



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

DEGRADACIÓN ACELERADA DE POLIACRILATO DE AMONIO  
Y POLIACRILATO DE SODIO POR MEDIO DE RADIACIÓN UV Y  
DEGRADACIÓN BIOLÓGICA

**T E S I S**

QUE PARA OPTENER EL TÍTULO DE:

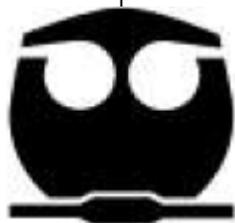
**INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA:

**ADRIANA ADELAIDA PÉREZ BADILLO**

México, D.F.

2013.





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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:** Palacios Alquisira Joaquín  
**Vocal:** Gracia Fadrique Jesús  
**Secretario:** Cornejo Rojas Rosa Luz  
**1er Suplente:** López Serrano Ramos Francisco  
**2do Suplente:** Lemus Barajas María Guadalupe

**Este trabajo se desarrolló en:  
Laboratorio 108, edificio D, Facultad de Química,  
Ciudad Universitaria.**

**Asesor del tema**

---

**Dr. Joaquín Palacios Alquisira**

**Sustentante**

---

**Adriana Adelaida Pérez Badillo**

*A mis padres, familiares y amigos.*

*El tiempo, pero ¿qué es al fin y al cabo el tiempo? Siempre es tiempo de hablar del tiempo. Pero finalmente ¿qué es el tiempo? ¿Sabes que no tengo tiempo para decirte lo que es tiempo? El tiempo, una medida que no existe para Dios.*

## AGRADECIMIENTOS

*Expreso mi profundo agradecimiento a la Universidad Nacional Autónoma de México por darme la oportunidad de ser parte de ella dándome una formación académica.*

*A la Facultad de Química por darme el privilegio de formar parte de ella.*

*A mi tutor Joaquín Palacios Alquisira por su valioso apoyo para la realización de este trabajo de tesis, sin cuyas aportaciones y observaciones no hubiese sido posible culminar esta etapa de mi vida profesional.*

*A cada uno de los sinodales por su presencia durante mi examen profesional y por sus valiosas y constructivas observaciones.*

*A mis amigos por los momentos que pasamos en la Facultad y por todas esas experiencias inolvidables que tuvimos juntos.*

*A mi madre por su apoyo incondicional, por el regalo más apreciado que me dio que fue la vida, porque me ayudo a levantarme en cada momento que fue necesario y por haber tenido fe en mí.*

*A mi padre José Melesio por su apoyo, por su experiencia profesional, por su rectitud en la vida y por la confianza que tuvo en mí.*

*A mi padre Jorge por creer en mí, por su apoyo y por darme la vida.*

*A mi hermano Ángel, gracias por su apoyo, por ser mi compañero en la vida y por enseñarme a luchar contra corriente en la salud.*

*Mención especial a mi amigo incondicional Héctor Javier Martínez Grimaldo que sin el no hubiese podido concluir mi tesis, gracias por creer en mí.*

*A Jackie por su apoyo moral, por su cariño incondicional y por estar siempre a mi lado.*

*A mi abuelita por su cariño, por su apoyo, por ser la mujer más linda y tierna.*

*A mi madrina Yolanda por sus consejos, por sus renovadas fuerzas asía la vida, por su cariño y ser como es.*

*A todos mis primos que lograron llegar a su meta profesional un reconocimiento, y a los que están en formación mi apoyo incondicional para que logren alcanzar sus metas.*

*Y a toda mi familia, mi más profundo agradecimiento por compartir momentos en el transcurso de mi vida.*

**GRACIAS A TODOS**

# Índice

Objetivo.....	1
Objetivo específico.....	1
Hipótesis.....	1
<b>Lista de abreviaturas. ....</b>	<b>2</b>
<b>CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN Y MARCO TEORÍCO .....</b>	<b>3</b>
1.1 Planteamiento del problema. ....	4
1.2 Justificación y delimitación del problema de investigación.....	4
1.3 Trabajos previos. ....	4
1.4 Antecedentes. ....	8
1.4.1 Biodegradación.....	8
1.4.2 Degradación acelerada o foto-oxo-degradación.....	10
1.4.2.1 Materiales foto-degradable.....	10
1.4.2.2 Oxo-degradable. ....	11
1.4.3 Equipo empleado para Foto-oxo-degradación.....	11
1.4.4 Obtención del poli(ácido acrílico), poli(acrilato de amonio) y del poli(acrilato de sodio). .....	11
1.4.5 Cómo funciona el poli(acrilato de sodio) como absorbente.....	13
1.4.6 Compuestos de hidrogel superabsorbentes y nanocompuestos. ....	13
1.4.7 Propiedades físico- químicas del ácido acrílico y sus sales. ....	13
1.4.8 Evaluación de la degradación.....	14
1.4.9 Producción mundial de poli(ácido acrílico). ....	15
<b>CAPITULO 2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>18</b>
2.1 Desarrollo experimental. ....	19
2.2 Obtención de poli(acrilato de amonio) y poli(acrilato de sodio).....	20
2.2.1 Material y equipo. ....	20

2.2.2	Reactivos.....	20
2.2.3	Procedimiento.....	20
2.3	Preparación de la mezcla reaccionante.....	20
2.3.1	Material.....	20
2.3.2	Reactivos.....	20
2.3.3	Preparación de disoluciones.....	21
2.3.4	Formulaciones.....	21
2.4	Polimerización en horno de microondas.....	23
2.4.1	Material.....	23
2.4.2	Procedimiento.....	23
2.4.3	Síntesis poli(acrilato de amonio).....	24
2.4.4	Síntesis poli(acrilato de sodio).....	24
2.4.5	Secado.....	24
2.5	Degradación Biológica.....	25
2.5.1	Exposición al medio.....	25
2.5.2	Tierra empleada.....	26
2.5.3	Formulaciones con ácido paraminobenzóico (PABA).....	26
2.5.4	Extracción de la muestra.....	29
2.6	Degradación acelerada.....	30
2.7	Formulaciones.....	31
<b>CAPITULO 3 ANALISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>		<b>33</b>
3.1	Espectroscopia infrarroja.....	34
3.2	Índice de carbonilo (IC).....	34
3.3	Resultados de la degradación UV, acelerada del poli(acrilato de amonio).....	35
3.4	Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAAA2.....	36

3.5 Análisis de la Gráfica 3.1 índice de carbonilo vs tiempo de exposición a UV, PAA variando cantidad de almidón y 0.001g de PABA. ....	37
3.6 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAAP2. ....	39
3.7 Análisis de la Gráfica 3.2. Índice de carbonilo vs tiempo, de PAA variando la cantidad de PABA. ....	40
3.8 Índice de carbonilo (IC) de la formulación de PAA0. ....	42
3.9. Modelo cinético para la degradación acelerada del poli(acrilato) de amonio. ....	43
3.10 Resultados de la degradación acelerada de poli(acrilato de sodio). ....	45
3.11 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PASA2. ....	46
3.12 Análisis de resultados Gráfica 3.4. Índice de carbonilo vs tiempo de PAS variando la cantidad de almidón. ....	47
3.13 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PASP2. ....	48
3.14 Resultados de la gráfica 3.5. Índice de carbonilo vs tiempo PAS variando la cantidad de PABA. ....	50
3.15 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAS0. ....	51
3.16 Modelo para degradación acelerada del poli(acrilato) de sodio. ....	52
3.17 Resultados de la degradación biológica. ....	54
3.18 Resultados de la degradación biológica de poli(acrilato de amonio). ....	55
3.19 Resultados de la gráfica 3.7. Índice de carbonilo vs cantidad de PABA, en la formulación de poli(acrilato de amonio). Resultados del estudio FTIR. ....	56
3.20 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAA0. ....	57
3.21 Análisis de la Gráfica 3.8. Índice de carbonilo vs semanas al ambiente. ....	58
3.22 Resultados de la degradación biológica de poli(acrilato de sodio). ....	58
3.23 Índice de carbonilo (IC) en la formulación PAS0. ....	59
3.24. Discusión de resultados degradación acelerada. ....	61
<b>CAPITULO 4 CONCLUSIONES. ....</b>	<b>64</b>
Conclusión. ....	65
<b>APÉNDICE I ESPECTROS DE INFRAROJO .....</b>	<b>66</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>85</b>



# Introducción

## Objetivo.

- Bajo el método de degradación acelerada y biológica del poli(ácido acrílico) reportar su comportamiento a lo largo de un semestre.

## Objetivo específico

- Preparar poli(ácido acrílico) de amonio y poli(ácido acrílico) de sodio por medio de microondas, a partir de esto, hacer mezclas con dos agentes biodegradables, almidón y ácido paraminobenzóico (PABA), en diferentes cantidades.
- Comparar la rapidez de degradación, entre la muestra testigo y las muestras que contienen diferentes cantidades de los agentes biodegradantes, con la finalidad de determinar la eficiencia en la degradación del polímero para sus diferentes formulaciones.
- Determinar si los residuos formados por la degradación de los polímeros son un contaminante potencial, durante el tiempo de estudio.

## Hipótesis.

- El efecto de degradación será mayor en las formulaciones que contengan mayor cantidad de agente biodegradante (almidón y PABA), que en las que contengan menos o que no contengan agentes biodegradantes. Entre mayor cantidad de agente biodegradante tenga el poliacrilato y sus sales, más rápida será su degradación.

## *Lista de abreviaturas.*

---

<b>Descripción</b>	<b>Abreviatura</b>
Persulfato de amonio.	APS
Sistemas de lodo activado de flujo continuo	CAS
Calorimetría diferencial de barrido.	DSC
Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.	FTIR
Gelatina.	Ge
Espectrometría de masa de alta resolución.	HR-MS
Hidrogeles de redes interpenetrantes	IPN
Persulfato de potasio.	KPS
Polietileno de baja densidad.	LDPE
Poli (ácido acrílico)	PA
Poli(acrilato de amonio)	PAA
Poli(acrilato de amonio) variando g de almidón y g PABA cte.	PAAA
Poli(acrilato de amonio) variando g de PABA y g almidón cte.	PAAP
Ácido paraminobenzoico.	PABA
Poli(acrilato de sodio)	PAS
Poli(acrilato de sodio) variando g de almidón y g PABA cte.	PASA
Poli(acrilato de sodio) variando g de PABA y g almidón cte.	PASP
Poli(tereftalato de etileno)	PET
Microscopía electrónica de barrido.	SEM
Persulfato de sodio.	SPS

---

# CAPITULO 1

## *Introducción y Marco Teórico*

---

### **1.1 Planteamiento del problema.**

El sobrecalentamiento de la tierra ha provocado hoy en día, cada vez más áreas secas y por lo tanto menos áreas de cultivos. Para contrarrestar este hecho la aplicación de polímeros superabsorbentes en la agricultura es fundamental, ya que, este tipo de polímeros hacen que la tierra permanezca húmeda y de esta forma proveen a la planta de agua para su desarrollo. La degradación de los polímeros superabsorbentes como lo es el poli (ácido acrílico) en la agricultura, representa un importante tema de investigación tanto en aspectos ambientales como económicos, ya que al conocer los agentes que lo degradan y su efecto en la rapidez de degradación, podremos saber en cuanto tiempo renovar el polímero superabsorbente sobre la superficie de la tierra, con el fin de no contaminar la tierra, que ésta no se sature de sales que afecten las propiedades necesarias para el cultivo.

### **1.2 Justificación y delimitación del problema de investigación.**

La importancia de esta investigación radica en la observación de las propiedades del poli(ácido acrílico) y sus sales, al degradarse y conocer el tiempo de residencia químicamente inalterado en la tierra. Por otra parte saber si es un contaminante potencial, si podría saturar la tierra de sales, que alteran las propiedades de los cultivos; limitándose a analizar los efectos de la biodegradación y de forma acelerada (foto-oxo-degradación) del poli(acrilato de sodio) y poli(acrilato de amonio).

### **1.3 Trabajos previos.**

Existen diversos trabajos relacionados con el poli(ácido acrílico) y su aplicación en la agricultura, así como la degradación con diferentes métodos. Dentro de estos se encuentran un trabajo reciente del año 2009 de Shukla N. B., Daraboina N., Madras G. [1] en el que se estudió la degradación oxidativa de poli (ácido acrílico) (PA), que es un polímero poco soluble en agua, donde se analizó la degradación a diversas temperaturas con diferentes concentraciones de persulfatos, persulfato de potasio (KPS), persulfato de amonio (APS) y persulfato de sodio (SPS). La fotodegradación de los PA también se examinó con APS como oxidante. Las muestras degradadas se analizaron a partir de la evolución temporal de la distribución del peso molecular por cromatografía de permeación en gel. Adicionalmente, fue desarrollado un modelo teórico basado en una cinética de distribución continua, que representaba la degradación del polímero y la disociación de

persulfato. Los coeficientes de rapidez para la degradación oxidativa y fotooxidativa de PA se determinaron a partir del ajuste de parámetros del modelo con datos experimentales. La velocidad de degradación aumentó con el aumento en la cantidad de persulfato tanto en la degradación oxidativa como en la degradación fotooxidativa. La velocidad de degradación también aumentó con el aumento de temperatura, en el caso de la degradación oxidativa.

Stahl J. D *et al.* [2] emplearon hongos blancos de pudrición (*Phanerochaete chrysosporium*), en la biodegradación en suelo de dos polímeros superabsorbentes, un poliacrilato insoluble reticulado y un copolímero insoluble de poliacrilato/poliacrilamida. El hongo solubilizó y mineralizó a ambos polímeros, pero la solubilización y la mineralización del copolímero fueron mucho más rápidas que la del poliacrilato. Los microorganismos del suelo poco solubilizan a los polímeros y no fueron capaces de mineralizar, el polímero quedó intacto. Sin embargo, los microorganismos del suelo cooperan con el hongo ya que, el hongo solubilizó los polímeros y los microorganismos del suelo estimularon la mineralización. Los microorganismos del suelo fueron capaces de mineralizar significativamente ambos polímeros después de que se solubiliaron por el hongo, bajo condiciones en las que se producen peroxidasas fúngicas o deshidrogenasa celobiosa, o después de solubilización por el reactivo de Fenton generado fotoquímicamente. Los resultados sugieren que la biodegradación de estos polímeros en el suelo es mejor bajo condiciones que maximizan la solubilización.

H.A. Abd El-Rehim H. A. *et al.* [3] estudiaron la posibilidad de acelerar el proceso de biodegradación de polietileno de baja densidad (LDPE) mediante la mezcla con almidón (el cual es un polímero natural) y exponiendo la mezcla obtenida al efecto de la radiación UV y a tratamientos del suelo de enterramiento. Los estudios comparativos entre las propiedades de las mezclas expuestas a irradiación UV y tratamiento del suelo de entierro mostraron que la resistencia a la tracción disminuyó un 20-60% en referencia a las propiedades mecánicas de las mezclas no tratadas, mientras tanto, la resistencia a la tracción de las mezclas expuesta sólo al tratamiento del suelo de entierro, se vio reducido en un 10-26% del valor inicial de acuerdo con el contenido de almidón en la mezcla. Los cambios en las propiedades térmicas, estructurales y morfológicas de las mezclas debidos a la foto-irradiación y/o tratamientos microbianos se determinaron mediante calorimetría

diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados obtenidos demostraron que existe un efecto sinérgico sobre el LDPE/almidón, en el proceso de biodegradación, cuando las mezclas expuesta a los rayos UV de la luz solar y seguida por el tratamiento del enterramiento. Esto significa que la radiación inducía la reacción de oxidación, con esto se mejora y acelera la rapidez de biodegradabilidad de LDPE/almidón mediante la creación de mezclas LDPE/almidón oxidadas que son más susceptibles a reacciones bióticas. Los resultados sugieren que es posible remplazar el polietileno no degradable por uno biodegradables para controlar el tiempo de vida de sus residuos.

Changeza M. *et al.* [4] emplearon hidrogeles de redes interpenetrantes (IPNs) basado en polí(ácido acrílico) y gelatina (Ge), las cuales fueron evaluadas en condiciones de biodegradación in vitro y en vivo y liberación in vivo de sulfato de gentamicina. Los estudios en la degradación in vitro y en vivo demostraron que con el aumento del contenido de ácido acrílico en el polímero, disminuye la rapidez de degradación, y un fenómeno inverso se observó al aumentar el contenido de Ge en el hidrogel. La rapidez de degradación in vivo fue mucho menor que la degradación in vitro. La incorporación de sulfato de gentamicina en el hidrogel reduce aún más su degradación.

Lépine L. y Gilbert R. [5], publicaron un estudio sobre la degradación térmica de ácido poli(ácido acrílico) de peso molecular (Mw) 5660 (PA 5K), entre 180 y 260 °C, que representa las condiciones de calor que prevalecen en los calentadores de alta presión (185 °C) y generadores de vapor (260 °C) de la máquina de ciclo de vapor-condensado de las plantas de energía nuclear CANDU. La degradación no sigue una cinética de primer orden, pero probablemente un mecanismo complejo que incluye la descarboxilación y otro proceso que ataca la integridad de la cadena polimérica. La degradación parece ser rápida al principio y alcanza hasta un 10% pérdidas en la primera hora requerida para alcanzar la temperatura establecida en la vasija de presión y una pérdida del 50% después de aproximadamente 5 horas a 260 °C. Los principales productos de descomposición térmica de PA se identifican como dióxido de carbono en la fase gaseosa, mientras que en la fase líquida se produce la degradación principalmente carbonato/bicarbonato, con la presencia de compuestos con bajo peso molecular, incluyendo acetato y formiato en un menor grado. Además, el análisis de cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) indica la producción

de cadenas de polímero más pequeñas, lo que es probable que tengan menos cargas de grupos carboxilo y posiblemente dobles enlaces insaturados. Estos resultados sugieren que, junto con la descarboxilación mencionado en la literatura, posiblemente hay otro mecanismo de degradación que atacan a la integridad de la cadena del polímero, especialmente a un nivel alto de pH.

Girija B.G., Sailaja R. R. N. y Madras G. [6] investigaron la degradación térmica y propiedades mecánicas de poli(tereftalato de etileno) (PET) mezclado con compuestos como almidón, celulosa cianoetiladas, harina de madera cianoetiladas y polilactida. La degradación térmica de las mezclas fue analizada mediante termogravimetría, mientras que las propiedades mecánicas se determinaron por medición de las propiedades de tracción y fuerza de impacto. Los resultados indican la posibilidad de interacción entre el PET con otros componentes durante la degradación térmica, mientras que las propiedades mecánicas mostraron una reducción por la adición de estos componentes debido a la adherencia inadecuada.

