}$ . Para garantizar que 50% del  $\text{O}_2$  disuelto permanece hasta el final de la prueba el total del oxígeno demandado no debe pasar de  $4.5 \text{ mg l}^{-1}$ , además de que la concentración máxima de glucosa debe estar en  $4.2 \text{ mg l}^{-1}$ .

La demanda teórica de oxígeno ( $\text{TOD}^5$ ) de un compuesto químico con fórmula  $\text{C}_c\text{H}_h\text{O}_o$  es la siguiente:

$$\text{TOD} = 16[2c + h/3 - o] / \text{peso molecular} [\text{mg O}_2 \text{ mg}^{-1} \text{ sustancia}]$$

Donde:

c = número de carbonos presentes en la fórmula

h = número de hidrógenos presentes en la fórmula

o = número de oxígenos presentes en la fórmula

Para la determinación de la demanda teórica de oxígeno se requiere conocer la fórmula de la sustancia a probar. Esto puede ser difícil en los materiales poliméricos.

### Método de la botella cerrada

El método de la botella cerrada es como sigue. Una cantidad predeterminada de la sustancia a probar se añade a un compuesto químico en solución de sales minerales. La solución es cultivada con microorganismos y posteriormente se coloca en botellas cerradas[57].

Las botellas son incubadas en la oscuridad a  $20 \pm 1$  °C y periódicamente se mide la cantidad de oxígeno disuelto. El oxígeno consumido es determinado y comparado con la demanda teórica de oxígeno o con la demanda química de oxígeno.

#### 4.5.2 Pruebas para "polímero totalmente biodegradable".

Para poder encontrar el nivel de biodegradabilidad se necesita realizar pruebas secuenciales, es decir una prueba tras de otra. Hay cuatro pruebas recomendadas por OECD las cuales se muestran en la tabla 4.5

---

<sup>5</sup> Del idioma ingles Theoretical oxygen demand

---

Tabla 4.5 Pruebas recomendadas por OECD para totalmente biodegradable

Titulo	OECD referencia
Prueba SCAS modificada	302A
Prueba Zahn-Wellens modificada	302B
Prueba MITI modificada	302C
Biodegradabilidad inherente	304A

Para estas pruebas la habilidad del polímero a biodegradarse no se considera como un criterio de aceptación, se considera a un polímero capaz de biodegradarse cuando se degrada por sí solo un 20% de la masa original sin la adición de aditivos. La duración de las pruebas es por 28 días y se recomienda un periodo de aclimatación para poder tener mejores resultados como se ve en la figura 4.3[58]

El uso de sustancias radiomarcadas, se puede usar la biodegradación se realiza en poco tiempo ya que se puede medir el desarrollo de la misma, entre las sustancias radiomarcadas se utilizan al  $^{12}\text{C}$  del  $^{14}\text{C}$ . Los compuestos letales solo se requieren radiomarcarse cuando se requiere medir dichas concentraciones. El radiomarcaje es una técnica extremadamente sensible e inequívoca en los resultados que produce.

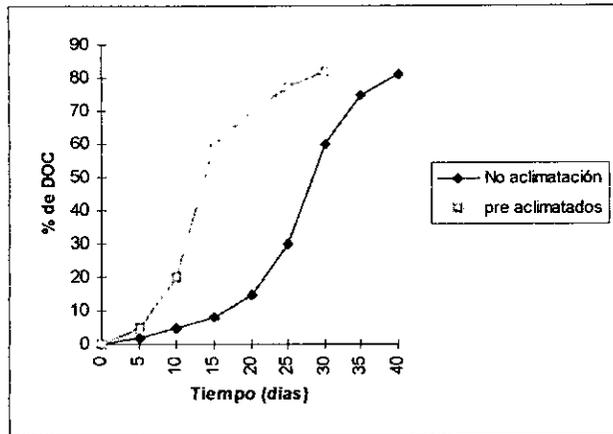


Figura 4.3 Comparación en la biodegradación de polímeros con y sin periodo de aclimatación

Los sistemas de prueba varían en el diseño pero todas miden ya sea el consumo de  $O_2$ , o la evolución de  $CO_2$  o la pérdida de DOC. Para los sistemas acuosos el cultivo de microorganismos puede ser de materia orgánica así como pueden ser de una mezcla de microorganismos del medio ambiente. No se permite el uso de microorganismos que no sean producidos durante el proceso de aclimatación. La tabla 4.6 muestra la cantidad de microorganismos a adicionar en cada prueba.

Tabla 4.6 Niveles de adición de la sustancia a las pruebas de *polímeros totalmente biodegradable*.

Prueba	niveles de microorganismos
SCAS modificada	20 mg l <sup>-1</sup> como DOC
Zahn-Wellens modificada	50-400 mg l <sup>-1</sup> como DOC
MITI modificada	30 mg l <sup>-1</sup> sustancia
Biodegradabilidad inherente	10 mg kg <sup>-1</sup> materia orgánica

## 4. Métodos de prueba

Para que estos sistemas funcionen correctamente se requieren ciertos tipos de materia. La tabla 4.7 muestra los diferentes tipos de materias orgánicas utilizadas así como sus principales características. Debido a que la biodegradabilidad es el parámetro a estudiar, se debe de medir la producción de la biomasa y la composición de la misma. La producción de la biomasa es directamente proporcional a la cantidad de materia orgánica utilizada.

Tabla 4.7 Criterio de aceptación en pruebas de *polimeros totalmente biodegradable*.