Larson R. J. *et al.* [7] realizaron estudios sobre la capacidad de biodegradación, mineralización a dióxido de carbono, de oligómeros y polímeros del ácido acrílico, en lodo activado obtenido de un efluente de una planta de aguas residuales. En un sistemas de lodo activado de flujo continuo (CAS) se expusieron mezclas de bajo peso molecular ( $M_w < 8000$ ) de poli(ácido acrílico) y otros polímeros solubles en agua poli(polietilen glicol). Muestras preparadas y diluidas de lodo activado fueron analizadas para determinar su capacidad de mineralizar monómeros y dímeros del ácido acrílico, así como una serie de oligómeros y polímeros del ácido acrílico. El resultado fue una mineralización completa de ácido acrílico, es decir una degradación completa. Los resultados indican que mediante las poblaciones mixtas de microorganismos de lodos activados es ampliamente posible metabolizar ácido acrílico.

Iwahashi M. *et al.* [8], establecieron un mecanismo de degradación para el poli(acrilato de sodio), en donde se describe que la degradación es debido a un consorcio de varias especies de bacterianas. El PAS, con un peso molecular promedio de 2100 inicial, después del cultivo presento una gama de pesos moleculares, incluyendo bajo peso molecular. Los resultados de la espectrometría de masa de alta resolución (HR-MS) indica

la presencia de compuestos con un grupo carbonilo Los productos con pesos moleculares de 200 y 272 fueron rápidamente producidos a partir de un oligómero de ácido acrílico con peso molecular de 258 por las células en reposo del consorcio. Los resultados de la HR-MS mostraron que un grupo metileno en la unidad terminal se oxida a un grupo carbonilo. A partir de estos resultados, los autores proponen que la vía de degradación de PAS consiste en (i) la oxidación de un grupo metileno a un grupo carbonilo junto a la unidad terminal, (ii) la descarboxilación para formar un grupo aldehído y deshidrogenación para formar un doble enlace entre la unidad terminal y la siguiente unidad, y (iii) la oxidación del grupo aldehído a un grupo carboxilo seguido por eliminación de un ácido acético.

En México recientemente en el año 2011, Sergio Rico ingeniero del IPN, desarrolló un sistema de riego denominado "lluvia sólida" que eleva casi 20 veces el rendimiento agrícola en zonas áridas, empleando poli(acrilato de potasio), que atrapa el agua en forma de gel y se adhiere a las raíces de las plantas, lo que permite mantenerlas hidratadas. Por cada kilogramo de poli(acrilato de potasio), se absorben 500 litros de agua, este producto puede utilizarse en todo tipo de vegetación, como pastos, bosques y cultivos agrícolas. En el año 2005 se aplicó poli(acrilato de potasio) a cultivos de maíz en el occidental estado de Jalisco. En un sistema de riego donde normalmente se usa 80 litros por metro cuadrado, con el uso del poli(acrilato de potasio) se usaron 50 litros por metro cuadrado, además al retener el agua, impide la filtración y evaporación del agua. En Colombia se empleó en invernaderos de rosas y claveles, y los resultados indicaron un ahorro de 75% en los costos de riego [9].

## **1.4 Antecedentes.**

### **1.4.1 Biodegradación.**

La biodegradación es el proceso por el cual un producto o sustancia que puede descomponerse en los elementos químicos que lo conforman, debido a la acción de agentes biológicos, como microorganismos, *e.g* bacterias y hongos, además de, condiciones ambientales naturales, como la acción de los rayos UV emitidos por el sol, la lluvia y la humedad.

Uno de los agentes biodegradantes presentes en el suelo son las bacterias nitrificantes. Las bacterias nitrificantes se clasifican como *chemolithotrophs obligados*. Esto significa que las bacterias nitrificantes utilizan sales inorgánicas como fuente de energía y, en general no pueden utilizar los materiales orgánicos. Oxidan el amoníaco y nitritos para sus necesidades de energía y para fijar el dióxido de carbono inorgánico (CO<sub>2</sub>) para cumplir con sus requisitos de carbono. En su mayoría son no móviles y deben colonizar una superficie (grava, arena, biomedio sintético, etc.) para un crecimiento óptimo. Secretan una matriz de baba pegajosa que utilizan para adherirse. Las especies de nitrosomonas y nitrobacters son en su mayoría en forma de barra, y oscilan entre 0.6 a 4.0 micras de longitud. Son aerobios obligados, no se pueden multiplicar o convertir amoníaco o nitritos en ausencia de oxígeno. Las bacterias nitrificantes tienen largos tiempos generacionales debido a la baja producción de energía de las reacciones de oxidación en las que actúan. Dado que la energía que se produce de estas reacciones es poca, han evolucionado para convertirse en extremadamente eficientes en la conversión de amonio y nitrito. Los estudios científicos han demostrado que las bacterias nitrosomonas son tan eficientes que una sola célula puede convertir el amoníaco en una proporción equivalente hasta un millón de heterótrofos para llevar a cabo el mismo proceso. La mayor parte de su producción energética (80%) se dedica a la fijación de CO<sub>2</sub> a través del ciclo de Calvin, quedando muy poca energía para el crecimiento y la reproducción. Como consecuencia de ello, tienen una tasa reproductiva muy lenta [10].

Las bacterias nitrificantes se reproducen por división binaria. Bajo condiciones óptimas, las nitrosomonas pueden duplicarse cada 7 horas y las nitrobacters cada 13 horas. Comúnmente se espera que se dupliquen cada 15-20 horas. Este es un tiempo muy largo teniendo en cuenta que las bacterias heterótrofas pueden duplicarse en un tiempo tan corto como 20 minutos. En el tiempo que tarda una celda de nitrosomonas sencilla en doblar la población, una sola bacteria *E. Coli* ha producido una población superior a 35 billones de células [10].

Ninguna de las nitrobacterias son capaces de formar esporas. Tienen una citomembrana compleja (pared celular) que se encuentra rodeada por una matriz de limo. Todas las especies han limitado los márgenes de tolerancia de forma individual a la

sensibilidad al pH, niveles de oxígeno disuelto, concentración de sales, la temperatura y sustancias químicas inhibidoras. A diferencia de las especies de bacterias heterótrofas, que no pueden sobrevivir a cualquier proceso de secado sin matar al organismo. En el agua, pueden sobrevivir cortos períodos en condiciones adversas mediante la utilización de los materiales almacenados dentro de la célula. Cuando estos materiales se agotan, las bacterias mueren [10].

En la degradación biológica además de los microorganismos existentes en el suelo, tenemos otros factores como la luz solar, aire y condiciones de temperatura, que contribuyen a la degradación de la materia, como polímeros. En la ciudad de México, donde se hizo la experimentación se tiene una incidencia de rayos UV de 8 a 9 puntos en el índice de rayos ultravioleta [11].

#### **1.4.2 Degradación acelerada o foto-oxo-degradación.**

La degradación foto-oxidativa es el proceso de descomposición de material por la acción de la luz y el oxígeno la cual es considerada como una de las fuentes primarias de daño de los sustratos poliméricos en condiciones ambientales. La mayoría de los polímeros son susceptibles a la degradación iniciada por luz visible y UV, normalmente con longitudes de onda entre los 290nm y 400nm, esta radiación tiene la suficiente energía para romper el enlace C-C. La degradación de los polímeros ocurre principalmente en las secciones de éster, donde la foto-radiación genera grupos carbonilo. Para el estudio del poli(ácido acrílico) se utilizará una longitud de onda de 300nm.

##### **1.4.2.1 Materiales foto-degradable.**

Son materiales que se degradan por la acción de los rayos ultravioleta de la radiación solar de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan en partículas diminutas. Todos los plásticos de uso comercial en envasado son fotodegradables por la naturaleza misma del polímero, en mayor o menor grado. Este proceso se basa en que la energía de la luz ultravioleta procedente de la luz solar es mayor que la energía de unión de los enlaces C-C y C-H y por lo tanto rompe las cadenas moleculares reduciendo su peso molecular, formando grupos carbonilos. Cabe señalar que desde la década del 70 existen

patentes de aditivos que agregados al polietileno aceleran la fotodegradación considerablemente, reduciendo el período de degradación a solo semanas de exposición al sol.

#### **1.4.2.2 Oxo-degradable.**

Los denominados oxo-biodegradable, son materiales que desarrollan la descomposición vía un proceso de etapas múltiples usando aditivos químicos para iniciar la degradación. La primera etapa de degradación puede ser iniciada por la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, calor que inicia el proceso de degradación por oxidación. De ésta manera se reduce el peso molecular del polímero debido a la ruptura de las cadenas moleculares quedando un remanente con bajo peso molecular que sería susceptible de desarrollar un proceso de biodegradación con el tiempo [12].

#### **1.4.3 Equipo empleado para Foto-oxo-degradación.**

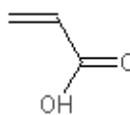
Son usadas cámaras de ultravioleta para acelerar la prueba de desgaste, como por ejemplo la cámara DW1410 de la marca *dowell laser*. La cámara DW1410 ha sido diseñada para una amplia gama de aplicaciones, tales como las pruebas de envejecimiento de los materiales no metálicos, materiales orgánicos plásticos, recubrimientos, pinturas, gomas, etc. y productos relacionados bajo las condiciones especificadas de la luz, temperatura y condiciones climáticas, y evaluar el grado de cambio de color, los colores se desvanecen en entornos de prueba acelerada por el hombre. La cámara DW1410 tiene lámparas de luz ultravioleta como fuente de luz que puede simular el espectro de banda de UV en luz del sol, y combina la temperatura y los sistemas de control de la humedad, proporcionan un entorno excelente para las pruebas de envejecimiento del material, bajo estudio.

#### **1.4.4 Obtención del poli(ácido acrílico), poli(acrilato de amonio) y del poli(acrilato de sodio).**

Para la obtención del poli(acrilato de amonio) PAA, a partir de ácido acrílico, la reacción de formación se divide en dos etapas, como se muestra en la Tabla 1.1. En la primera etapa, el ácido acrílico, reacciona con el persulfato de amonio, en disolución acuosa, dando como producto el poli(ácido acrílico) PA. En la segunda etapa, reacciona el hidróxido de amonio en agua, formando finalmente el poli(acrilato de amonio). En el caso

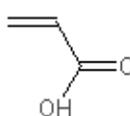
de la obtención del poli(acrilato de sodio) PAS, a partir del ácido acrílico, el proceso es similar que en el caso anterior del poli(acrilato de amonio) PAA, salvo que en la segunda etapa, se hace reaccionar el hidróxido de sodio en agua, formando al poli(acrilato de sodio) PAS, el proceso completo se muestra en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.1. Obtención del poli(acrilato de amonio).**

	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}- \right]$ + Hidróxido de amônio /H <sub>2</sub> O $\rightarrow$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COO NH}_4}{\text{CH}}- \right]$
Ácido acrílico + iniciador (persulfato de amonio + disolvente H <sub>2</sub> O)	Poli(ácido acrílico)	Poli(acrilato de amonio)

Ref. [12]

**Tabla 1.2. Obtención del poli(acrilato de sodio).**

	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}- \right]$ +Hidróxido de sódio /H <sub>2</sub> O $\rightarrow$	$\left[ -\text{CH}_2-\underset{\text{COONa}}{\text{CH}}- \right]$
Ácido acrílico + iniciador (persulfato de amonio + disolvente H <sub>2</sub> O)	Poli(ácido acrílico)	Poli(acrilato de sodio)

Ref. [12]

#### **1.4.5 Cómo funciona el poli(acrilato de sodio) como absorbente.**

En contacto con el agua, de los grupos de carboxilato de sodio se desprende el ion sodio dejando libres los grupos negativos COO<sup>-</sup>. Esto provoca que los iones COO<sup>-</sup> se repelan entre sí y se desenrolle el polímero absorbiendo agua. Debido a su alto peso molecular, el polímero no se disuelve sino que gelifica.

#### **1.4.6 Compuestos de hidrogel superabsorbentes y nanocompuestos.**

Los polímeros superabsorbentes son redes hidrófilas que pueden absorber y retener grandes cantidades de agua o soluciones acuosas. Se utiliza actualmente en muchas áreas, incluyendo los usos de higiene y bio-relacionados, sobre todo en los pañales desechables. Los usos agrícolas, por ejemplo, el agua de la reserva en el suelo, acondicionamiento del suelo, y la liberación controlada de agroquímicos, las formas de dosificación farmacéutica, la tecnología de separación, fibras/textiles, gomas blandas, actuadores o válvulas, construcción, embalaje, nieve artificial, lodos/carbón, extracción de agua, extinción de incendios por medio de geles, etc. La adición de arcillas y arcillas órgano-modificadas en la formulación de superabsorbentes ha producido la nuevas generaciones de estos hidrogeles, *i.e.*, compuestos de hidrogeles superabsorbentes y nanocompuestos de hidrogeles superabsorbentes (SHNCs). Los nuevos hidrogeles superabsorbentes son más baratos, y poseen mejores propiedades mecánicas que los compuestos homólogos [13].

#### **1.4.7 Propiedades físico- químicas del ácido acrílico y sus sales.**

La Tabla 1.3. muestra las propiedades físico-químicas del ácido poli(ácido acrílico) y del poli(acrilato de sodio) reportados en la literatura [12].

**Tabla 1.3. Propiedades físico-químicas del poli(ácido acrílico) reportadas.**

Propiedad	Ácido poli(ácido acrílico)	Poli(acrilato de sodio)
Temperatura de transición vítrea Tg k	376	523
Densidad en [g/ml] a 25 °C	1.22	
Soluble en:	Agua, dioxano, etanol, dimetilformamida, metanol.	
Insoluble en:	Acetona dietil benceno, hidrocarburos alifáticos.	

Ref. [12]

#### **1.4.8 Evaluación de la degradación.**

Los métodos utilizados para medir la degradación, están basados en normas estandarizadas ASTM del catálogo D.

- ❖ Exposición a la luz UV: ASTM D5208-2001.
- ❖ Índice de carbonilo FTIR [14, 15].

**Tabla 1.4. Propiedades del Ácido acrílico.**

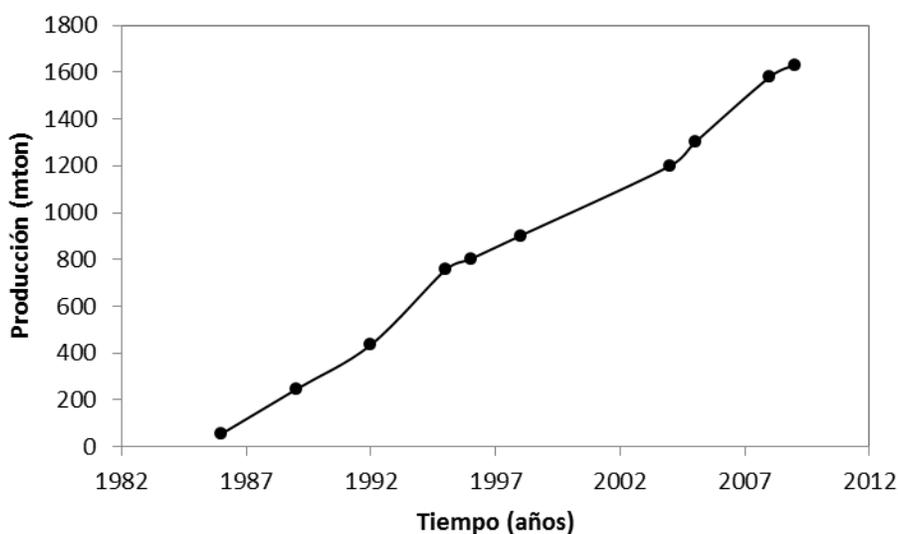
<b>Propiedad</b>	<b>Ácido acrílico</b>
Masa molar [g/mol]	72.06
Punto de fusión °C	13.5
Punto de ebullición °C 1 atm.	141
Presión de vapor a 25 °C en kPa	0.57
Calor de polimerización kj/mol	76.99
Densidad 25 °C en g/ml	1.045
Calor de evaporización J/g	435
Cp a 25°C J/g°C	2.1
Indice de refracción nD	1.4185
Viscosidad a 25°C mPa.s	1.25
Punto flash “cleveland open cup” °C	68
Punto flash “tag closed up” °C	50
Solubilidad en agua	Miscible
Temperatura de autoignición °C	412
Característica toxicológica	No tóxico

Ref. [12]

#### **1.4.9 Producción mundial de poli(ácido acrílico).**

La Grafica 1.1 muestra el crecimiento en la producción de los polímeros superabsorbentes a lo largo del tiempo, como se puede apreciar, la producción de polímeros

superabsorbente ha ido en aumento constantemente a través de los años alcanzando una producción de 1631 miles de toneladas (mton) en el año 2009, esto se debe a la gran aplicación y usos que tienen estos polímeros.



**Gráfica 1.1. Producción mundial de polímero superabsorbente en los años 1986 al 2009 (datos tomados de [16]).**

Los principales productores de polímeros superabsorbente del año 1986 al 2009 son Nippon Shokubai, Evonik, BASF, San-Dia Polymers, Sumitomo Seika, Chemicals, Taiwan Plastics, Kolon, en la Tabla 1.5 se presenta la producción de diversas compañías en el año del 2009. Como se aprecia en la Tabla 1.5 Nippon Shokubai es la principal empresa productora de polímeros superabsorbentes, siendo de origen Japonés tiene varias regiones de producción como Japón, U. S., China, Europa, esta empresa ha sido líder en producción desde el año de 1992 a 2009.

Los datos muestran la posibilidad de que la producción aumentaría aún más, si su demanda en la agricultura aumentara y los productores agrícolas lo emplearan en sus cultivos. En México, se acaba de dar a conocer públicamente la aplicación de polímeros superabsorbentes, por los medios de comunicación, atribuyéndole el desarrollo a Sergio Jesús Rico [9], no obstante de que ya se ha empleado en otras partes del mundo desde hace varios años.