Tipo de materia orgánica	características	niveles
Alfisol	pH:	5.5-6.5
	Carbón orgánico	1-1.5 %
	Capacidad de intercambio cationico:	10-20 meq
Spodosol	pH:	4.0-5.0
	Carbón orgánico	1.5-3.5 %
	Capacidad de intercambio cationico:	<10 meq
Entisol	pH:	6.6-8.0
	Carbón orgánico	1-4 %
	Capacidad de intercambio cationico:	>10 meq

### 4.5.3 Pruebas de simulación

Las simulaciones realizadas en los laboratorios se basan en tratamientos aerobios y anaerobios en medio acuoso. Este tipo de métodos requieren que las muestras sean puestas con seguridad dentro del medio acuoso donde van a ser probadas, y esto es por medio de contenedores. Los contenedores generalmente están contruidos en acero inoxidable, los cuales son sumergidos en el medio acuoso y las muestras son removidas periódicamente.

El principal objetivo de la simulación en los laboratorios es el de para poder determinar la ultima etapa de la biodegradación además de que se pueden hacer estudios por periodos de largo tiempo[59].

### 4.6 Otros métodos para establecer la biodegradabilidad de los polímeros

Muchos métodos se han desarrollado a través de los últimos 30 años para poder establecer la capacidad biodegradativa de los polimeros, los cuales serán mencionarlos debido que han establecido bases para el entendimiento del proceso de biodegradación, además de que los datos obtenidos son de mucha utilidad. Hay dos métodos de prueba usados: el de Petri y cámara ambiental[60].

#### 4.6.1 Petri

Este método está incluido en los principales códigos del mundo en Estados Unidos (ASTM), Alemania (DIN), Francia (AFNOR), Suiza (SN), y por los estándares internacionales (ISO). En este método se coloca el polímero a probar en una superficie de sales minerales de agar dentro de una caja de Petri la cual debe de estar libre de carbón.

El polímero a probar y el agar son inundados con cultivos de hongos o bacterias, la caja de Petri se incuba a temperatura constante por unos 21 o 28 días. El polímero a probar es examinado periódicamente para poder determinar el crecimiento de los hongos o bacterias.

La pérdida de peso, los cambios mecánicos y eléctricos pueden ser determinados a través de pruebas posteriores, dichas pruebas deben realizarse con mucho detenimiento.

### 4.6.2 Cámara ambiental

Este tipo de prueba se lleva a cabo en ambientes de alta humedad (>90 %), situación favorable al crecimiento de los microbios, el polímero a probar se coloca dentro de la cámara dentro de contenedores de acero inoxidable, posteriormente el polímero es rociado con un hongo y se deja en reposo durante 28 a 56 días a temperatura constante.

### 4.7 Métodos de prueba desarrollados para el futuro.

La industria y las autoridades han reconocido la necesidad de desarrollar nuevos métodos de análisis para poder evaluar a los polímeros biodegradables[61].

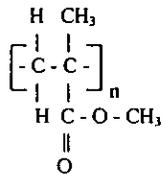
ASTM ha desarrollado pruebas para poder evaluar plásticos en sistemas aerobios y anaerobios dentro del medio ambiente.

Una de las principales preocupaciones a futuro es la obtención de datos en las rutas de biodegradación, con lo que será necesario desarrollar métodos de prueba que midan el metabolismo de los microorganismos en los polímeros, hay ciertas pruebas que actualmente ya se utilizan en la agricultura específicamente en la aplicación de pesticidas.

## 5 BIODEGRADABILIDAD EN POLÍMEROS

Los tipos de degradación de los polímeros son básicamente: degradación térmica, mecánica, fotoquímica, radiación química, biológica y química, estos tipos de degradación pueden presentarse en forma independiente o conjunta, por ejemplo se pueden tener polímeros que degraden las moléculas a olefinas por efectos fotoquímico seguido de un ataque biológico, es decir, ataque por microorganismos, o primero un ataque químico como sería la oxidación seguido de ataque biológico..

### 5.1 Polimetil metacrilato (PMMA)

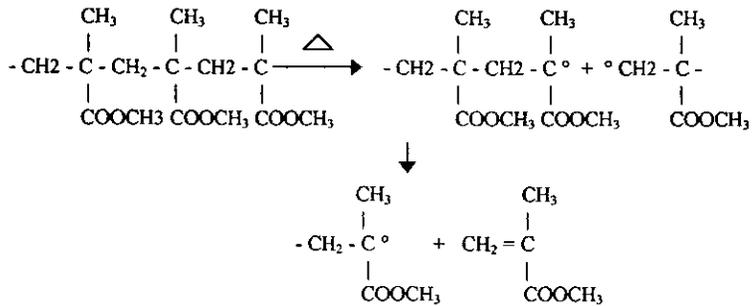


La más conocida y sobresaliente propiedad del PMMA, mejor conocido como “Acrílico” es su excelente transparencia. Esta característica está soportada en su buena rigidez, aceptable resistencia al impacto, gran resistencia al intemperismo y buena resistencia química, excepto para algunos solventes orgánicos[62].

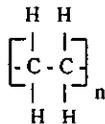
A diferencia de la mayoría de los termoplásticos, es común obtener este polímero en forma de láminas hechas mediante un proceso de vaciado conocido como “casting”, aunque también se presenta en forma de gránulos o pellets para procesarse por inyección y extrusión.

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

El Acrílico se puede usar en forma transparente natural o coloreado para diversos artículos que van desde domos, piezas decorativas, luminarias, anuncios luminosos, calaveras de automóvil. Como lámina opaca se usa para la fabricación de muebles de baño, por ejemplo las tinas de "jacuzzi".



### 5.2 Polietileno



El polietileno es el polímero que ocupa el primer lugar en volumen de consumo nacional y mundial[63,64].

Su temperatura de fluidez, se encuentra entre 110 y 135°C. su baja temperatura de transición vítrea (Tg) está asociada con una buena retención de propiedades mecánicas incluyendo flexibilidad y resistencia al impacto a bajas temperaturas.

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

---

Los Polietilenos se clasifican según su densidad, propiedad que es un buen indicador del nivel de cristalinidad, el cual a su vez afecta en forma directa muchas propiedades, tales como tenacidad, permeabilidad a gases y resistencia a grasas.

Los grados de Polietileno también se clasifican de acuerdo a su índice de fluidez, propiedad que refleja su peso molecular. Esta propiedad es particularmente importante para su procesamiento, ya que los diversos métodos exigen diferentes índices de fluidez. Por ejemplo, el moldeo por inyección requiere de grados de alto flujo mientras que la extrusión y termoformado requieren de grados de fluidez baja.

Para su transformación y uso es importante considerar que se pueden utilizar numerosos aditivos para cambiar considerablemente algunas de las propiedades de los polietilenos. Por ejemplo, las elevadas temperaturas y la radiación UV, provocan la oxidación de la molécula del Polietileno que se refleja en una apariencia amarillenta en el producto, la cual puede reducirse con la adición de absorbedores de radiaciones UV y antioxidantes. La flamabilidad puede controlarse a través de retardantes a la flama y sus propiedades superficiales pueden modificarse con el uso de agentes deslizantes, de entrecruzamiento o por tratamientos externos como el tratamiento corona. En los últimos desarrollos, los polietilenos también han sido modificados con aditivos foto y biodegradables.

### Polietileno de Baja Densidad (LDPE)

Tiene una estructura ramificada y es amorfo, se comporta como un material altamente flexible y su apariencia natural es translúcida. Flota en agua y en la solución de alcohol al 50%, con densidad en el rango de 0.910 a 0.925 g/cm<sup>3</sup>.

Sus principales aplicaciones son las bolsas y películas de empaque, tubo conduit y de riego, recubrimiento de alambre y cable, juguetes y tapas.

### Polietileno de Alta Densidad (HDPE)

Tiene una estructura ramificada y es cristalino, presenta una menor flexibilidad que el de baja densidad debido a su mayor peso molecular, por lo que se clasifica como un polímero semi-rígido. Su rango de densidad es de 0.941 a 0.965 g/cm<sup>3</sup>.

Los artículos fabricados con este tipo de Polietileno son enseres domésticos, como cubetas, tinas y recipientes de cocina, botella para jugos, shampoos, productos químicos y aceites industriales, así como cajas para refrescos, tarimas, juguetes, tapas y tubería para conducción de líquidos a alta presión.

### Polietileno Lineal (LLDPE)

El bajo grado de cristalinidad del Polietileno convencional de Baja Densidad es atribuido a las frecuentes ramificaciones cortas y largas las cuales se forman durante la polimerización del etileno bajo alta presión.

Recientemente un nuevo tipo de Polietileno denominado Polietileno Lineal de Baja Densidad incrementa su popularidad debido a sus propiedades superiores al Polietileno convencional de Baja Densidad.

Su estructura lineal se logra mediante un proceso de polimerización de baja presión en presencia de catalizadores especiales y pequeñas cantidades de  $\alpha$ -olefinas como monómeros, cuyo papel es el de uniformar las ramificaciones cortas a lo largo de una estructura lineal.

El polietileno lineal de baja densidad comparado con el convencional de baja densidad del mismo valor de densidad e índice de fluidez en aplicaciones tales como películas y productos moldeados flexibles, es utilizado cuando se requiere mayor impacto, resistencia al rasgado y resistencia química en general, y permite en particular disminuir los calibres de películas proporcionando un mayor rendimiento. Sin embargo, su procesamiento requiere ciertos ajustes en el diseño y condiciones de operación de los equipos convencionales.

### Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (UHMWPE)

Este tipo de Polietileno presenta un peso molecular 10 veces mayor al del Polietileno regular. La polimerización permite moléculas lineales asociadas con una alta densidad y una elevada cristalinidad, aunque la densidad reportada corresponde al rango usual de alta densidad (0.940 a 0.980 g/cm<sup>3</sup>). El comportamiento térmico del material es más elastomérico que de plástico, es decir, que el plástico se conserva rígido aún y cuando se someta a un calentamiento continuo, y esto es debido a los puntos de entrecruzamiento que imposibilitan el deslizamiento de las macromoléculas.

El plástico se degradará cuando alcance su temperatura de descomposición, requiriendo de procesos especiales para su transformación como son el moldeo por compresión y extrusión forzada con los cuales se obtienen barras y placas para su maquinado posterior.

El UHMWPE tiene ciertas propiedades sobresalientes que lo califican como polímero de ingeniería. Su resistencia química es elevada y tiene una gran resistencia al envejecimiento, a la abrasión, al impacto y a la fatiga.

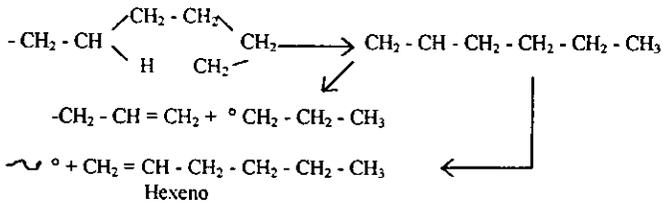
Encuentra aplicaciones como sustituto de metales para la fabricación de engranes, levas, poleas, tornillos alimentadores, bases para suajado y corte.

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

El polietileno se puede degradar por depolimerización y por oxidación.

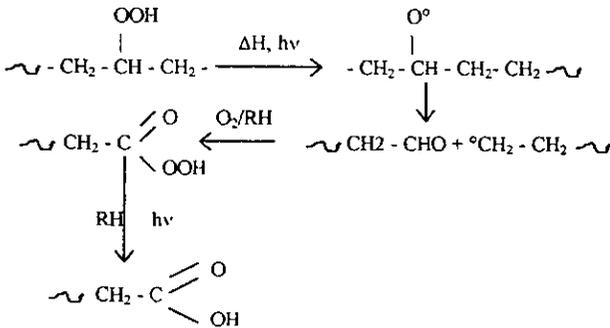
### Depolimerización

Los productos que se obtienen son productos muy complejos por lo que se recomienda que la degradación del polietileno se lleve a cabo solo cuando sea muy necesario. En la degradación hay un decremento en el peso molecular acompañado de transferencias intermoleculares e intramoleculares las olefinas que se producen en mayor cantidad son el hexeno y el propeno.