**Tabla 1.5. Los principales productores de polímero superabsorbente reportados en el año 2009 en miles de toneladas (mton).**

<b>Compañía</b>	<b>Country/región</b>	<b>Capacidad (mton)</b>
Nippon Shokubai	Japón	260,000
	U.S.	60,000
	Europa	60,000
	China	30,000
	<i>Subtotal</i>	<u>410,000</u>
<u>Evonik</u>	U.S.	215,000
	Europa	186,000
	<i>Subtotal</i>	<u>401,000</u>
BASF	U.S.	180,000
	Europa	140,000
	Tailandia	20,000
	<i>Subtotal</i>	<u>340,000</u>
San-Dia Polymers	Japón	125,000
	China	60,000
	<i>Subtotal</i>	<u>185,000</u>
<u>Sumitomo Seika</u>	<i>Japón</i>	<u>85,000</u>
Chemicals	Europa	15,000
	Singapur	55,000
	<i>Subtotal</i>	<u>155,000</u>
Taiwan Plastics	Taiwán	40,000
	China	30,000
	<i>Subtotal</i>	<u>70,000</u>
<u>Kolon</u>	<i>Corea</i>	<u>70,000</u>
<b>Total</b>		<b>1,631,000</b>

Ref. [16]

# CAPITULO 2

*Metodología experimental.*

---

## **2.1 Desarrollo experimental.**

Para estudiar la degradación acelerada, se sintetizó poli(acrilato de amonio) y poli(acrilato de sodio) por medio de microondas. Se tomó una muestra testigo de poli(acrilato de amonio) y otra de poli(acrilato de sodio), con el resto del polímero se hicieron distintas formulaciones con agentes biodegradables, almidón y ácido paraminobenzóico (PABA). Posteriormente se realizó la preparación de dos mezclas distintas, en una se mantuvo el almidón constante y se varió la cantidad de PABA y en la otra, se mantuvo constante el PABA y se modificó la cantidad de almidón, esto se hizo con ambos poli(acrilatos), cada formulación contenía cantidades diferentes del agente biodegradable y se expuso a rayos UV con la ayuda de una cámara de rayos UV. Se pesó cada muestra de las distintas formulaciones cada determinado tiempo y se examinó cada una de las muestras en FTIR, para así obtener gráficos que permitan observar la cinética de degradación de cada formulación.

Para la degradación biológica, después de sintetizar cantidades suficientes para la experimentación de poli(acrilato de amonio) y poli(acrilato de sodio) se tomó para ambos casos una muestra testigo y se prepararon diferentes formulaciones con distintas cantidades de PABA. Se colocaron en diferentes recipientes de 250 ml una formulación y tierra negra de propiedades conocidas, posteriormente los recipientes fueron expuestos a la intemperie. Se reportaron las condiciones del clima para fines de tener condiciones conocidas de la experimentación y la incidencia de rayos UV en la ciudad de México. Cada determinado tiempo, dependiendo de las observaciones en el avance de la degradación, se tomó una muestra del polímero, se secó la muestra y posteriormente fue analizada por FTIR.

Se diseñó un método que facilita tomar una muestra las veces necesarias. Colocando en bolsas de nylon la formulación de poli(acrilato) con PABA hidratada, estas bolsas fueron selladas con un alambre plastificado, se enterraron en contenedores con tierra negra, estos contenedores, a su vez estuvieron enterrados en masetas grandes, este método facilita en gran medida la toma de la muestra, después de tomar la muestra se dejó secar en el laboratorio por un día y en una bolsita perfectamente sellada se llevó al laboratorio para hacer el análisis FTIR.

## **2.2 Obtención de poli(acrilato de amonio) y poli(acrilato de sodio).**

### **2.2.1 Material y equipo.**

Balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, vidrio de reloj, espátula, envase ámbar de 100 ml, pipeta de 10 ml, vaso de precipitados de 150 ml.

### **2.2.2 Reactivos.**

Monómero: Ácido acrílico marca Aldrich con 200 P.D. de inhibidor MEHQ.

Sustancias químicas: Resina intercambiadora de iones A-21 marca SIGMA-ALDRICH.

### **2.2.3 Procedimiento.**

Se pesaron 0.5 gramos de resina intercambiadora iónica A-21 con la ayuda de una balanza digital, y se introdujo en un envase ámbar de 200 ml. Mediante una probeta se introdujeron 150 ml de monómero en el envase ámbar con la resina intercambiadora. Se cerró el envase perfectamente y se dejó reposar durante 24 horas para permitir un intercambio iónico total. Para 3 ml de ácido acrílico se necesitan 0.00175 g de resina intercambiadora, por lo tanto para 150 ml (50 reacciones) se necesitan 0.2639 g. Se puso un exceso (0.5 g) de resina intercambiadora para garantizar la extracción del inhibidor [17].

## **2.3 Preparación de la mezcla reaccionante.**

### **2.3.1 Material.**

Pipeta 10ml, espátula, vidrio de reloj, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, matraz aforado de 25 ml, piseta con agua destilada, matraz de bola una boca de 100 ml, globo de látex.

### **2.3.2 Reactivos.**

Ácido acrílico ( $C_3H_4O_2$ ) sin inhibidor, este es nuestro monómero; solución de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) al 15 M marca Aldrich, es el agente neutralizador; solución de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) al 98.8% marca J.T.Baker, es el agente neutralizador; N,N metilenbisacrilamida ( $C_7H_{10}N_2O_2$ ), como agente entrecruzante; persulfato de amonio ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) al 98% como iniciador marca Sigma-Aldrich; agua desionizada como disolvente; nitrógeno gas como medio inerte para que no reaccione el oxígeno en el reactor.

### **2.3.3 Preparación de disoluciones.**

Se preparó una disolución 5 M de hidróxido de sodio y una solución 5 M de hidróxido de amonio.

#### **a) Solución de hidróxido de sodio:**

Se agregaron 20.24 g de hidróxido de sodio al 99% en un matraz aforado de 100 ml y se llevó al aforo con agua desionizada.

#### **b) Solución de hidróxido de amonio:**

Se diluyeron 33.3 ml de hidróxido de amonio 15 M en agua desionizada hasta tener un volumen final de 100 ml de disolución.

### **2.3.4 Formulaciones.**

Para evitar la polimerización durante la preparación de las formulaciones, se infló un globo con nitrógeno para tener un medio libre de oxígeno. Se pesaron 0.00715 gramos de N,N metilenbisacrilamida y 0.0356 gramos de iniciador en la balanza analítica digital. Se extrajeron del frasco ámbar 3 ml de ácido acrílico con una pipeta de 10 ml. Se midieron 7.5 ml de agua desionizada con la pipeta de 10 ml. Se introdujeron primero el agua desionizada y después de ácido acrílico en un matraz Erlenmeyer de 50 ml al cuál se le agregaron 2.3 ml de la solución de hidróxido de sodio o de amonio de concentración 5 M. Se tapó el matraz con un tapón de corcho, se agitó la mezcla y se vertió en un matraz bola de una boca. Posteriormente se agregaron el agente entrecruzante y el iniciador. Se tapó la boca del recipiente después de burbujear nitrógeno, con un globo con nitrógeno previamente preparado.

El las Tablas 2.1 y 2.2 se resumen las formulaciones utilizadas para preparar el poli(acrilato de amonio) y el poli(acrilato de sodio), correspondientemente.

**Tabla 2.1. Formulaciones para preparar poli(acrilato de amonio).**

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad</b>
Ácido acrílico (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	3 ml
Hidróxido de amonio (NH <sub>4</sub> OH) 5M	2.3 ml
N,N metilenbisacrilamida (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0.00715 g
Persulfato de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	0.0356 g
Agua desionizada	7.5 ml

**Tabla 2.2. Formulaciones para preparar poli(acrilato de sodio).**

<b>Reactivo</b>	<b>Cantidad</b>
Ácido acrílico (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	3 ml
Hidróxido de sodio (NaOH) 5M	2.3 ml
N,N metilenbisacrilamida (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	0.00715 g
Persulfato de amonio ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	0.0356 g
Agua desionizada	7.5 ml

A la mezcla reaccionante se le burbujea nitrógeno por 30 segundos y se le coloca un globo con nitrógeno, esto es para mantener una atmósfera inerte y así evitar que reaccione con el oxígeno del aire. Posteriormente, se coloca la mezcla en el microondas por 28 segundos, con una potencia de 100 W. Después del microondas se pasa la mezcla a una caja Petri y se pone a secar el poliacrilato en una estufa [17]. Se realizaron varias reacciones, para tener una cantidad razonable y suficiente para las pruebas de FTIR que se seguirán haciendo a lo largo de la experimentación.

## 2.4 Polimerización en horno de microondas.

### 2.4.1 Material.

Matraz bola una boca de 100 ml, globo con nitrógeno, horno de microondas con tiempo y diferentes potencias Modelo MS-0747C marca LG, soporte de caucho, horno, balanza digital de 5 cifras significativas modelo GA200 marca OHAUS, espátula, vidrio de reloj.

### 2.4.2 Procedimiento.

Posteriormente de la preparación de la formulación, se montó el sistema que se presenta en la Figura 2.1. Se introdujo el matraz bola el cual contiene las formulaciones en el centro del horno microondas, sujeto a un soporte del corcho para que la mezcla reactiva permaneciera fija mientras el plato giratorio del microondas se encontrara en movimiento, y para que de esta manera reciba mayor intensidad las radiaciones. El globo con nitrógeno tenía la función de crear un ambiente inerte para la reacción de polimerización ya que el oxígeno presente en el aire puede inhibir la reacción.



**Figura 2.1. Reacción en horno de microondas.**

#### **2.4.3 Síntesis poli(acrilato de amonio).**

Usando la formulación de la Tabla 2.1, se efectuó la reacción de iniciación en un horno de microondas con una potencia constante de 100 W por 28 segundos, se realizaron varias reacciones, hasta obtener una cantidad considerable para los experimentos siguientes [17].

#### **2.4.4 Síntesis poli(acrilato de sodio).**

Se usó la formulación de la Tabla 2.2, al igual que en la síntesis del poli(acrilato de amonio), se efectuó la reacción de iniciación en el horno de microondas a potencia constante de 100 W por 28 segundos, se realizaron varias reacciones, hasta obtener una cantidad considerable para los experimentos siguientes [17].

#### **2.4.5 Secado.**

Se vertió la disolución polimérica en una caja Petri de cristal previamente pesada y etiquetada, y rápidamente se metió en un horno a 40° C. Se dejó la muestra entre 2 a 3 horas en el horno, hasta que se evaporó el agua y el ácido acrílico sin reaccionar, obteniendo un polvo (ver Figura 2.2) que posteriormente se hidrató para poderlo despegar completamente del cristal de la caja Petri, una vez obtenido todo el polvo ligeramente hidratado se volvió a poner a secar, en el horno por 30 min a 40° C.



**Figura 2.2. PAA obtenido después del secado.**

Los poli(acrilatos de sodio) y poli(acrilatos de amonio) son solubles en agua y se toleran pequeñas cantidades de solventes orgánicos disueltos en aguas. La formación de anhídridos no se observa encima del 50% mol y arriba de 250°C se presenta la evolución del dióxido de carbono. El poli(ácido acrílico) en forma sólida se descompone a esa temperatura y forma al anhídrido por arriba de los 100°C, liberando agua.

## **2.5 Degradación Biológica.**

### **2.5.1 Exposición al medio.**

Se han analizado varios métodos, para exponer el poli(acrilato de sodio) y el poli(acrilato de amonio) a las mediciones de degradación en la tierra, pero de modo que sea fácil su recuperación, para la toma de muestra, que será llevada posteriormente a FTIR. El método que se eligió consiste en colocar el poli(acrilato) hidratado en bolsas de nylon de medida estándar de 3cm por 12 cm, tal como se muestra en la Figura 2.3. Al estar hidratado, el poli(acrilato) deja de ser un polvo y adopta la consistencia de una gelatina de modo que el polímero no puede filtrarse por la retícula de la malla de nilón, que a su vez permite el contacto de la tierra con el polímero hidratado.

Se decidió que el material de las bolsas fuera nylon, por sus propiedades, por ejemplo:

- ❖ No aísla al poli(acrilato) de la tierra, es decir que permite la interacción entre ellos, actuando como una red y facilita el acceso con el poli(acrilato).
- ❖ Es elástico, esto es importante, porque le permite al poli(acrilato) hincharse tanto como lo requiera, sin ser comprimido.
- ❖ No es un polímero que se biodegrade fácilmente.
- ❖ No reacciona, ni modifica las propiedades del poli(acrilato).



**Figura 2.3. Bolsa de Nylon con PAS.**

### **2.5.2 Tierra empleada.**

La tierra con la que se trabajó, fue elegida, por sus propiedades; la tierra preparada Nutrigarden es una mezcla formulada de elementos necesarios para las plantas con tierra negra y tierra de hojas seleccionadas de montaña con textura adecuada para tener permeabilidad y por lo tanto, reserva de agua, magnífico drenaje que mejora la cantidad de oxígeno. Contiene una relación de materia orgánica ideal para la producción de humus y por lo tanto un contenido ideal de carbono, nitrógeno.

### **2.5.3 Formulaciones con ácido paraminobenzóico (PABA).**

Se hicieron 10 formulaciones para el poli(acrilato de amonio) y el poli(acrilato de sodio), las tres primeras muestras contienen 0.1 gramos de PABA, las tres segundas muestras contiene 0.2 gramos, las tres siguientes muestras contienen 0.5 gramos de PABA y la última muestra no contiene PABA, siendo esta la muestra testigo. En la Tabla 2.3 y 2.4 se resume el contenido de PABA para los dos casos.

**Tabla 2.3. Formulaciones de poli(acrilato de amonio) y PABA.**

vaso de P	PAA (g)	PABA (g)
1	0.8842	0.1007
2	0.8793	0.1002
3	0.8797	0.1001
4	0.8752	0.2005
5	0.8887	0.2007
6	0.8774	0.2008
7	0.875	0.5001
8	0.8731	0.5008
9	0.8724	0.5007
10	0.8509	0

**Tabla 2.4. Formulaciones de poli(acrilato de sodio) y PABA.**

vaso de P	PAS (g)	PABA (g)
1	1.3875	0.1003
2	1.3863	0.1003
3	1.3876	0.1003
4	1.3869	0.2
5	1.3823	0.2004
6	1.3819	0.2005
7	1.3872	0.5008
8	1.3815	0.5005
9	1.3865	0.5007
10	1.3893	0

Se mandaron a fabricar unas bolsas de nylon con las mismas dimensiones (3cm por 12cm) pesando en promedio 0.5 gramos (ver Figura 2.4), después de preparar las formulaciones, se hidrató cada formulación con 20 ml de agua desionizada, y se introdujo en su respectiva bolsa.



**Figura 2.4. Bolsa aplanada de nylon con PAS.**

Se hicieron varios orificios en vasos PS desechables que son los contenedores empleados, con las mismas dimensiones y dentro de estos, se pesaron 110 g de tierra semi-húmeda, posteriormente se marcaron los vasos y se enterró cada bolsa (con su formulación de poli(acrilato) con PABA) en su respectivo vaso.

Para exponerlos al medio ambiente se usaron 2 cajas de plástico, llenas de tierra, y en ellas se enterraron vasos de PS, esto con el fin de que sirvieran como contenedor de los vasos que llevaban dentro las formulación de poli(acrilato) con PABA, y de esta forma desmontar el vaso contenedor, del vaso enterrado, para facilitar la toma de muestra. Al estar parcialmente enterrado el vaso de PS, se recrea las condiciones de estar realmente enterrado dando lugar a un ambiente de humedad más natural. El sistema anteriormente escrito puede observarse en la figura 2.5.



**Figura 2.5. Exposición de formulaciones a la intemperie.**

Se hidrató la tierra de cada vaso contenedor una vez por semana con 50 ml de agua desionizada, con el fin de que permanezca una humedad continua en el polímero, usamos agua desionizada, para no matar o reducir colonias de bacterias que pudieran estar en la tierra, ya que el agua de la llave contiene cloro, esto mata a las bacterias.

Se hidrató el polímero previamente, posteriormente se introdujo en la bolsa de Nylon, para que el polvo no se filtrara por las fibras de la bolsa y una vez que el polímero está hinchado se le da a la bolsa una forma aplanada, para que exista mayor superficie de contacto con la tierra.

#### **2.5.4 Extracción de la muestra.**

La extracción de la muestra se realizó usando la siguiente metodología:

Se tomó el vaso contenedor enterrado en la maceta y se pesó el contenido total del vaso, con el fin de conocer la humedad de este, y la tierra se guardó en un saco para su futura identificación. Posteriormente, se pesó el contenido de la bolsa de nylon y se colocó en un vaso de precipitados de 50 ml donde se agitó para homogenizar la formulación. Se tomó una muestra de la formulación, la cual se puso a secar por un día en el laboratorio y se analizó por FTIR para determinar la degradación obtenida. Los métodos utilizados para medir la degradación, están basados en la norma ASTM D5208-2001. La formulación no

analizada es introducida nuevamente en su respectiva bolsa, la cual es sellada y enterrada en su vaso contenedor.

Desde que se expuso la muestra, en el mes de Septiembre hasta el término de la experimentación en el mes de Febrero, se han reportado las condiciones de clima dándonos un promedio que se muestra en la Tabla 2.5.

**Tabla 2.5. Condiciones ambientales promedio, durante la experimentación.**



Temperatura	Velocidad del viento	Humedad relativa
11 -21°C	Norte a 13 km/h	51%

## **2.6 Degradación acelerada.**

La exposición a la luz UV se llevó a cabo mediante la norma ASTM D5208-2001, dicha norma es usada para evaluar el comportamiento de los plásticos expuestos a un aparato que produce radiación ultravioleta con temperatura y humedad controlada. De acuerdo a la norma debe ser usada una lámpara UVA-340 con un pico de emisión en 343 nm. El material expuesto debe recibir una irradiación de  $0.72 \text{ W/m}^2/\text{nm}$  ( $\pm 10\%$ ) en 340nm. La muestra debe ser colocada en un área de 900mm x 210mm donde la intensidad de la luz UV sea totalmente uniforme. Se debe seguir los siguientes ciclos:

Ciclo A: 20h de exposición a luz UV a 50°C, alternando con 4h de condensación a 40°C.

Ciclo B: 4h de exposición a luz UV a 50°C, alternando con 4h de condensación a 40°C.

Ciclo C: 24h de exposición a luz UV a 50°C.

En este trabajo fue usado el ciclo C, donde se excluye la condensación para evitar el lavado de algún producto de la degradación fotoquímica.

## 2.7 Formulaciones.

En las siguientes tablas (2.6-2.11) se presentan las formulaciones empleadas en la experimentación.

**Tabla 2.6. Formulaciones poli(acrilato de amonio) variando almidón.**

	PAAA0	PAAA1	PAAA2	PAAA3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón(g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001

**Tabla 2.7. Formulaciones poli(acrilato de amonio) variando PABA.**

	PAAP0	PAAP1	PAAP2	PAA3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón(g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165

**Tabla 2.8. Muestra testigo.**

TESTIGO	PAA0	PA0
Resina (g)	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0
PABA (g)	0	0

**Tabla 2.9. Formulaciones poli(acrilato de sodio) variando almidón.**

	PASAO	PASA1	PASA2	PASA3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001

**Tabla 2.10. Formulaciones poli(acrilato de sodio) variando PABA.**

	PASPO	PASP1	PASP2	PASP3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165

**Tabla 2.11. Muestra testigo.**

TESTIGO	PAS0	PS0
Resina (g)	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0
PABA (g)	0	0



**Figura 2.6. Poli(acrilato de amonio) y Poli(acrilato de sodio) en cámara de rayos UV.**

# CAPITULO 3

## *Análisis y discusión de resultados*

---

### 3.1 Espectroscopia infrarroja.

La espectroscopia infrarroja muestra los cambios estructurales debidos a la degradación UV del poli(acrilato de amonio), poli(acrilato de sodio) y el poli (ácido acrílico); se espera un cambio en la concentración de grupo carbonilo en el poli(acrilato de amonio), poli(acrilato de sodio) y el poli(ácido acrílico). Las pruebas se realizaron en un equipo FTIR/FIR Spectrometer, marca Perkin Elmerprecisely, Spectrum 400, universal ATR (refracción) sampling accessory, resolución 4, barrido 20.

### 3.2 Índice de carbonilo (IC).

El índice de carbonilo está definido como la relación entre la intensidad de la absorbancia a  $1561\text{cm}^{-1}$  (grupo carbonilo) y la intensidad registrada a  $2950.33\text{cm}^{-1}$  (grupo CH del poliacrilato y sus sales), es decir

$$\text{IC} = A_{1561} / A_{2950}$$

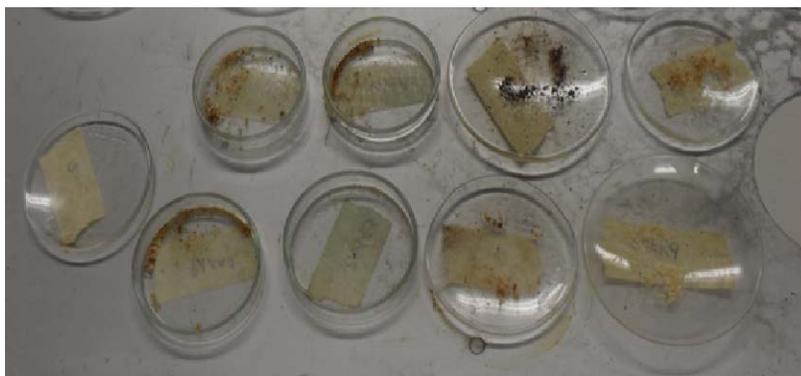
Este valor cuantifica el grado de degradación del poliacrilato y sus sales, fue calculado usando el método de la línea base para cada tiempo de exposición.

La epectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de medición que permite registrar los espectros infrarrojos. La luz infrarroja es guiada a través de un interferómetro y luego a través de la muestra (o viceversa). Un espejo en movimiento en el interior del aparato altera la distribución de la luz infrarroja que pasa a través del interferómetro.

La señal directamente grabada, llamada "interferograma", representa la salida de luz en función de la posición del espejo. Una técnica de procesamiento de datos llamada transformada de Fourier, convierte estos datos en bruto en el resultado deseado (espectro de la muestra): La salida de luz en función de la longitud de onda (o equivalente, número de onda).

### 3.3 Resultados de la degradación UV, acelerada del poli(acrilato de amonio).

Las propiedades físicas del poli(acrilato de amonio), así como su apariencia, se fue modificando con el paso del tiempo. Inicialmente el poli(acrilato de amonio) tenía un color blanco, después de los primeros 30 días de la experimentación pasó a tener un color amarillento, posteriormente, a los 45 días tenía un color café, a los 60 días el color pasó a ser café más oscuro, y cuando pasaron 75 días el color era casi negro. Su micro estructura también fue cambiando; cada 15 días que se tomaba una muestra el poli(acrilato de amonio) se volvió más rígido, es decir, el polvo se fue compactando, haciéndose partículas cada vez más pequeñas y difíciles de despegar del vidrio, el tamaño de la muestra fue disminuyendo considerablemente. En la Figura 3.1 se muestra cada formulación con el poli(acrilato de amonio) expuestas a los 75 días en la cámara UV. La primera caja de Petri (de izquierda a derecha) es el poli(acrilato de amonio) sin ser expuesto a la cámara UV, mientras que las cuatro cajas de Petri superiores son las formulaciones en las que se varia el almidón, PAAA0, PAAA1, PAAA2 y PAAA3 respectivamente (ver Tabla 2.6, pp. 32). Análogamente las cuatro cajas de Petri inferiores son las formulaciones en las que se varió la PABA (PAAP0, PAAP1, PAAP2 y PAAP3, ver Tabla 2.7 pp. 32). Se pueden distinguir los colores de cada uno, y van de un color amarillento al café, café oscuro, al negro. Esto tiene una relación directa con la cantidad de agente degradante (almidón y PABA), entre más agentes degradantes tienen, el color se hace más oscuro, esto muestra evidencia de alta oxidación y de que el poli(acrilato de amonio) se degradó.



**Figura 3.1. Poli(acrilato de amonio) después de los 75 días de exposición a la degradación acelerada.**

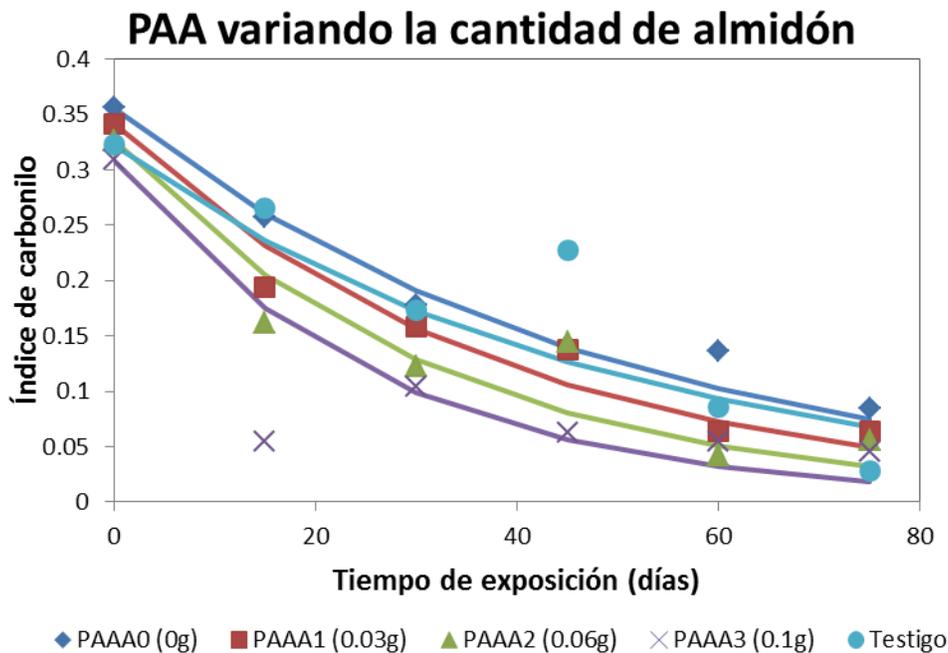
### 3.4 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAAA2.

En la Tabla 3.1 se muestran las formulaciones poli(acrilato de amonio) variando cantidad de almidón y dejando la cantidad de PABA constante, con resultados del estudio FTIR el cual muestra el índice de carbonilo obtenido para cada formulación a distintos días de exposición.

**Tabla 3.1. Resultados del índice de carbonilos para las formulaciones del poli(acrilato de amonio) con variación en la cantidad de almidón y cantidad de PABA constante.**

Formulación	PAAA0 (0g)	PAAA1 (0.03g)	PAAA2 (0.06g)	PAAA3 (0.1g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001
<b>Índice de carboxilos.</b>				
día 1	0.356	0.342	0.327	0.309
15 días de exp.	0.257	0.194	0.162	0.054
30 días de exp.	0.178	0.158	0.123	0.104
45 días de exp.	0.141	0.138	0.144	0.063
60 días de exp.	0.136	0.064	0.042	0.055
75 días de exp.	0.084	0.064	0.056	0.045

En la Gráfica 3.1 se presenta el índice de carbonilo vs tiempo, de los resultados del estudio FTIR del poli(acrilato de amonio) variando cantidad de almidón y dejando la cantidad de PABA constante.



**Gráfica 3.1. Índice de carbonilo vs tiempo de exposición a UV, PAA variando cantidad de almidón y 0.001g de PABA.**

### **3.5 Análisis de la Gráfica 3.1 índice de carbonilo vs tiempo de exposición a UV, PAA variando cantidad de almidón y 0.001g de PABA.**

La Gráfica 3.1 muestra la relación de CO con CH de la formulación de poli(acrilato de amonio) y los agentes degradantes empleados de los resultados del estudio FTIR de poli(acrilato de amonio) y de la variación en la cantidad de almidón con 0.001g de PABA. Los resultados muestran que el índice de carbonilo tiende a disminuir para cada formulación al aumentar el tiempo de exposición. En los primeros 15 días los resultados muestran que a mayor cantidad de almidón en la formulación el índice de carbonilos disminuye. Lo anterior da indicio de que a mayor cantidad de almidón presente hay una mayor degradación en el polímero.

En la muestra PAAA0 que contiene 0g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo va en descenso, desde los 15 primeros días, el valor del índice de carbonilo es de 0.257, a los 30 días su valor es de 0.178, hasta los 45 días, donde su valor es de 0.141, a los 60 días, disminuye muy poco el índice de carbonilo a 0.136, comparativamente con las tres

primeras mediciones y a los 75 días vuelve a disminuir el índice de carbonilo a un valor de 0.084. Adicionalmente, puede observarse que la curva para la muestra testigo está por debajo de la formulación PAAA0, esto es debido a que inicialmente la cantidad del índice de carbonilo para la muestra testigo es menor a la que se encuentra presente para la formulación PAAA0.

La muestra PAAA1 que contiene 0.03g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo va en descenso constantemente; en los primeros días de exposición el valor del índice de carbonilo es de 0.194, a los 30 días de exposición su valor es de 0.158, a los 45 días, el valor del índice de carbonilo es de 0.138, hasta los 60 días y a los 75 días de exposición, el índice de carbonilo no disminuye se mantiene casi constante en 0.064.

En la muestra PAAA2 que contiene 0.06g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo disminuye, aunque existen variaciones experimentales, se establece una tendencia, en los primeros 15 días el valor del índice de carbonilo es de 0.162, a los 30 días disminuye el índice de carbonilo a 0.123, a los 45 días, el índice de carbonilo, aumenta, a 0.144, hasta los 60 días disminuye mucho, comparativamente, el índice de carbonilo en este punto es de 0.042, y a los 75 días vuelve a aumentar el índices de carbonilo a 0.056.

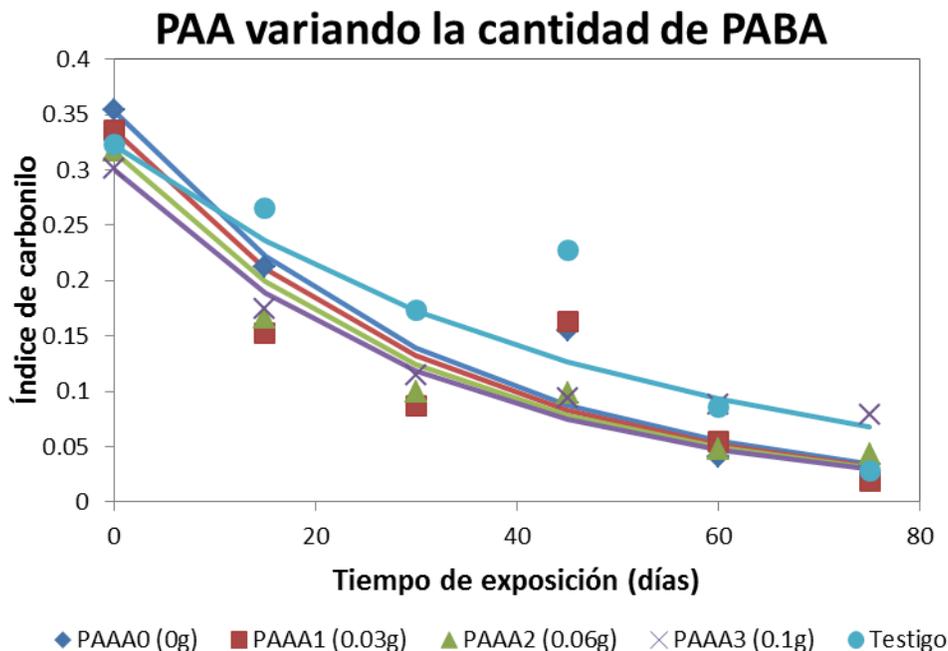
En la muestra PAAA3 que es la muestra que contiene la cantidad más alta de almidón de 0.1g, y 0.001g de PABA, en esta formulación el índice de carbonilo adquiere sus valores más bajos, desde los primeros 15 días de exposición en la cámara de rayos UV, donde el valor de índices de carbonilo es de 0.054, y al pasar las siguientes semanas no cambia mucho, pero aumenta el índice de carbonilo, a los 30 días es de 0.104, a los 45 días el índice de carbonilo, disminuye a 0.063, a los 60 días vuelve a disminuir el valor de índice de carbonilo a 0.055, finalmente a los 75 días, disminuye un poco más a 0.045 el índice de carbonilo.

### 3.6 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAAP2.

En la Tabla 3.2 se presentan las formulaciones de poli(acrilato de amonio) variando la cantidad de PABA y dejando la cantidad de almidón constante, con resultados del estudio FTIR. La Grafica 3.2 muestra los resultados para dichas formulaciones.

**Tabla 3.2 Resultados del índice de carbonilos para las formulaciones del poli(acrilato de amonio) con variación en la cantidad de PABA y cantidad de almidón constante.**

Formulación	PAAP0 (0g)	PAAP1 (0.001g)	PAAP2 (0.005g)	PAAP3 (0.0165g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165
<b>Índice de carboxilos</b>				
día 1	0.354	0.336	0.317	0.301
15 días de exp.	0.213	0.153	0.166	0.174
30 días de exp.	0.519	0.087	0.099	0.115
45 días de exp.	0.155	0.163	0.098	0.094
60 días de exp.	0.041	0.055	0.048	0.088
75 días de exp.	0.034	0.019	0.043	0.079



**Gráfica 3.2. Índice de carbonilo vs tiempo, de PAA variando la cantidad de PABA.**

### 3.7 Análisis de la Gráfica 3.2. Índice de carbonilo vs tiempo, de PAA variando la cantidad de PABA.

En los valores experimentales de IC existen variaciones, debido a varios factores, como preparación y toma de muestra, mezclado, interrupción y variación en la incidencia de rayos UV, humedad, etc. pero hay una tendencia evidente. Al aumentar la cantidad de PABA no se observa diferencias significativas en la disminución de los índices de carboxilo en cada muestra, las variaciones pueden ser principalmente debido a la cantidad inicial del índice de carbonilo para cada formulación.

En la muestra PAA0 que contiene 0g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo a los 30 días de exposición, arroja el punto más alto de índice de carbonilo a 0.519, el segundo punto es a los 15 días, donde el índice de carbonilo es de 0.213, posteriormente continúa disminuyendo a los 45 días, el índice de carbonilo es de 0.155, a los 60 días, disminuye nuevamente el índice de carbonilo, su valor es de 0.041, a los 75 días disminuye un poco más el índice de carbonilo a 0.034.

En la muestra PAAP1 que contiene 0.001g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo, disminuye desde los primeros 15 días, a 0.153, a los 30 días, el índice de carbonilo es de 0.087. A los 45 días, aumenta ligeramente el índice de carbonilo a 0.163, por arriba del punto de los primeros 15 días, a los 60 días, disminuye el índice de carbonilo a 0.055, por debajo del punto de los 30 días, a los 75 días disminuye aún más el índice de carbonilo a 0.019, siendo este el punto más bajo de índices de carbonilo en la gráfica.

En la muestra PAAP2 que contiene 0.005g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo disminuye constantemente, en los primeros 15 días, el índice de carbonilo es de 0.166, disminuye a los 30 días, el índice de carbonilo es de 0.099, vuelve a disminuir a los 45 días un poco, el índice de carbonilo es de 0.098, a los 60 días, vuelve a disminuir un poco el índice de carbonilo a 0.048, finalmente a los 75 días, el índice de carbonilo es de 0.043.

En la muestra PAAP3 que contiene 0.0165g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo disminuye ordenadamente, a los primeros 15 días, el índice de carbonilo es de 0.174, disminuye rápidamente el índice de carbonilo a 0.115, los siguientes 30 días, a los 45 días, continúa disminuyendo lentamente, índice de carbonilo a 0.094, esto es constante en los siguientes 60 días, el índice de carbonilo es de 0.088, y 75 días de exposición, el índice de carbonilo es de 0.079.

El efecto de degradación tuvo mayor claridad en la formulación PAAP1 de 0.001 gramos de PABA, 0.06g de almidón, pero a partir de esta cantidad, al aumentar los gramos de PABA, el proceso de la degradación se hace cada vez más lento comparativamente.