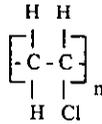


### Oxidación

La fisión de la cadena del Polietileno por oxidación se puede representar:



### 5.3 Policloruro de Vinilo (PVC)



Este polímero conocido más comúnmente por sus siglas **PVC**, es uno de los polímeros denominados comodities y se considera también el más versátil debido a su posibilidad de formulación con distintos tipos de aditivos que pueden alterar sus propiedades considerablemente dando lugar a una amplia variedad de aplicaciones como compuesto rígido, flexible, plastisol, organosol y espumas, que se pueden procesar por todos los métodos convencionales para polímeros, desde extrusión, inyección y soplado hasta procesos especiales como sinterización, calandreo y rotomoldeo[66].

Su resistencia al intemperismo puede ser excelente cuando se incorporan los aditivos convenientes, lo que explica sus extensos usos exteriores para construcción en Europa y Estados Unidos. En México debido al ángulo de incidencia de los rayos solares puede presentar ciertos problemas de degradación sin la debida modificación con aditivos absorbedores de luz ultravioleta.

La presencia de los átomos de cloro en la unidad repetitiva está asociada con la propiedad de autoextinguibilidad de este polímero.

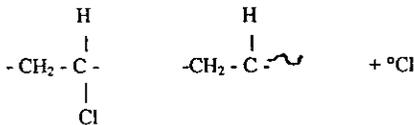
## 5. Biodegradabilidad en polímeros

El uso de estabilizadores al calor como aditivo en el PVC, es indispensable para facilitar el procesamiento y evitar la degradación causada por las altas temperaturas.

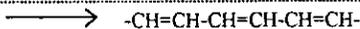
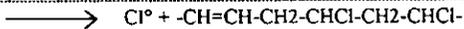
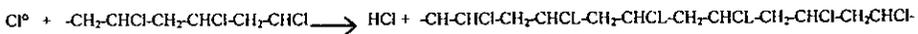
El PVC presenta buenas propiedades aislantes para sistemas eléctricos de baja frecuencia. A elevadas frecuencias la pérdida dieléctrica es alta, de hecho, la generación de calor asociada es utilizada ventajosamente para la configuración de artículos como salvavidas y juguetes sellados por alta frecuencia.

La degradación térmica del PVC da productos como el ácido clorhídrico y dióxido de carbono.

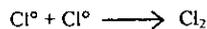
iniciación



propagación



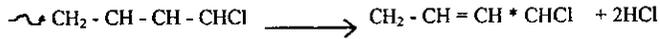
terminación



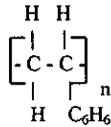
Alternativa



o



#### 5.4 Poliestireno (PS)



Es uno de los polímeros denominados commodities.

Como la mayoría de los polímeros, éste se encuentra disponible en una amplia variedad de grados que corresponden a diferentes métodos de fabricación y formulación con diversos tipos de aditivos[67].

Básicamente, existen tres tipos de poliestireno:

- ⊖ Poliestireno Cristal
- ⊖ Poliestireno resistente al Impacto
- ⊖ Poliestireno Expandible

### Poliestireno Cristal

Se trata del homopolímero que se obtiene que se obtiene directamente de la polimerización del estireno. Es de estructura amorfa, se considera uno de los polímeros de mayor transparencia y brillo superficial. Sin embargo, también presenta alta rigidez y fragilidad.

Es considerado también como uno de los polímeros de más fácil procesamiento. No requiere secado y presenta mínimas contracciones de moldeo.

Se fabrican piezas de diseños complicados por el método de inyección y, por extrusión, se producen perfiles y lámina para termoformado o cancelería.

Sus aplicaciones se dirigen a campos donde no se requiera de estabilidad a la intemperie ya que la luz ultravioleta causa amarillamiento y pérdida de propiedades mecánicas.

Sus usos más comunes son los estuches para audio cassettes, envases y vajillas desechables, algunos juguetes, cancelería para interiores y joyería de fantasía.

### Poliestireno resistente al Impacto

Debido a la fragilidad del homopolímero de estireno sin modificar, se desarrollaron grados con mayores índices de resistencia al impacto, a través de la copolimerización del estireno con polímeros elastoméricos principalmente polibutadieno.

Esta modificación se efectúa por el método de copolimerización al azar, provocando una reducción de la transferencia dependiendo de la cantidad de polibutadieno que se utilice, que puede ser desde 2% hasta 9%, que a su vez genera otra subclasificación:

- ⊕ Poliestireno Medio Impacto (2% a 5%)
- ⊖ Poliestireno Alto Impacto (5% a 9%)

El poliestireno Medio Impacto es translúcido y se emplea prácticamente en las mismas aplicaciones del Poliestireno Cristal donde la transparencia no es importante y se requiere de una mayor resistencia al impacto, por ejemplo en el cuerpo del cassette tanto de audio como vídeo.