### 3.8 Índice de carbonilo (IC) de la formulación de PAA0.

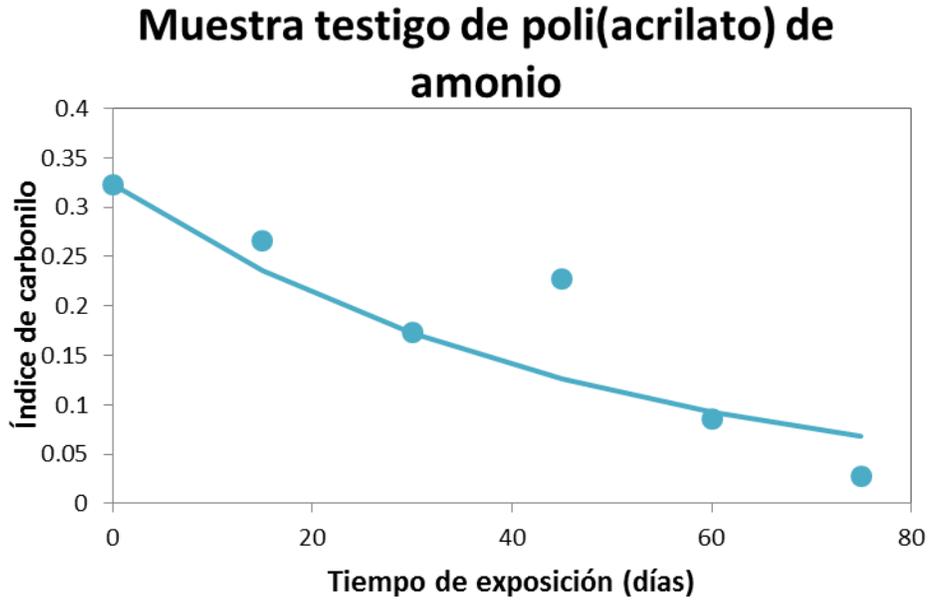
En la Tabla 3.3 se aprecian los valores del índice de carboxilo con respecto al tiempo de exposición de la muestra testigo, con resultados del estudio FTIR.

**Tabla 3.3. Índice de carboxilo para la muestra testigo del poli(acrilato de amonio).**

<b>TESTIGO</b>	<b>PAA0</b>
Resina (g)	0.15
Almidón (g)	0
PABA (g)	0
<b>Índice de carboxilos</b>	
día 1	0.323
15 días de exp.	0.266
30 días de exp.	0.173
45 días de exp.	0.227
60 días de exp.	0.086
75 días de exp.	0.028

En la Gráfica 3.3 presenta el índice de carbonilo IC vs tiempo. Esta gráfica es producto de los resultados del estudio FTIR de la formulación de poli(acrilato de amonio) sin los agentes que favorezcan la degradación empleados, fue la muestra testigo. La línea representa los resultados observados cada 15 días, en que se fue extrayendo una muestra de la muestra testigo.

Se graficó el índice de carbonilo vs los días de exposición dentro de la cámara de rayos UV. Los resultados obtenidos demuestran una disminución del índice de carbonilo. Existe desviación experimental a los 45 días de exposición.



**Gráfica 3.3. Índice de carbonilo vs días de exposición en cámara de rayos UV. Muestra Testigo PAA0.**

### 3.9. Modelo cinético para la degradación acelerada del poli(acrilato) de amonio.

Para la degradación del poli(acrilato) de amonio con las distintas formulaciones se propuso un modelo cinética de primer orden, en el cual el coeficiente cinético es una función de la concentración del agente biodegradante. El modelo cinético propuesto es

$$\frac{dIC}{dt} = -k(C_{ABio})IC$$

Donde  $IC$  es el índice de carbonilos,  $k$  es el coeficiente cinético y  $C_{ABio}$  es la concentración de los agentes biodegradantes (PABA o almidón). Aproximando el coeficiente cinético a partir de una serie de Taylor

$$k(C_{ABio}) = k_0 + \frac{\partial k}{\partial C_{PABA}} C_{PABA} + \frac{\partial k}{\partial C_{Almidón}} C_{Almidón} + O(2)$$

Y definiendo:

$k_0$  como el coeficiente cinético de la degradación sin agente biodegradante.

$$k_{PABA} = \frac{\partial k}{\partial C_{PABA}}$$

$$k_{Almidón} = \frac{\partial k}{\partial C_{Almidón}}$$

$k_{PABA}$  es la respuesta debido a la cantidad de PABA y  $k_{Almidón}$  la respuesta debido a la cantidad de almidón.

En la Tabla 3.4 se muestran el coeficiente de degradación puro y las respuestas, las cuales fueron obtenidas a partir del ajuste con los datos experimentales del índice de carbonilo para la variación de PABA, almidón y la muestra testigo. Las representaciones graficas de los ajuste se para el poli(acrilato) de amonio variando el almidón, modificando la PABA y para la muestra testigo se muestran en las Gráficas 3.1, 3.2 y 3.3 respectivamente.

**Tabla 3.4 Coeficientes cinéticos para el poli(acrilato) de amonio**

Coeficiente cinético puro de degradación	0.02083	dia <sup>-1</sup>		
Respuesta al agente PABA	0.0	g <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>		
Respuesta al agente almidón	0.17150	g <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>		
<b>Formulaciones de Almidón</b>				
Formulación	PAAA0 (0g)	PAAA1 (0.03g)	PAAA2 (0.06g)	PAAA3 (0.1g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001
Coeficientes cinéticos	0.02083 dia <sup>-1</sup>	0.02597 dia <sup>-1</sup>	0.03112 dia <sup>-1</sup>	0.03798 dia <sup>-1</sup>
<b>Formulaciones de PABA</b>				
Formulación	PAAP0 (0g)	PAAP1 (0.001g)	PAAP2 (0.005g)	PAAP3 (0.0165g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165
Coeficientes cinéticos	0.03112 dia <sup>-1</sup>	0.03112 dia <sup>-1</sup>	0.03112 dia <sup>-1</sup>	0.03112 dia <sup>-1</sup>

Desacuerdo a los resultados obtenidos, se observa que la respuesta a la concentración de PABA es cero y que la mayor degradación se presenta en la mayor

cantidad de almidón. Por lo tanto, la diferencia entre la degradación para la formulación en la que se varia la PABA y la muestra testigo (sin agentes biodegradantes) es debido a la existencia de almidón (0.06g) y no de PABA.

### **3.10 Resultados de la degradación acelerada de poli(acrilato de sodio).**

Se obtuvieron resultados similares a los resultados que mostró el poli(acrilato de amonio) (ver sección 3.3), las propiedades físicas así como la apariencia del poli(acrilato de sodio), se fueron modificando con respecto al tiempo de exposición a la radiación UV, el poli(acrilato de sodio) tenía un color blanco, a partir de los primeros 30 días de la experimentación, pasó a tener un color amarillento, después a los 45 días tenía un color café, a los 60 días el color pasó a ser café más oscuro, y cuando pasaron 75 días el color de las muestras era café muy oscuro.

Su estructura química también fue cambiando, pues cada 15 días se tomaba una muestra de poli(acrilato de sodio), se volvió rígido, es decir, el polvo se fue compactando, formando partículas cada vez más pequeñas difíciles de despegar del vidrio, la cantidad fue disminuyendo considerablemente.

En la Figura 3.2 se muestra cada formulación del poli(acrilato de sodio), se puede distinguir los colores de cada uno, y van de un color amarillento al café, café oscuro, a diferencia del poli(acrilato de amonio), el color no llega a ser negro, esto es porque el poli(acrilato de amonio) se degrada más rápido que el poli(acrilato de sodio). La cantidad de agentes degradantes almidón (cajas de Petri superiores) y PABA (cajas de Petri inferiores), tienen que ver con el color final, entre más agente degradante tienen, el color se hace más oscuro, esto muestra evidencia de que el poli(acrilato de sodio) se degradó.



**Figura 3.2. Poli(acrilato de sodio) después de los 75 días de exposición a la luz UV, degradación acelerada.**

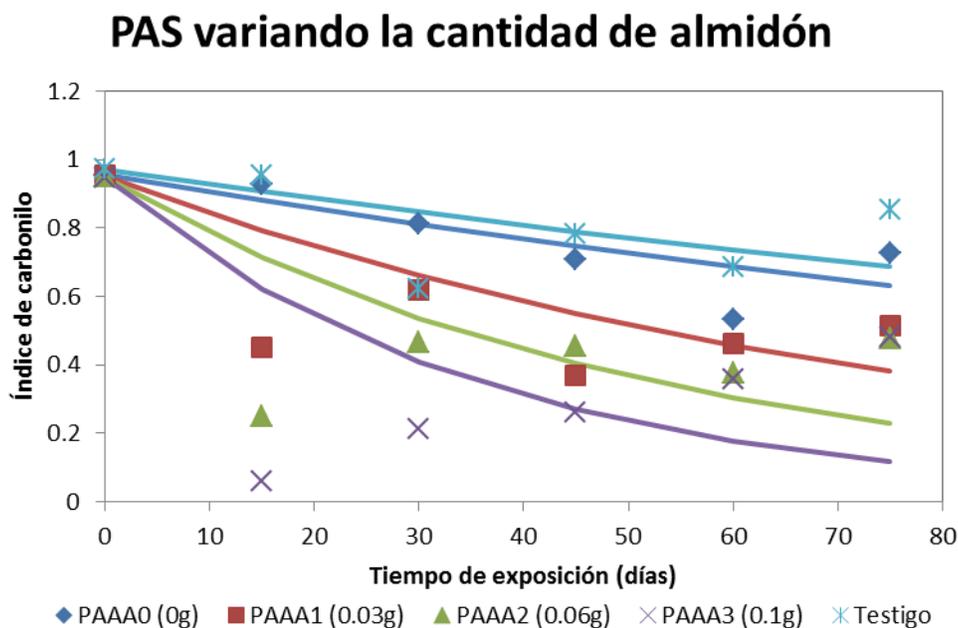
### 3.11 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PASA2.

En la Tabla 3.5 se muestran de manera resumida las variaciones del índice de carbonilo calculados al variar el tiempo de exposición de las muestras a la radiación UV, para la degradación acelerada.

**Tabla 3.5 Formulaciones poli(acrilato de sodio) variando cantidad de almidón y dejando la cantidad de PABA constante, con resultados del estudio FTIR.**

Formulación	PASA0	PASA1	PASA2	PASA3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001
<b>Índice de carbonilo</b>				
15 días de exposición	0.930	0.450	0.250	0.059
30 días de exposición	0.814	0.618	0.467	0.213
45 días de exposición	0.707	0.368	0.455	0.260
60 días de exposición	0.532	0.463	0.376	0.356
75 días de exposición	0.727	0.513	0.477	0.481

En la Gráfica 3.4, se puede ver la variación del valor del índice de carbonilo con la concentración del agente acelerador de la degradación, el almidón, en cuatro muestras de PAS poli(acrilato de sodio).



**Gráfica 3.4. Índice de carbonilo vs tiempo, de PAS variando la cantidad de almidón.**

### 3.12 Análisis de resultados Gráfica 3.4. Índice de carbonilo vs tiempo de PAS variando la cantidad de almidón.

Se graficó el índice de carbonilo vs tiempo, de PAS variando la cantidad de almidón. Los resultados muestran una tendencia para cada formulación, al aumentar la cantidad de almidón, disminuye considerablemente el índice de carbonilo, con mayor rapidez, desde los primeros 15 días de exposición, comparativamente, en la cantidad de almidón en cada formulación.

En la muestra PASA0 que contiene 0g de almidón y 0.001g de PABA para los primeros 15 días el índice de carbonilo es de 0.930, que es el punto más alto de índice de carbonilo, siguiéndole el punto a los 75 días, donde el índice de carbonilo es 0.727, cerca y por debajo de éste, está el punto a los 45 días, el valor del índice de carbonilo es de 0.707,

después de éste, está el punto a los 60 días, el índice de carbonilo es 0.532. El efecto de degradación para esta formulación (PASAS0), es el que tiene el menor impacto, dentro de la gráfica.

En la muestra PASA1 que contiene 0.03g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo va en descenso, el punto más alto de índice de carbonilo, es a los 30 días de exposición, con un valor de 0.618, siguiéndole el punto a los 75 días, donde el índice de carbonilo es 0.513, posteriormente el de 60 días de exposición, en este punto el índice de carbonilo es 0.463, después, muy pegado a este valor, el de los primeros 15 días, el índice de carbonilo es de 0.450, y por último el punto a los 45 días, el índice de carbonilo es de 0.368.

En la muestra PASA2 que contiene 0.06g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo, nuevamente va oscilando, el punto más alto de índice de carbonilo, es a los 75 días, el índice de carbonilo es 0.477, siguiéndole muy de cerca el punto a los 30 días de exposición, el índice de carbonilo es 0.467, después el punto a los 45 días, el índice de carbonilo es 0.455, posteriormente el punto a los 60 días, el índice de carbonilo es 0.376, por último, el punto correspondiente a los primeros 15 días de exposición, el índice de carbonilo es 0.250.

En la muestra PASA3 que contiene 0.1g de almidón y 0.001g de PABA, el índice de carbonilo va en aumento desde los primeros 15 días, alcanzando dentro de la gráfica el punto más bajo en el índice de carbonilo a los 15 días de exposición, el índice de carbonilo es 0.059, a los 30 días, aumenta el índice de carbonilo a 0.213, nuevamente aumenta a los 45 días, el índice de carbonilo es 0.260, a los 60 días, el índice de carbonilo aumenta a 0.356, el punto más alto del índice de carbonilo, corresponde a los 75 días de exposición, dentro de la muestra donde el valor del índice de carbonilo es de 0.481.

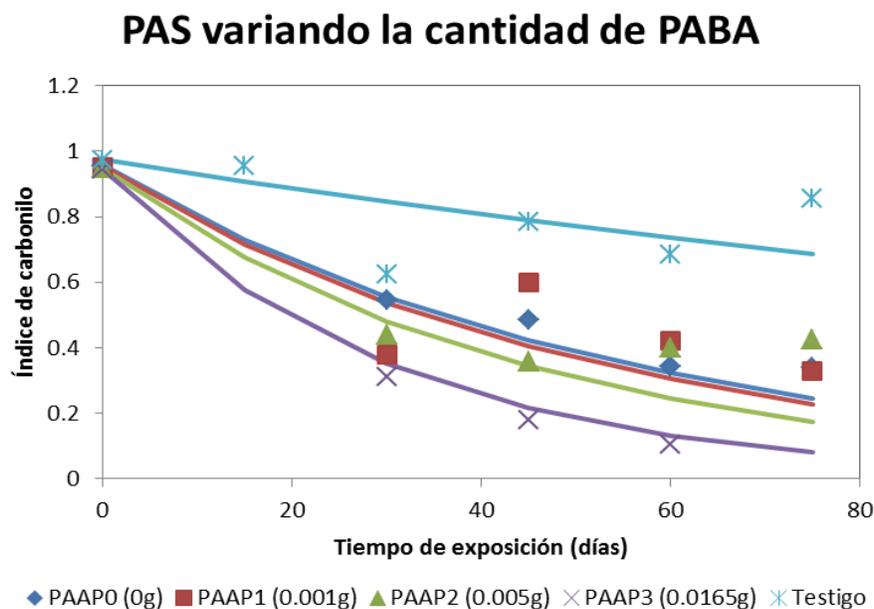
### **3.13 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PASP2.**

En la Tabla 3.6 se presentan las formulaciones poli(acrilato de sodio) variando la cantidad de PABA y dejando la cantidad de almidón constante, con resultados del estudio FTIR.

**Tabla 3.6. Formulaciones poli(acrilato de sodio) variando cantidad de PABA y dejando la cantidad de almidón constante, con resultados del estudio FTIR.**

Formulación	PASP0	PASP1	PASP2	PASP3
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165
<b>Índice de carbonilo<sup>a</sup></b>				
15 días de exposición				0.176
30 días de exposición	0.547	0.380	0.440	0.309
45 días de exposición	0.486	0.598	0.356	0.178
60 días de exposición	0.344	0.420	0.398	0.105
75 días de exposición	0.339	0.330	0.426	
a) Puntos con alto error experimental fueron eliminados.				

En la Gráfica 3.5 se muestra el índice de carbonilo vs tiempo. Resultados del estudio FTIR (Tabla E) de poli(acrilato de sodio) variando la cantidad de PABA y dejando la cantidad de almidón constante.



**Gráfica 3.5 Índice de carbonilo vs tiempo PAS variando la cantidad de PABA.**

### **3.14 Resultados de la gráfica 3.5. Índice de carbonilo vs tiempo PAS variando la cantidad de PABA.**

Se graficó el Índice de carbonilo vs tiempo PAS variando la cantidad de PABA, dentro de la formulación. Los resultados muestran una tendencia para cada formulación, al aumentar la cantidad de PABA, disminuye el índice de carbonilo, desde los primeros 15 días de exposición, comparativamente en la cantidad de gramos de cada formulación.

En la muestra PASP0 que contiene 0g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo a partir de los primeros 15 días de exposición, de 0.239 aumenta el índice de carbonilo a 0.547 el índice de carbonilo, los siguientes 15 días, es decir a los 30 días, posteriormente a los 45 días disminuye a 0.485 el índice de carbonilo, a los 60 días vuelve a disminuir a 0.344 el índice de carbonilo, a los 75 días no disminuye mucho, teniendo un valor de 0.339 el índice de carbonilo.

En la muestra PASP1 que contiene 0.001g de PABA y 0.06g de almidón, el índice de carbonilo aumenta desde los primeros 15 días de exposición, de 0.238, a los 30 días, 0.379. A los 45 días vuelve a aumentar a 0.597 el índice de carbonilo, posteriormente disminuye a los 60 días el índice de carbonilo a 0.420 y finalmente a los 75 días, vuelve a disminuir a 0.330 el índice de carbonilo.

En la muestra PASP2 que contiene 0.005g de PABA y 0.06g de almidón, en los primeros 15 días el índice de carbonilo está en el punto de 0.192, a los 30 días aumenta a 0.440 el índice de carbonilo, a los 45 días disminuye a 0.355 el índice de carbonilo, a los 60 días aumenta a 0.398 el índice de carbonilo, por último a los 75 días, vuelve a aumentar a 0.425 el índice de carbonilo.

En la muestra PASP3 que contiene 0.0165g de PABA y 0.06g de almidón, el valor del índice de carbonilo, en los primeros 15 días es de 0.176, a los 30 días aumenta a 0.309 el índice de carbonilo, a los 45 días, disminuye el valor del índice de carbonilo a 0.177, a los 60 días vuelve a disminuir el índice de carbonilo a 0.104, y finalmente a los 75 días aumenta el índice de carbonilo a 0.327, siendo este el valor más alto de índice de carbonilo en la formulación.

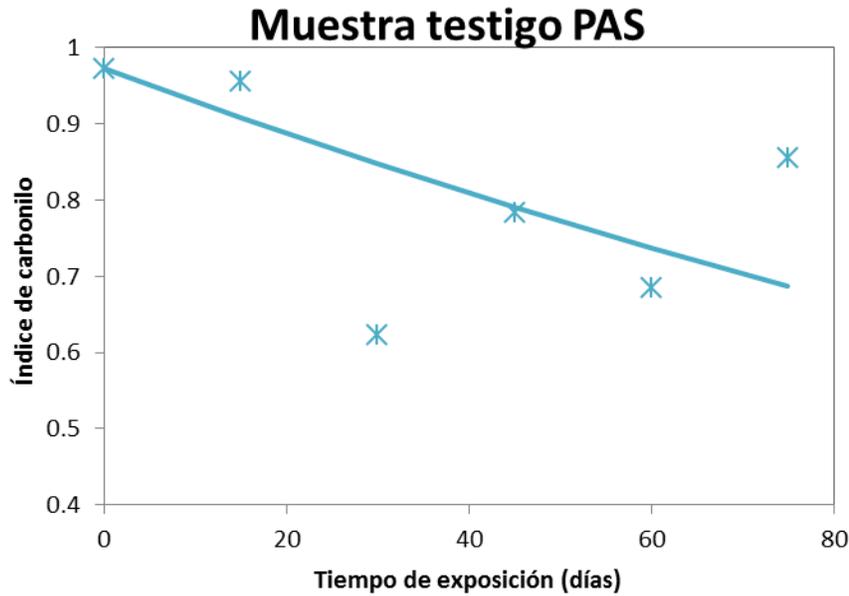
### 3.15 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAS0.

En la Tabla 3.7. se presentan los resultados del estudio FTIR de la muestra testigo de PAS poli(acrilato de sodio).

**Tabla 3.7 Índice de carboxilo para la muestra testigo del poli(acrilato de sodio)**

<b>TESTIGO</b>	<b>PAS0</b>
Resina (g)	0.15
Almidón (g)	0
PABA (g)	0
<b>Índice de carbonilo</b>	
15 días de exposición	0.956
30 días de exposición	0.624
45 días de exposición	0.783
60 días de exposición	0.685
75 días de exposición	0.855

La gráfica 3.6. es producto de los resultados del estudio FTIR de la formulación de poli(acrilato de sodio) sin los agentes degradantes empleados, fue la muestra testigo. La línea representa los resultados de cada 15 días, en que se fue tomando una alícuota de la muestra testigo.



**Gráfica 3.6. Índice de carbonilo vs días de exposición en cámara de rayos UV.**

Se graficó el índice de carbonilo vs los días de exposición dentro de la cámara de rayos UV. Los resultados obtenidos demuestran una disminución del índice de carbonilo.

### 3.16 Modelo para degradación acelerada del poli(acrilato) de sodio

Para realizar un análisis de los resultados de la degradación de poli(acrilato) de sodio en sus diferentes formulaciones, y para establecer una clara tendencia de acuerdo a la variación de los diferentes agentes biodegradantes se postuló un modelo cinético idéntico al propuesto para el poli(acrilato) de amonio. El modelo sigue una cinética de primer orden

$$\frac{dIC}{dt} = -k(C_{ABio})IC$$

Donde  $IC$  es el índice de carbonilos,  $k$  es el coeficiente cinético y  $C_{ABio}$  es la concentración de los agentes biodegradantes (PABA o almidón). La variación del coeficiente con respecto a la concentración de los agentes biodegradantes es

$$k(C_{ABio}) = k_0 + \frac{\partial k}{\partial C_{PABA}} C_{PABA} + \frac{\partial k}{\partial C_{Almidón}} C_{Almidón} + O(2)$$

donde:

$k_0$  es el coeficiente cinético de la degradación sin agente biodegradable.

$$k_{PABA} = \frac{\partial k}{\partial C_{PABA}}$$

$$k_{Almidón} = \frac{\partial k}{\partial C_{Almidón}}$$

$k_{PABA}$  es la respuesta debido a la cantidad de PABA y  $k_{Almidón}$  la respuesta debido a la cantidad de almidón.

En la Tabla 3.8 se muestran los diferentes parámetros del modelo obtenidos a partir del método de mínimos cuadrados del error entre el índice de carbonilo experimental y el calculado con el modelo. Las representaciones graficas de los ajuste se para el poli(acrilato) de amonio variando el almidón, modificando la PABA y para la muestra testigo se muestran en las Gráficas 3.4, 3.5 y 3.6 respectivamente.

**Tabla 3.8 Coeficientes cinéticos para el poli(acrilato) de sodio**

Coeficiente cinético puro de degradación	0.00462	dia <sup>-1</sup>		
Respuesta al agente PABA	0.89051	g <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>		
Respuesta al agente almidón	0.22472	g <sup>-1</sup> dia <sup>-1</sup>		
<b>Formulaciones de Almidón</b>				
Formulación	PASA0 (0g)	PASA1 (0.03g)	PASA2 (0.06g)	PASA3 (0.1g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0	0.03	0.06	0.1
PABA (g)	0.001	0.001	0.001	0.001
Coeficientes cinéticos	0.00551 dia <sup>-1</sup>	0.01225 dia <sup>-1</sup>	0.01899 dia <sup>-1</sup>	0.02798 dia <sup>-1</sup>
<b>Formulaciones de PABA</b>				
Formulación	PASP0 (0g)	PASP1 (0.001g)	PASP2 (0.005g)	PASP3 (0.0165g)
Resina (g)	0.15	0.15	0.15	0.15
Almidón (g)	0.06	0.06	0.06	0.06
PABA (g)	0	0.001	0.005	0.0165
Coeficientes cinéticos	0.01811 dia <sup>-1</sup>	0.01899 dia <sup>-1</sup>	0.02255 dia <sup>-1</sup>	0.03279 dia <sup>-1</sup>

La comparación entre las respuestas del coeficiente cinético a las concentración de los agentes biodegradantes, muestra que la concentración de PABA tiene mayor efecto en la degradación del polímero, que la concentración de almidón. De acuerdo al modelo propuesto se concluye que para el poli(acrilato) de sodio la formulación que permite la mayor degradación es PASP3 (0.06 g de almidón y 0.0165g de PABA), mientras que en el caso del poli(acrilato) de amonio es la formulación PAAA3 (0.1 g de almidón y 0.001 g de PABA). La comparación entre los coeficientes cinéticos para las formulaciones PAAA3 ( $0.03798 \text{ dia}^{-1}$ ) y PASP3 ( $0.03279 \text{ dia}^{-1}$ ) muestra que la formulación que produce la mayor degradación es la PAAA3.

### **3.17 Resultados de la degradación biológica.**

En las Figura 2.2 se muestra el poli(acrilato), al inicio de la experimentación, su apariencia es blanca, con la consistencia de una gelatina triturada. Al pasar las semanas, estando el polímero enterrado, la tierra penetró a la bolsa de nylon, impregnándose el poliacrilato de tierra. El polímero superabsorbente, se fue compactando al secarse y endureciendo, cada vez más. La cantidad de agua absorbida por el poli(acrilato) disminuyo y el tiempo de absorción se hizo lento en las últimas semanas de la experimentación. El volumen del polímero superabsorbente hidratado, era evidente mente menor. Esto sucedió con ambos poliacrilatos, el de sodio y el de amonio a partir de la semana 27. En la Figura 3.3 se muestra el poli(acrilato) de amonio a la semana 27 de exposición al medio ambiente, en donde se observa que se ha presentado una degradación del polimero.



**Figura 3.3. Resultado al final de la experimentación del poli(acrilato de amonio) PAA.**

### **3.18 Resultados de la degradación biológica de poli(acrilato de amonio).**

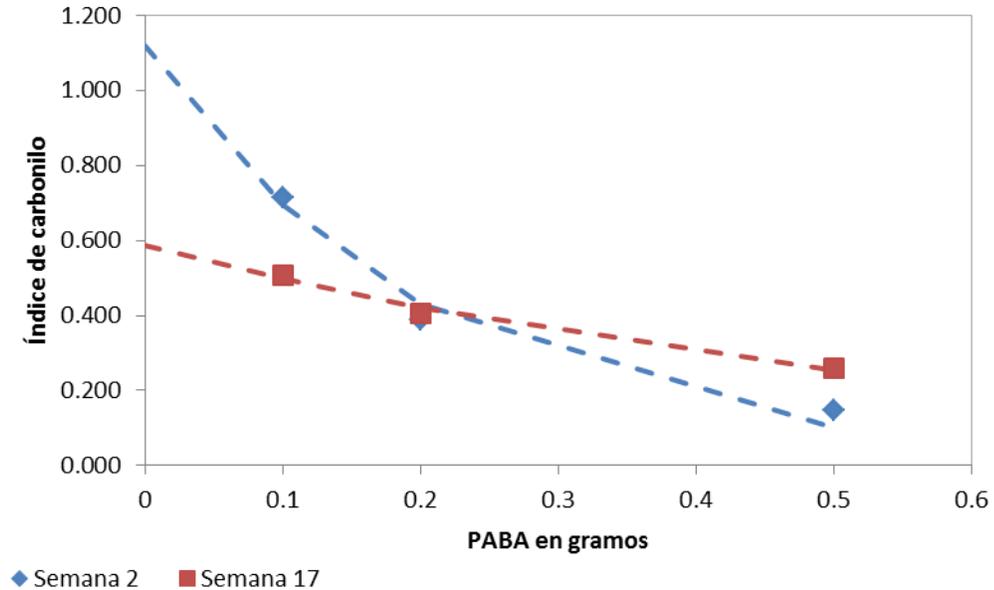
En la Tabla 3.9. se muestran las formulaciones poli(acrilato de amonio) variando la cantidad de PABA y dejando la cantidad del almidón constante, así como los resultados FTIR.

**Tabla 3.9. Índices de carboxilo para la biodegradación del poli(acrilato de amonio).**

Formulación	PAA1	PAA4	PAA7
Resina (g)	0.8	0.8	0.8
PABA (g)	0.1	0.2	0.5
Índice de carboxilo			
Semana 2	0.714	0.387	0.148
Semana 17	0.507	0.406	0.261

En la Grafica 3.7 se proporcionan los resultado del análisis FTIR, índice de carbonilo vs diferentes cantidades de agente biodegradante PABA.

## Degradación biológica PAA



**Gráfica 3.7. Índice de carbonilo vs cantidad de PABA, en la formulación de poli(acrilato de amonio). Resultados del estudio FTIR (Tabla 3.9).**

### **3.19 Resultados de la gráfica 3.7. Índice de carbonilo vs cantidad de PABA, en la formulación de poli(acrilato de amonio). Resultados del estudio FTIR.**

Los resultados de la degradación biológica son erráticos, por lo tanto poco confiables. Para cada muestra, se obtuvo una respuesta diferente del índice de carboxilo, en la primeras muestras, el índice de carbonilo disminuye, y para las dos siguientes muestras aumenta el índice de carbonilo. En la muestra que no contiene agente biodegradable, en las 2 primeras semanas, el índice de carbonilo es de 0.340, a la semana 17, el índice de carbonilo disminuye a 0.192. Sin embargo si se observa una clara tendencia a la disminución de IC para las muestras seleccionadas.

En la muestra PAA1 que contiene 0.1g de PABA, en las 2 primeras semanas, el índice de carbonilo es de 0.714, y a la semana 17, el índice de carbonilo disminuye a 0.507. En la muestra PAA4 que contiene 0.2g de PABA, en las 2 primeras semanas, el índice de carbonilo es de 0.387, y a la semana 17, el índice de carbonilo aumenta ligeramente a

0.406. En la muestra PAA7 que contiene 0.5g de PABA, en las 2 primeras semanas, el índice de carbonilo es de 0.148, y a la semana 17, el índice de carbonilo aumenta a 0.261.

### **3.20 Índice de carbonilo (IC), de la formulación de PAA0.**

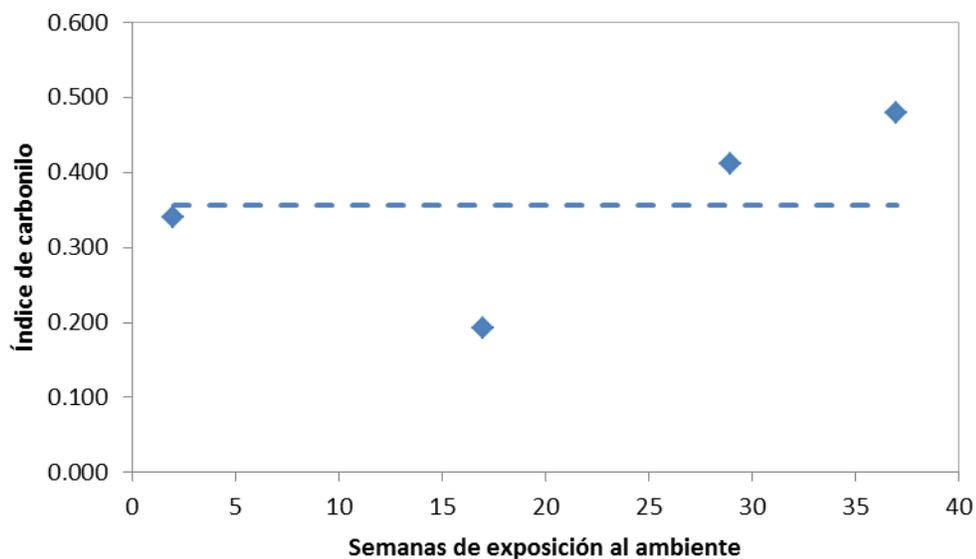
En la Tabla 3.10 se presentan los resultados FTIR de PAA0 de poli(acrilato de amonio), el cual, fue la muestra testigo.

**Tabla 3.10. Resultados de la muestra testigo en el índice de carboxilo en el poli(acrilato de amonio) para la formulación de PAA0.**

Formulación	PAA0
Resina (g)	0.8
PABA (g)	0
Índice de carboxilo	
Semana 2	0.340
Semana 17	0.192
Semana 29	0.411
Semana 37	0.479

En la Gráfica 3.8 se muestra el índice de carbonilo vs semanas de exposición al ambiente. Resultados del estudio FTIR (Tabla 3.8). Muestra testigo PAA0 de poli(acrilato de amonio).

## Muestra testigo PAS



**Gráfica 3.8. Índice de carbonilo vs días de exposición al ambiente.**

### **3.21 Análisis de la Gráfica 3.8. Índice de carbonilo vs semanas al ambiente.**

La Gráfica 3.8 es producto de los resultados del estudio FTIR vs el tiempo que estuvo expuesto en el medio, siendo esta la formulación de poli(acrilato de sodio) sin agentes degradantes, fue la muestra testigo.

La muestra tomada a la semana 17 presentó un valor bajo en el índice de carbonilo IC. El cual se puede tratar de explicar como debido a la presencia de alguna sustancia que actuó como acelerador del proceso de degradación y que bajo las condiciones experimentales, fue muy efectivo.

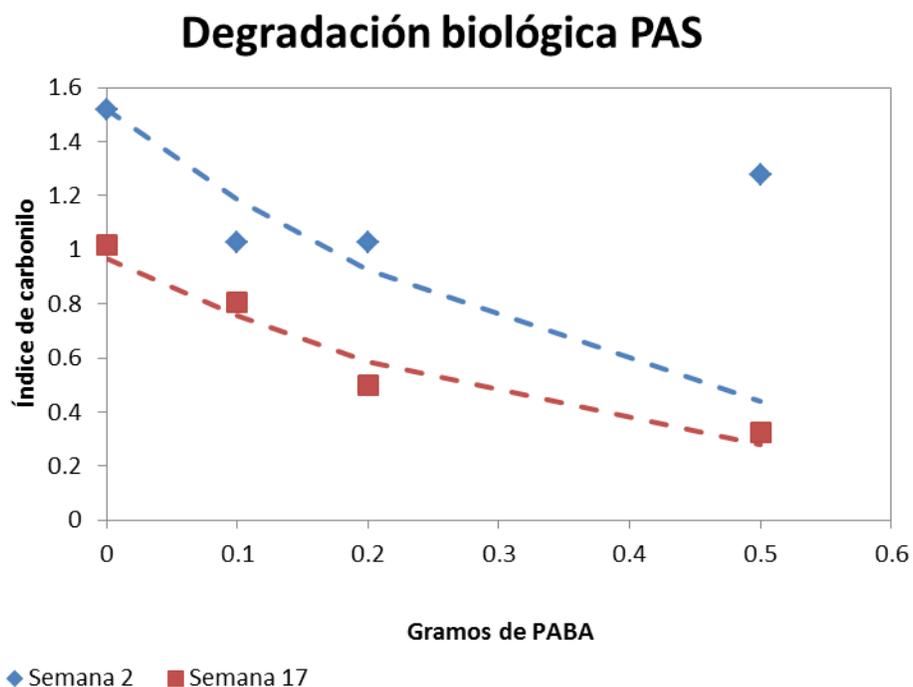
### **3.22 Resultados de la degradación biológica de poli(acrilato de sodio).**

En la Tabla 3.11 se muestran las formulaciones poli(acrilato de sodio) variando la cantidad de PABA.

**Tabla 3.11. Resultados en la degradación biológica de polo(acrilato de sodio).**

Formulación	PAS1	PAS4	PAS7
Resina (g)	1.3	1.3	1.3
PABA (g)	0.1	0.2	0.5
Índice de carboxilo			
Semana 2	1.028	1.026	1.275
Semana 17	0.807	0.500	0.325

En la Gráfica 3.9 se muestra el índice de carbonilo vs cantidad de PABA, en la formulación de poli(acrilato de sodio). Resultados del estudio FTIR (Tabla 3.9).



**Gráfica 3.9. Índice de carbonilo vs cantidad de PABA.**

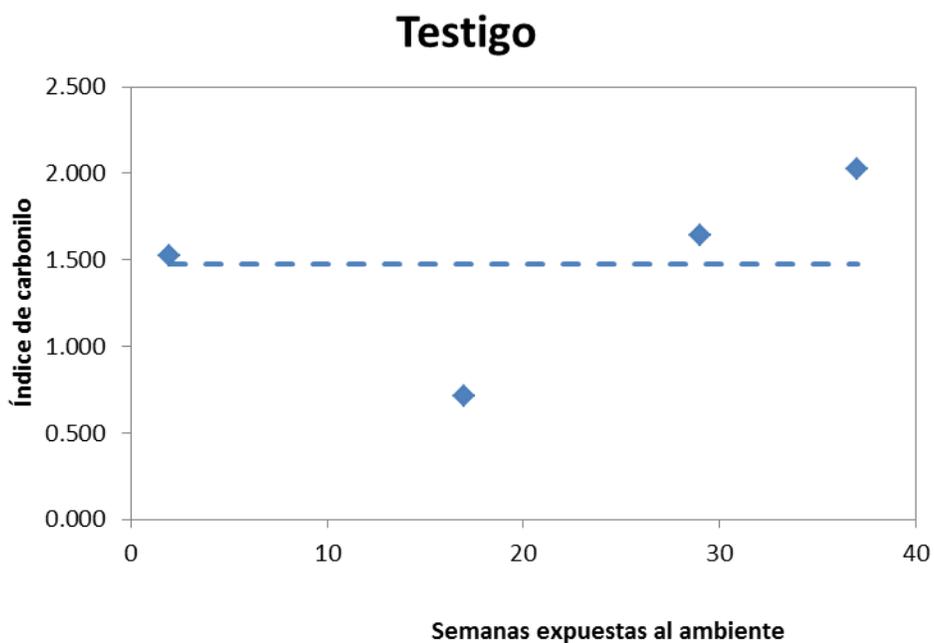
### 3.23 Índice de carbonilo (IC) en la formulación PAS0.