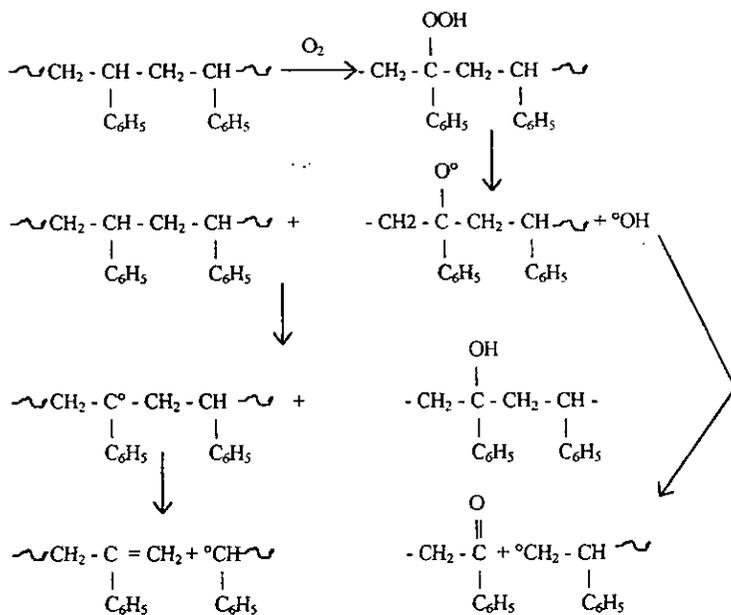
El Poliestireno Alto Impacto presenta apariencia opaca por su alto contenido de butadieno y es empleado en la fabricación de algunas carcasas de uso ligero.

### Poliestireno Expansible (EPS)

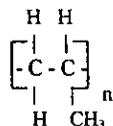
Cuando durante la polimerización del monómero de estireno se incorpora una agente expansor como el n-pentano se logra obtener un producto que puede ser espumado cuando se somete a un procesamiento que involucra el uso de vapor saturado.

La espuma de Poliestireno presenta excelentes propiedades de aislamiento térmico y acústico, tiene muy baja densidad, utilizándose en construcción de viviendas, edificios, aislante de depósitos frigoríficos, vasos desechables del tipo térmico, empaques para uso agrícola, pesca y artículos frágiles que requieran protección contra los golpes. Se distingue como un producto blanco muy ligero y de estructura celular que puede desmoronarse.

En la degradación del poliestireno, hay formación de peróxidos en la etapa inicial de la reacción la descomposición de los peróxidos son causa de la ruptura de las cadenas.



### 5.5 Polipropileno



EL Polipropileno es uno de los polimeros conocidos como comodities por su alto volumen de consumo, es en muchos aspectos muy parecido al Polietileno de Alta Densidad[68].

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

---

Su elevado punto de fluidez 175°C proporciona una mejor resistencia térmica, que permite su uso en productos que requieren esterilización o pasteurización por calor como lo son las jeringas desechables o envases para alimentos.

Presenta una densidad menor del rango de 0.89 a 0.91 g/cm<sup>3</sup>. En contraste al Polietileno, no existe variación significativa en la tendencia a la cristalización entre los distintos grados. Algunos aditivos como los agentes nucleantes y las condiciones de procesamiento pueden tener un fuerte efecto en la estructura cristalina y en consecuencia, en sus propiedades finales.

En general el Polipropileno presenta excelente resistencia química. Puede ser ligeramente atacado por algunos hidrocarburos no polares, también es sensible a la degradación por oxidación con calor o radiación UV, pero puede protegerse con aditivos adecuados. Presenta una moderada rigidez y tenacidad por lo que se clasifica como un polímero semirígido. Su resistencia a la abrasión es particularmente buena en comparación con el Polietileno.

Existen dos tipos de Polipropileno: Homopolímero y Copolímero. Los primeros tienden a ser frágiles a bajas temperaturas debido a su alta temperatura de transición (T<sub>g</sub>) de -20°C

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

---

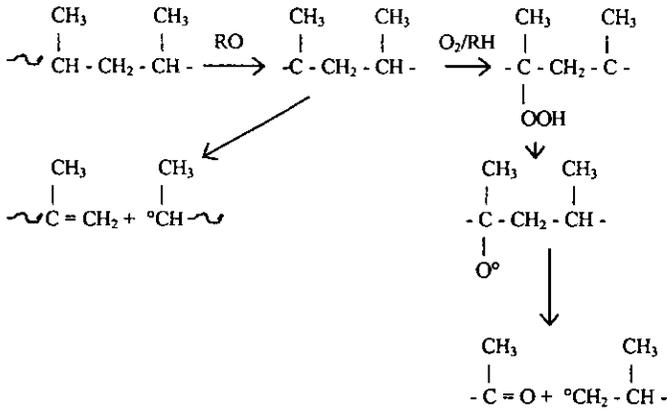
Los Copolímeros son más tenaces, se obtienen a partir de la copolimerización del propileno con pequeñas cantidades de etileno, butilo o elastómeros de etileno - propileno. El Polipropileno en general se puede procesar por los métodos convencionales para termoplásticos: Inyección, Extrusión, Soplado, Termoformado.

Las aplicaciones más importantes del Polipropileno son las películas biorientadas utilizadas en el empaque de botanas, pastas, galletas y productos secos en general, fibras textiles para bajo alfombras, raffia para la confección de costales, cuerdas y cabos marinos, cintas adhesivas y ornamentales, así como diversos artículos moldeados por inyección para la industria automotriz como carcazas de baterías y depósitos de aceite.

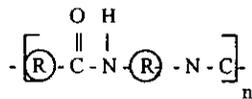
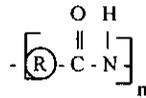
Para el sector doméstico se usa en recipientes y contenedores para alimentos. Los grados modificados con cargas se emplean para aplicaciones de uso más rudo igualmente en industria automotriz y algunos aparatos electrodomésticos.

La degradación del Polipropileno se realiza a altas temperaturas

## 5. Biodegradabilidad en polímeros



### 5.6 Poliamidas



El grupo de las Poliamidas también conocidos como “Nylons” es uno de los más variados, se caracterizan para contener cadenas con unidades repetitivas de tipo Amida[69].

Son consideradas como polímeros de ingeniería y, dependiendo del proceso utilizado para la obtención y del tipo de materias primas, se pueden lograr innumerables grados de estos polímeros.

Aunque pueden ser clasificados de muchas formas, la división más común es por el tipo de reacción utilizada para su obtención:

- Por Adición.- Utiliza lactamas de estructura cíclica, donde la materia prima más común es la caprolactama, que origina la denominada Poliamida 6, por contener seis átomos de carbono en su estructura molecular como unidad repetitiva.
  
- Por Condensación.- Utiliza diaminas y ácidos grasos. Dependiendo del número de carbonos de cada reactivo, la Poliamida obtendrá su nombre, siendo la más común de este tipo la Poliamida 6/6 por provenir de la hexametildiamina y del ácido adípico.

Las Poliamidas más utilizadas comercialmente son la Poliamida 6 y la Poliamida 6/6, siendo muy parecidas en sus propiedades.

El éxito de este tipo de materiales como una de las principales clases de plásticos de ingeniería está asociado con su buen balance de propiedades mecánicas y químicas. Sobresale su resistencia al desgaste y abrasión así como a la fatiga, tensión e impacto.

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

---

Una característica importante que debe considerarse en el uso de las Poliamidas es su elevada absorción de humedad que ocasiona una pobre estabilidad dimensional, y por tanto, para su procesamiento es indispensable su secado previo.

La resistencia térmica es particularmente buena, siempre y cuando no se sometan a cargas fluctuantes. Existen grados modificados con cargas minerales y fibra de vidrio con lo cual se logran propiedades de resistencia al impacto, a la tensión y térmicas superiores a los convencionales. También existen tipos autoextinguibles mediante el uso de aditivos retardantes a la flama.

Las numerosas aplicaciones de las Poliamidas incluyen una gran variedad de componentes mecánicos como engranes, bujes, levas e incluso carcazas completas de aparatos de uso rudo. La industria utiliza piezas donde la resistencia química y térmica del Nylon es importantes, por ejemplo en el tapón de la gasolina, depósitos de aceite, mangueras y cables.

Como película el Nylon presenta baja permeabilidad al oxígeno, grasas y aceites, lo que ha abierto el mercado de laminaciones para empaque de carnes y quesos envasados al alto vacío.

También es posible encontrar al Nylon del tipo 6 como fibra de uso textil y monofilamentos usados para la confección de cuerdas para llantas, redes e hilo quirúrgico.

## 5. Biodegradabilidad en polímeros

---

Una característica importante que debe considerarse en el uso de las Poliamidas es su elevada absorción de humedad que ocasiona una pobre estabilidad dimensional, y por tanto, para su procesamiento es indispensable su secado previo.

La resistencia térmica es particularmente buena, siempre y cuando no se sometan a cargas fluctuantes. Existen grados modificados con cargas minerales y fibra de vidrio con lo cual se logran propiedades de resistencia al impacto, a la tensión y térmicas superiores a los convencionales. También existen tipos autoextinguibles mediante el uso de aditivos retardantes a la flama.

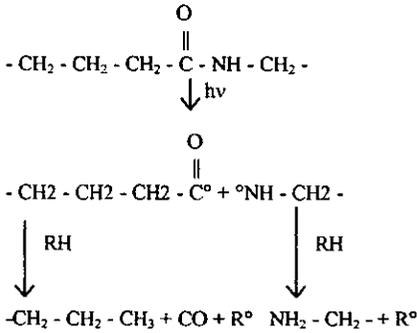
Las numerosas aplicaciones de las Poliamidas incluyen una gran variedad de componentes mecánicos como engranes, bujes, levas e incluso carcazas completas de aparatos de uso rudo. La industria utiliza piezas donde la resistencia química y térmica del Nylon es importantes, por ejemplo en el tapón de la gasolina, depósitos de aceite, mangueras y cables.

Como película el Nylon presenta baja permeabilidad al oxígeno, grasas y aceites, lo que ha abierto el mercado de laminaciones para empaque de carnes y quesos envasados al alto vacío.

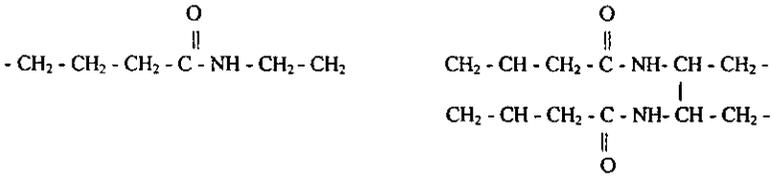
También es posible encontrar al Nylon del tipo 6 como fibra de uso textil y monofilamentos usados para la confección de cuerdas para llantas, redes e hilo quirúrgico.

Otros tipos de Nylon de mayor peso molecular se usan para la fabricación de cerdas para cepillos de dientes.

Rompimiento de cadena



Eslabonamiento



## 6 CONCLUSIONES

Tradicionalmente los polímeros se han utilizado por su gran capacidad para evitar la degradación por medio de microorganismos, esto comparado con las macromoléculas naturales como la celulosa y las proteínas, lo que trajo como consecuencia que se iniciaran estudios sobre polímeros para poder prevenir o retardar el ataque que los hongos, bacterias, insectos, etc., tratando de evitar su deterioro.

Dichos estudios han servido para poder entender los mecanismos de degradación de los polímeros, sólo que en la actualidad se busca aprovechar dichos mecanismos para poder realizar polímeros con tiempos de vida cortos.

La presencia del almidón en los compuestos polímero/almidón influye de manera significativa en la degradación de los polímeros en el medio ambiente, sin embargo se debe de tener cuidado en la degradación del mismo, ya que como se vio hay problemas ambientales durante el proceso de degradación, debido a que una vez degradado el polímero se pueden tener compuestos dañinos al medio ambiente además de que se fomenta el crecimiento de microorganismos que no corresponden al medio rompiendo así el balance ecológico del ecosistema, lo que indica que la degradación debe de ser controlada.