En la Tabla 3.12 se presentan los resultados del estudio FTIR de lo que fue la muestra testigo de PAS0 de poli(acrilato de sodio).

**Tabla 3.12. Resultados en el índice de carbonilo en la muestra de PAS0 de poli(acrilato de sodio).**

Formulación	PAS0
Resina (g)	1.3
PABA (g)	0
Índice de carbonilo	
Semana 2	1.527
Semana 17	0.714
Semana 29	1.640
Semana 37	2.022

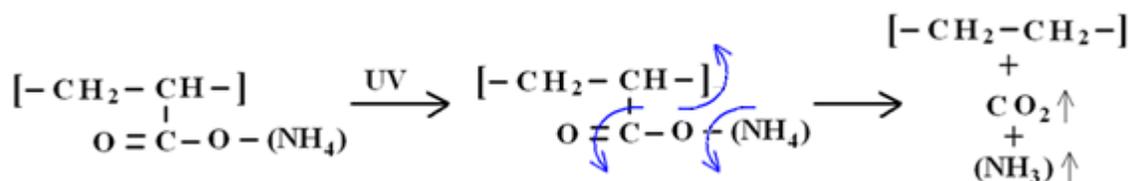
En la Gráfica 3.10 se muestra índice de carbonilo vs semanas de exposición al medio ambiente. Los resultados para la muestra testigo PAS0 de poli(acrilato de sodio) no presentan variaciones significativas. Similarmente a la muestra PAA0, la muestra PAS0 a la semana 17 presentó un valor bajo en el IC. El cual se explica debido a la presencia de alguna sustancia que acelero el proceso de degradación.



**Gráfica 3.10. Índice de carbonilo vs días de exposición en cámara de rayos UV.**

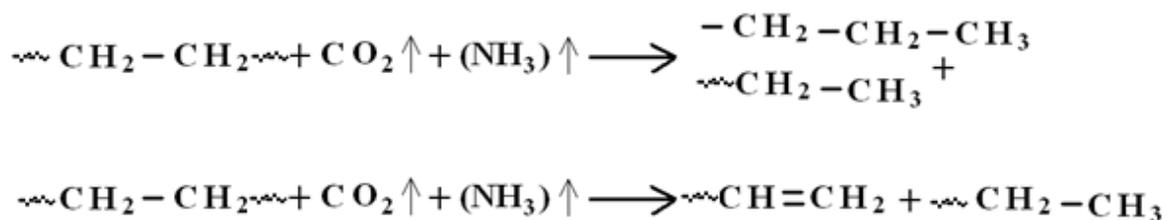
### 3.24. Discusión de resultados degradación acelerada.

En la foto-oxo degradación o degradación acelerada el poli(acrilato de amonio), se rompe el enlace carbono – carbono, que une al grupo carbonilo, con la cadena polimérica, por efecto de los rayos UV, dando como producto, una cadena de carbono, CO<sub>2</sub>↑ y NH<sub>3</sub>↑. Se explica en la Figura 3.4.



**Figura 3.4. Reacción de foto-oxo degradación del poli(acrilato de amonio).**

Posteriormente a la liberación del CO<sub>2</sub>↑ y NH<sub>3</sub>↑, la cadena polimérica sufre una desintegración, y esta se puede llevar por cualquiera de las dos siguientes rutas. Figura 3.5.



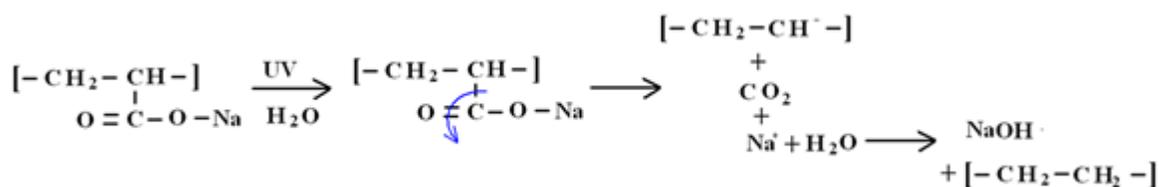
**Figura 3.5. Desintegración del poli(acrilato de amonio) PAA.**

En la experimentación con el poli(acrilato de amonio) la tendencia del índice de carbonilo, es que va disminuyendo al paso del tiempo, la tendencia es clara, tanto en la gráfica donde se varía la cantidad de almidón, como, en la que se varía la cantidad de PABA.

En la Gráfica 3.1 PAA, donde se varía el almidón y se deja constante la PABA, se aprecia que entre mayor sea la cantidad de almidón más rápido será el efecto de degradación.

En la Gráfica 3.2. PAA, donde se varía la cantidad de PABA y se deja la cantidad de almidón constante, se observa que el efecto de la cantidad de PABA en las formulaciones, no tiene un impacto importante sobre el efecto de degradación.

En el caso del poli(acrilato de sodio), también se rompe el enlace carbono – carbono, que une al grupo carbonilo, con la cadena polimérica, por efecto de los rayos UV, dando como producto, una cadena de carbono,  $\text{CO}_2\uparrow$  y  $\text{Na}^+\downarrow$ . Se explica en la Figura 3.5.



**Figura 3.5. Reacción de foto-oxo degradación del poli(acrilato de sodio) PAS.**

Posteriormente a la liberación del  $\text{CO}_2\uparrow$  y  $\text{NaOH}\downarrow$ , la cadena polimérica sufre una desintegración, se expone en la Figura 3.6.



**Figura 3.6 Reacción de degradación.**

Por otro lado, los resultados de degradación del poli(acrilato de sodio) es oscilante, la tendencia del índice de carbonilo es que su valor aumenta con respecto al punto inicial, excepto en la formulación PASA0 y en la muestra testigo PAS0, en donde se observó que el índice de carbonilo tiende a disminuir.

Las variaciones del índice de carbonilo son erráticas, sin embargo se observan tendencias claras, en el comportamiento de este parámetro; pues en los primeros 60 días de exposición a la radiación UV, se puede ver que hay un decremento en los índices de carbonilo y que los índices de carbonilo de la muestra testigo, o sea, aquellas que no contienen agente degradante, son mayores que los índices de las muestras que contienen acelerador de la degradación, con respecto a la degradación de los polímeros PAS, se puede también decir que el proceso de degradación no es uniforme, pues se ve modificado

severamente por los factores, valdría la pena investigar más a fondo, el efecto de estos factores se puede mencionar; el tamaño de las partículas de almidón y de PABA, así como también la homogeneidad de las mezclas del proceso de preparación de las muestras.

También es importante notar que las muestras tomadas a los 75 días de exposición aumentan los valores del índice de carbonilo, no se ha podido identificar factores que modifican los valores del índice de carbonilo a valores más altos, en algunos casos. Tal parece que se presentaron algunos cambios significativos en el manejo de la muestra.

# CAPITULO 4

*Conclusiones.*

---

## **Conclusión**

Bajo el método de degradación acelerada y biológica del poli(ácido acrílico) y sus sales de amonio y sodio, se reportó su comportamiento a lo largo de un semestre. Dándonos resultados esperados por la hipótesis. El efecto de degradación es mayor en las formulaciones que contengan más agente biodegradable (almidón y PABA), que las que contienen menos, y la muestra testigo que no contuvo agente biodegradable, fue la que menos efecto de degradación tuvo. Entre mayor cantidad de agente biodegradable tiene el poliacrilato y sus sales, más rápida es su degradación para el caso de la degradación acelerada UV del PAA.

Se observó el comportamiento de las formulaciones y de la muestra testigo, y se concluyó que para la aplicación agrícola, es mejor usar el poli(acrilato de amonio), ya que se degrada eficazmente, aporta a la tierra nutrientes al adicionarle agentes biodegradantes, el polímero superabsorbente se degrada con un estímulo extra. Adicionalmente la comparación de los coeficientes cinéticos del modelo propuesto para las diferentes formulaciones de poli(acrilato) de amonio y de sodio, muestra que la formulación de poli(acrilato) de amonio de mayor concentración de almidón (0.1 g de almidón y 0.001 g de PABA) presenta la mayor rapidez de degradación.

El poli(acrilato de sodio), puede ser un contaminante potencial, es útil siempre y cuando se sepa emplear. Usando cantidades controladas y reemplazando el polímero superabsorbente, solo cuando sea necesario. Podría ser un contaminante si se concentra la tierra con este material, ya que la tierra se podría saturar de sodio dejando la tierra estéril.

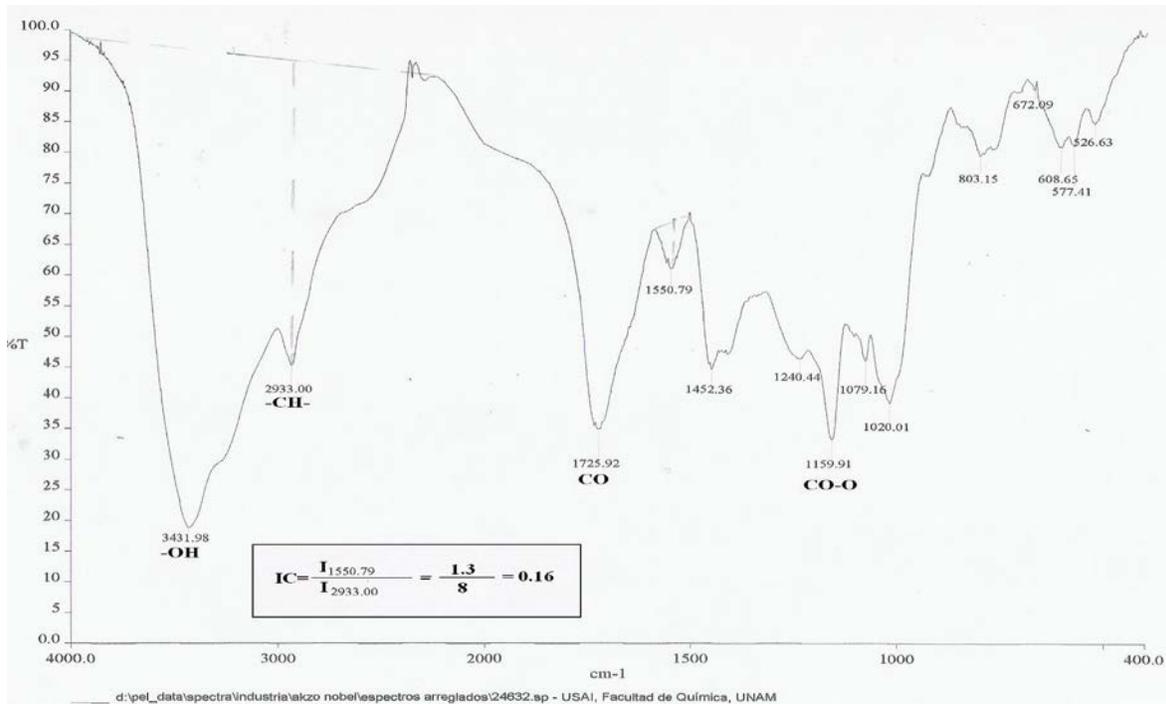
Las formulaciones que presentan mayores beneficios en términos ambientales son las que usan poli(acrilato de amonio) ya que no es un contaminante potencial, sabiéndolo emplear, así como el poli(acrilato de sodio), pero a diferencia de éste, aporta a la tierra nutrientes que ayudan a la planta a crecer mejor.

Se observó una biodegradación de los diferentes polímeros expuestos al medio ambiente, sin embargo los resultados del índice de carbonilo no presentaron tendencias claras, esto es debido a la variabilidad de las condiciones cromatográficas. Por lo tanto es necesario realizar mayores estudios para la degradación expuesta al ambiente.

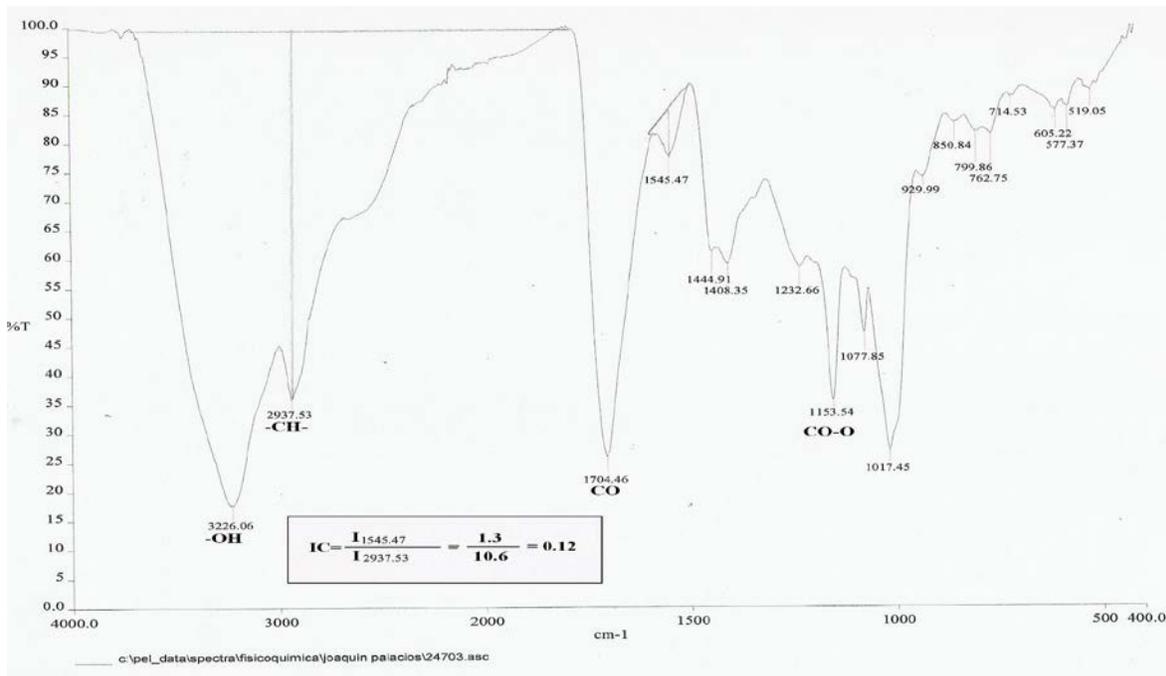
# APÉNDICE I

## *Espectros de infrarrojo*

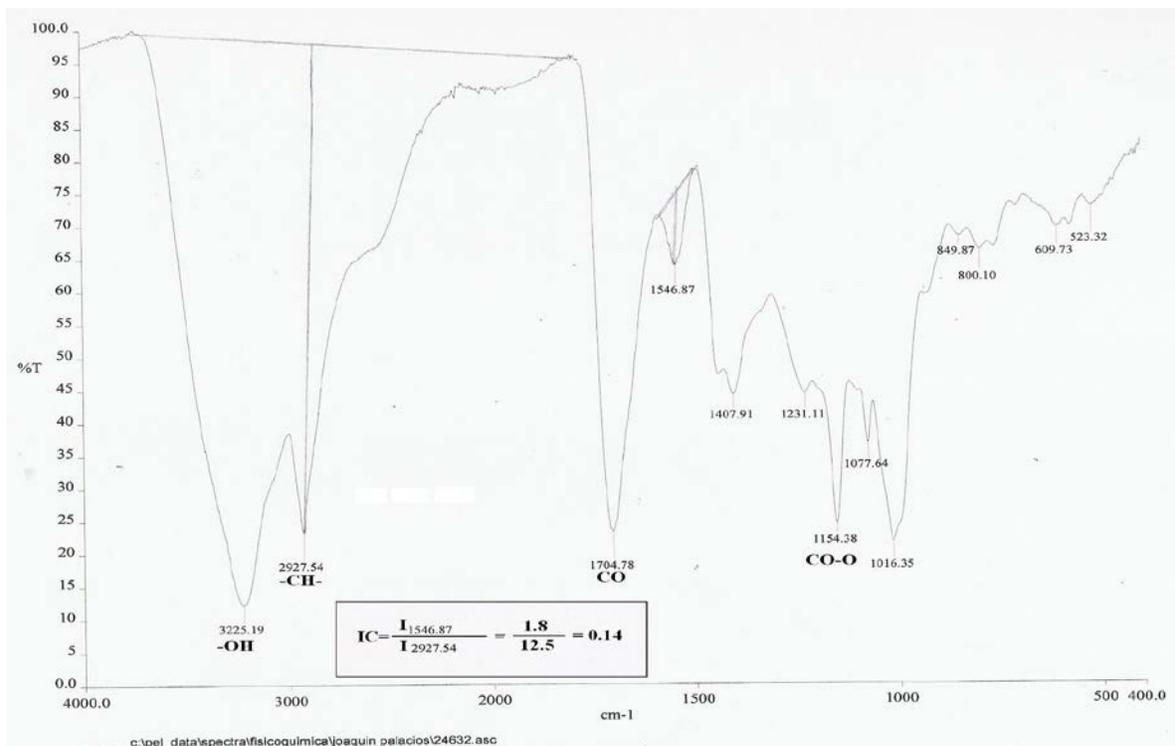
---



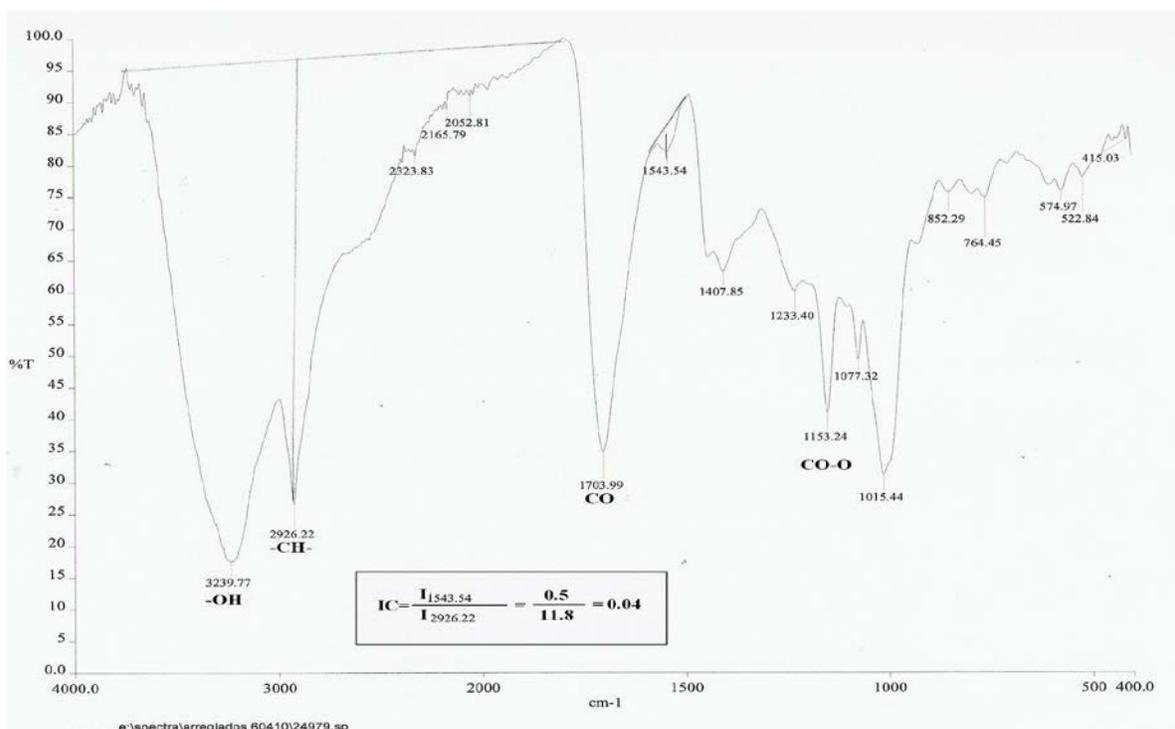
**Gráfica A.1. FTIR PAA2 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