Uno de los polímeros más difíciles de degradar es el Polietileno a pesar de que se localice cerca de medios que promuevan la degradación, por lo que es necesario el uso de aditivos, que aún con el uso de estos aditivos se ha encontrado que la degradación del polímero es del orden de 0.4 - 0.5 % del peso original en aproximadamente 800 días, lo que es una cantidad tan pequeña que se considera al polímero como inerte, la degradación del polietileno consiste en convertirse a hexano.

Entre los polímeros más susceptibles a ser degradados se encuentra al PVC, esto debido a que el cloro que se tiene en el polímero por su naturaleza química tiende a unirse con un hidrogeno para formar HCl, la degradación de un polímero de PVC durante 600 días logra alcanzar un 20% del peso original cuando se está en contacto con el medio ambiente natural.

Los polímeros degradados más usados son los de polietileno, debido a que su degradación es más rápida.

De acuerdo a lo mencionado en el trabajo se debe de tener cuidado durante el proceso de biodegradación, esto debido al impacto ambiental que provocan, ya que producen productos nocivos al medio ambiente, modificando el ecosistema en el que se encuentren, por esto a veces es mejor que no se degraden ciertos polímeros como el PVC ya que éste produce HCl, producto sumamente nocivo al medio, por lo que se recomienda solo degradar aquellos polímeros que produzcan compuestos casi o totalmente inertes.

## Apéndice I

## Abreviaturas utilizadas en el trabajo

Abreviatura	Significado
MSW	Desperdicios sólidos municipales
LDPE	Polietileno de baja densidad
HDPE	Polietileno de alta densidad
LLDPE	Polietileno lineal de baja densidad
USDA	Departamento de Análisis de Estados Unidos
DF	Distrito Federal
DDF	Departamento del Distrito Federal
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
DTA	Análisis diferencial térmico
SEM	Micrografía por barrido de electrones
PET	Tereftalato de polietileno
MFI	Índice de fluidez
PP	Polipropileno
FTIR	Estudio del infrarrojo por las transformadas de Fourier
NMR	Resonancia magnética nuclear
OECD	Organización para la Cooperación Económica y de Desarrollo
DOC	Disolución de carbono orgánico
BOD	Demanda bioquímica de oxígeno
TOD	Demanda teórica de oxígeno
GC	Cromatografía de gases
MS	Espectrografía de masas

## Referencias.

1	<i>Enciclopedia del plástico</i> , "Reciclaje y degradación", págs. 1-26. Ed. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C
2	Anuario de INEGI
3	<i>Enciclopedia del plástico</i> , "El mundo de los plásticos", págs. 1-31. Ed. Instituto Mexicano del Plástico Industrial, S.C.
4	Imman S. H., Gordon S. H., Niño K. A. "Starch Degradation", <i>Encyclopedia of Polymer</i> , 1996, (8), págs. 7880-7900
5	<i>Encyclopedia of Kirk Othmer.</i> , "Biodegradation", 1980, (7)
6	Marta Roa Luna, tesis de licenciatura "Reciclado secundario de plásticos de gran volumen obtenidos a partir de residuos sólidos municipales en el D.F.", abril 1997 Facultad de Química, UNAM
7	Naoya Ogata, Yoshikazu Hosoda, <i>Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry</i> , 1989, (16), págs. 1159-1165
8	Griffin, G. J. L. and Nathan, P. S. <i>J. Appl. Polym. Sci.</i> 35, 475-484.
9	Griffin, G. J. L. U.K. patent 1,485,833, reportada en <i>J. Appl. Polym. Sci.</i>
10	Griffin, G. J. L. <i>Fillers and Reinforcement for plastics</i> (de. R. Deanin), ACS Symposium 134, pp. 159-170
11	Griffin, G. J. L. Degradation of polyethylene in compost burial, <i>J. Polym. Sci. Sym.</i> , 57, 281-286.
12	Griffin, G. J. L. Starch granules; properties and industrial applications, <i>New Approaches to Research on Cereal Carbohydrates</i> . Elsevier Applied Science
13	Schorborn, W. 1990. <i>Biotechnology: Microbial Degradations</i> , Weinheim, West Germany: VCH.
14	Seal, K, J. And L. H. G. Aorton. 1990 Chemicals materials In: Schorborn, (ed) <i>Biotechnology: Microbial Degradations</i> , Vol. 8: 590. Weinheim, West

	Germany: VCH.
15	Schmidt, O. and W. Kerner-Gang. 1986. Natural Materials. In: Schorborn. (Ed) <i>Biotechnology: Microbial Degradations</i> , Vol. 8:557 Weinheim, West Germany: VCH
16	Finstein, M S., G. C. Miller and P. F. Storn. 1990. Waste Treatment Composting as a Crontolled System. In: Schorborn, W. (ed). <i>Biotechnology: Microbial Degradations</i> , Weinheim, West Vol. 8:563 Germany: VCH.
17	G. S. Saylor, J. W. Blackburn, and T. A. Donaldson, 1990 Enviromental Biotechnology of Hazardous Wastes, proceedings of the NSF Workshop, Gatlinburg, Tennessee. ORNL/TM-10853, NTIS
18	G. S. Saylor, J. W. Blackburn 1991. Modern Biology: Application of Biotechnology. In: M Huntley ed. "Applications of Biotechnology in Agricultural Wastewater". CRC Press inc. Pp 53-71
19	R.K. Jain and G. S. Saylor. 1990. Problems and potential for in situ ttreatment of environmental pollutants by engineered microorganisms <i>Microbiol, Sci</i> , 4:59-63.
20	S.E. Lindow, N.J Panapoulus, and B.C. McFarland. 1991 Genetic Engineering of Bacteria From Managed and Natural Habitats <i>Sciece</i> 244:1300-1307.}
21	OECD(1981) <i>Guidlines for Testing Chemicals</i> , OECD, Paris
22	Shuttleworth, W. A. And Seal K. J. A rapid technique for evaluating the bideterioeration potential of polyurethane elastomers. <i>Appl. Microbiol. Biotechnol.</i> , 23, 407-409. 1982
23	<i>Enviromental</i> , "Special Methods in Microbial Degradation", 1995, ed. Wiley and son
24	H. J. Rehm y G. Reed, "Ecological Aspect of Microbial Degradations", <i>Biotechnology</i> , 1990, (8), págs. 5-20
25	Misen G. S., <i>Intr. Polymer Chmestry</i> , 1993, ed. Jhon Wiley and Son. Págs.

	150-163
26	Albertsson A. C. "Biodegradation of Synthetic Polymers", <i>Journal of Applied Science</i> , 1980, (22), págs. 3419-3433
27	Ryoichi Katakai, Murray Goodman, <i>Macromolecules</i> , 1989, 20, págs. 25-30
28	Mathias L. J., Fuller W. D., <i>Macromolecules</i> , 1980, 12, págs. 530-539
29	A. C. Albertsson. <i>Proc. Int. Biodeg. Symp.</i> ; 1977, 743
30	Robert W. Lenz; Dorrel C. Feay, <i>Organic chemistry of synthetic polymers</i> , 1990
31	Chellini, Emo, <i>Confrencece on polymers in medicine. Biomedical</i> , 1994
32	A. C. Albertsson <i>Europ. Poly. J.</i> , 1979, 16, 123
33	A. C. Albertsson <i>J. Appl. Poly Sci. Apl. Poly. Sci. Symp.</i> , 1979, 35, 423
34	Doung D. T., Bell J. P., <i>Journal of Polymer Science: Polymer Physics</i> , 1980, (13), págs. 765-775
35	Keller A. <i>Journal of Polymer Science: part A-2</i> , 1982, (9), págs. 1807-1837
36	Eling B. <i>Journal of Polymer Science: part B</i> , 1982, (9)
37	Ogata N., Hosoda Y. <i>Polymer Letters Edition</i> , 1991, 29, págs. 409-412
38	Cook W. J., Cameron J. A., <i>Polymer Letters Edition</i> , 1981, 19, págs. 159-165
39	Feng X. D, Song C. X., <i>Polymer Letters Edition</i> , 1990, 27, págs. 593-600
40	Huang J. S., Bansleben D. A., <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 1989, 39, págs. 429-437
41	Bitritto M. M., Bell J. P., <i>Journal of Polymer Science: Polymer Simposuim</i> , 1991, 67, págs. 405-414
42	Howard, P. H. Boethling, R. S. Jarvis, W. F., Melyan, W. M. And Michanlenko, E. M. (1991) <i>Handbook of Environmental Degradation Rates</i> , Lewis Publishers, Michigan.
43	Harris, L.S., Craighead, J.E., and Larrow, R <i>Evaluation of materials for their Thromboembolic and blood Trauma Effects</i> , University of Vermont, Annual Report No. N01-HV-5-2939-6, NTIS, Agust 1995

44	Proceedingd of the First Annual Corn Utilization Conference, June 11 and 12, 1990, National Corn Growers Association, St, Louis
45	Proceedingd of Corn Utilization Conference II, November 17 and 18, 1991, National Corn Growers Association, St, Louis
46	Alabasi, O.; Roberson, L.M.; Shaw, M.T. <i>Polymer-polymer Miscibility</i> , Academic press, New York 1995.
47	Glass, J.E.; Fields, J.W. <i>J. Appl. Polym. Sci</i> , 1990, 16(9), 2269-2290
48	Paul, D.R.; Barlow, J.W. <i>J. Macromol. Chem.</i> 1994, C18(1), 109-168
49	Andrade, Joseph D. <i>Surface and interfacial aspects of biomedical polymers</i> 1995
50	Gabelein, Charles G. <i>American Chemical Society</i> , 1994, 18(1), 1250-1260
51	Jellinek, Hans Helmut Gunter, <i>Degradation and stabilization of polymers</i> , 1990
52	Glass, J. E. , Swift, Graham, <i>American Chemical Society</i> , 1996, 10(8), 150-160
53	Jassy Romania, <i>Polymeric Biomaterials</i> , 1995
54	Szycher, Michael; Robinson, Willian J. <i>Syntethic biomedical polymers concepts and applications</i> , 1990
55	Griffin, G. J. L., <i>Chemestry and technology of biodegradable polymers</i> , 1994
56	A. C. Albertsson <i>J. Appl. Poly. Sci.</i> 1978, 22(11), 3419, 3435
57	A. C. Albertsson <i>J. Appl. Poly. Sci.</i> , 1980, 25(12)1655
58	Ingwall. R.T., Gilon C., <i>Macromolecules</i> , 1980, 12, págs. 540-545
59	Wounters G., Katakai R. <i>Macromolecules</i> , 1982, 15, págs. 31-35
60	Harris F. W., Post L. K. <i>Polymer Letters Edition</i> , 1990, 28, págs. 225-229
61	Endo T, Bailey W. J. <i>Polymer Letters Edition</i> , 1980, 18, págs. 25-27
62	Kopecek J. <i>Journal of Polymer Science: Polymer Simposuim</i> , 1990, (66), págs. 15-32
63	Chasalow F. I. <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 1981, (26), págs. 3779-

---

	3787
64	Khambatta F. B., <i>Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition</i> , 1980, 14, págs. 1391-1424
65	Patel G. N. <i>Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition</i> , 1980, 14, págs. 323-331
66	Williams T. <i>Journal of Polymer Science: part A-2</i> , 1968, 6, págs. 1621-1625
67	Tabushi I., Yamada H., <i>Polymer Letters Edition</i> , 1990, 28, págs. 447-450
68	Fields R. D., Rodriguez F., <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 1990, 40, págs. 3571-3579
69	Leonard F., Kulkarni R. K., <i>Journal of Applied Polymer Science</i> , 1982, 20, págs. 259-272