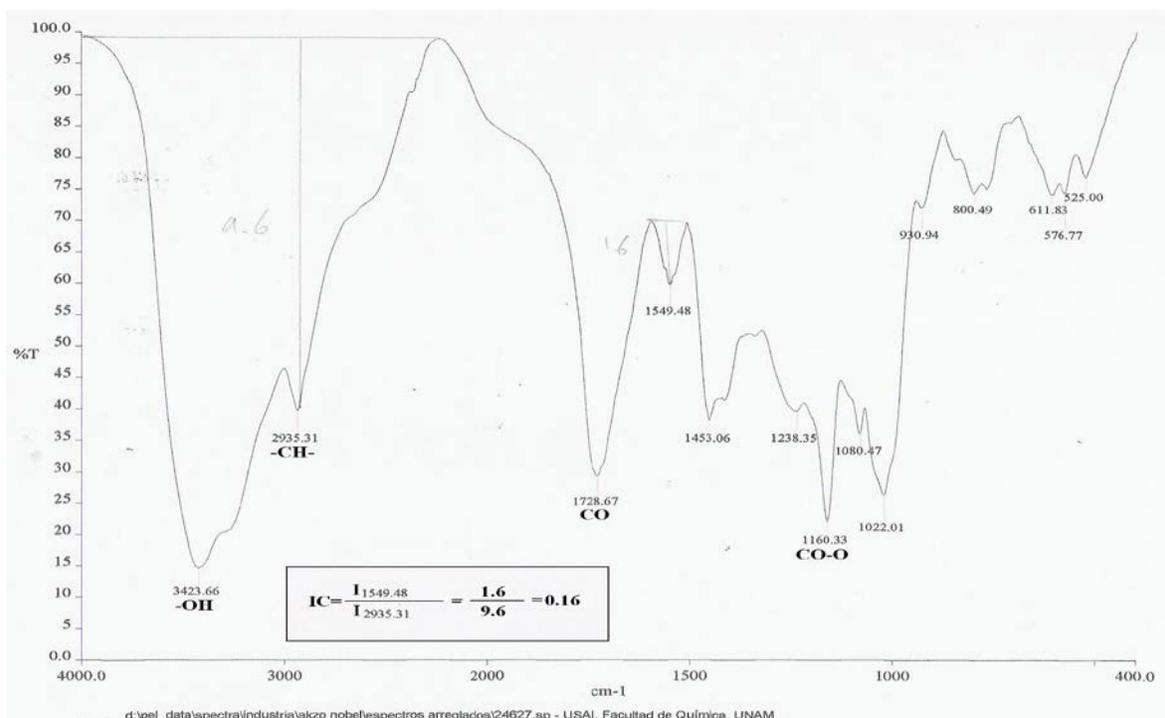
**Gráfica A.2. FTIR PAA2 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



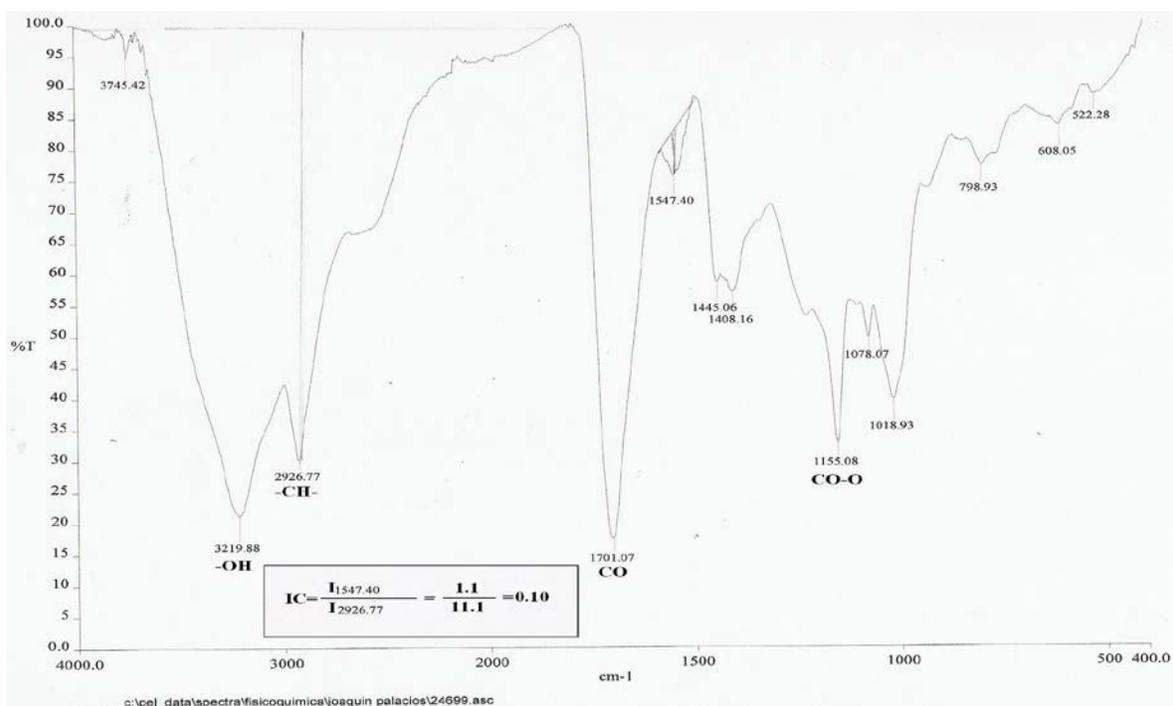
**Gráfica A.3. FTIR PAAA2 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



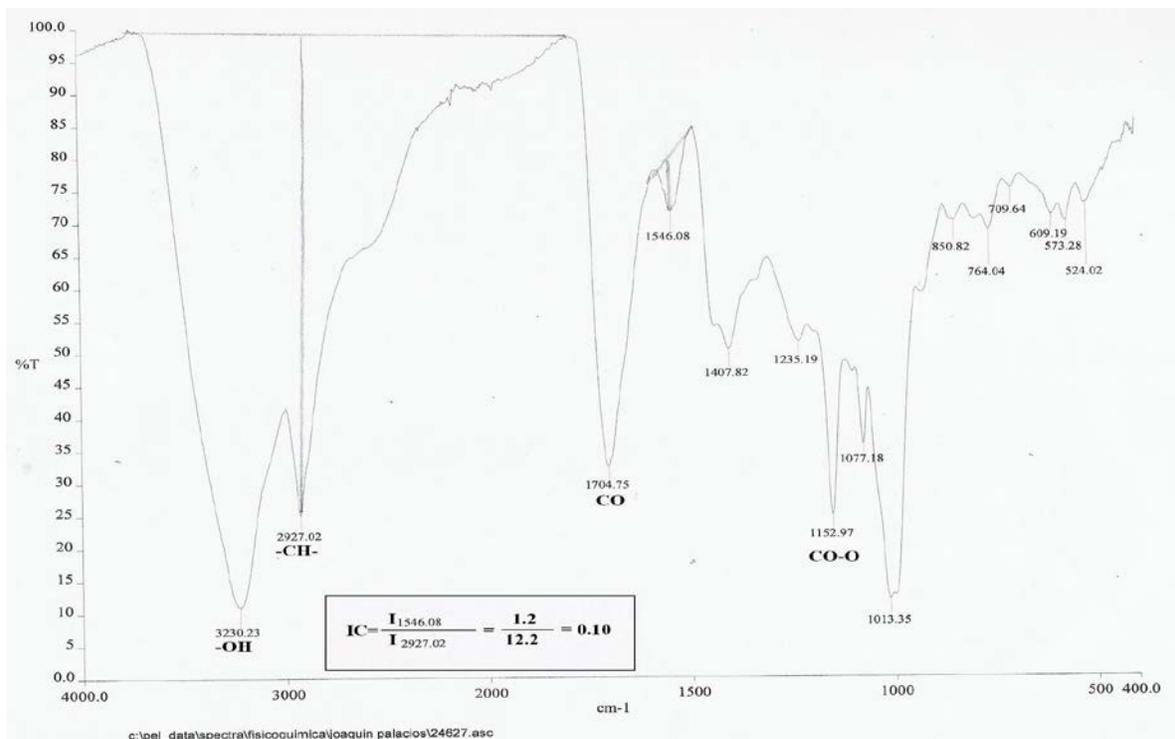
**Gráfica A.4. FTIR PAAA2 a los 60 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



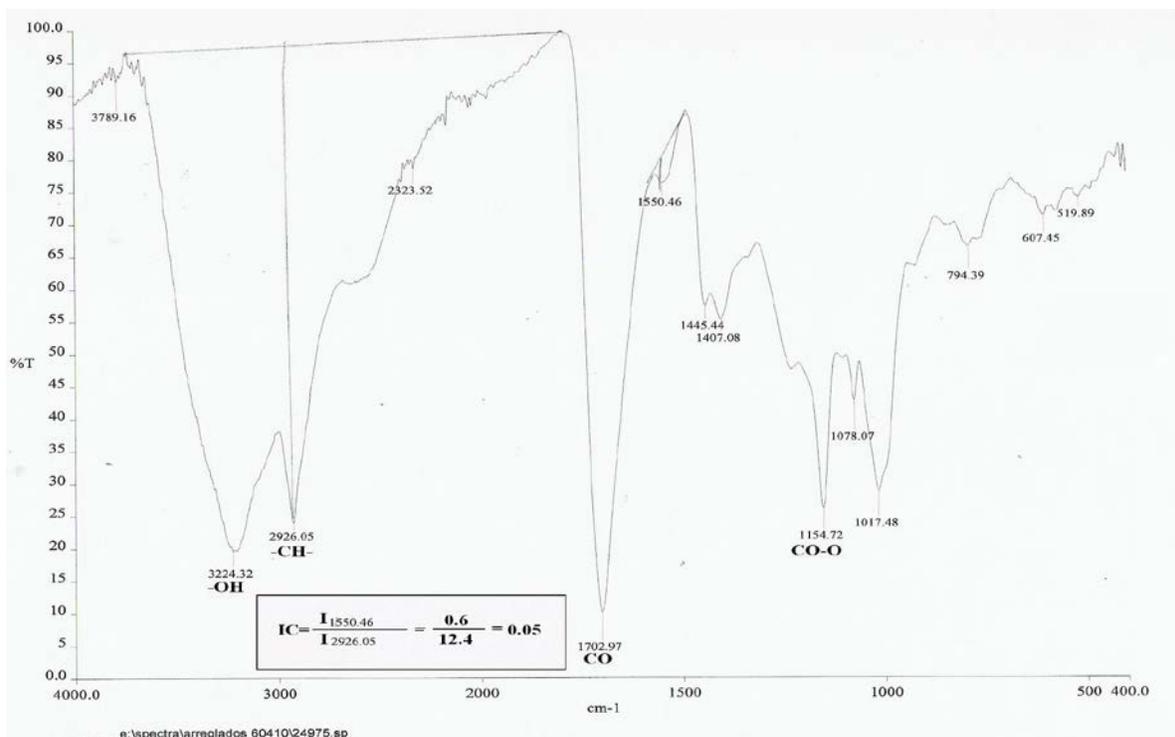
Gráfica A.5. FTIR PAAP2 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.



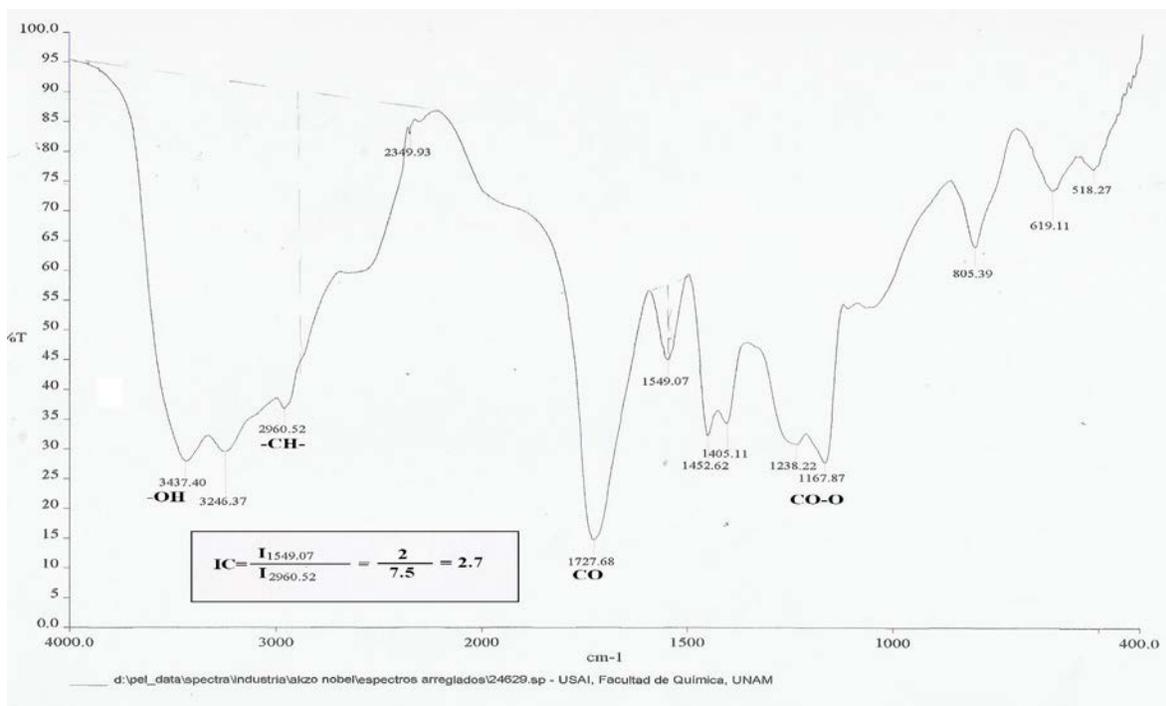
Gráfica A.6. FTIR PAAP2 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.



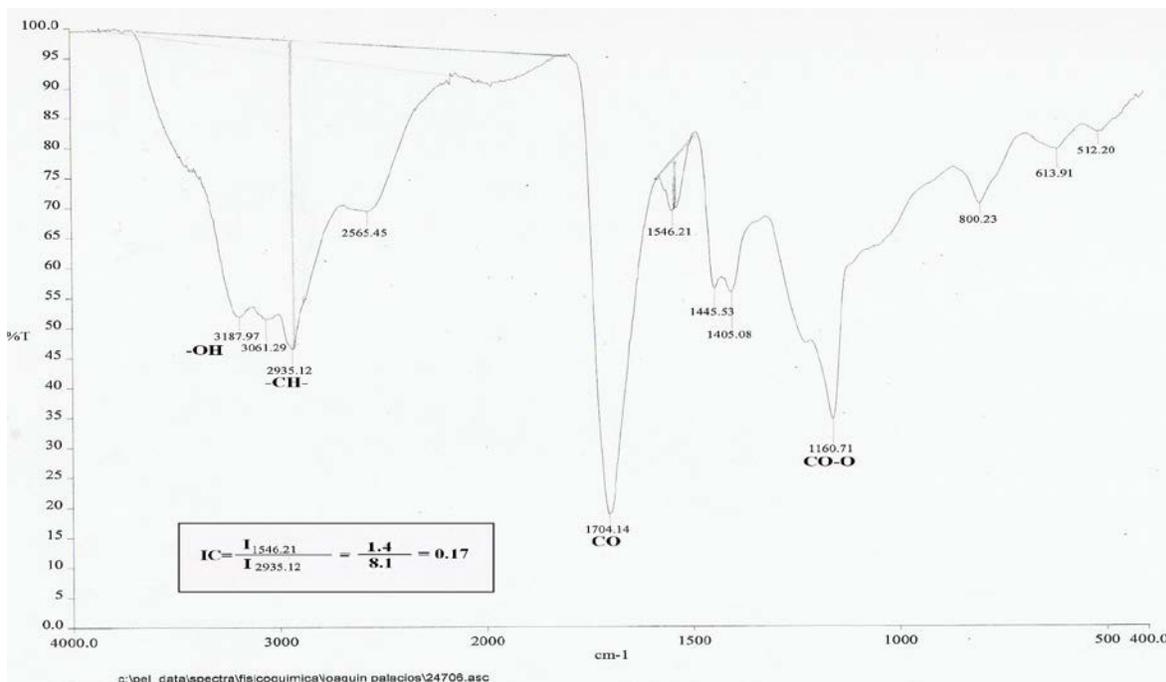
**Gráfica A.7. FTIR PAAP2 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



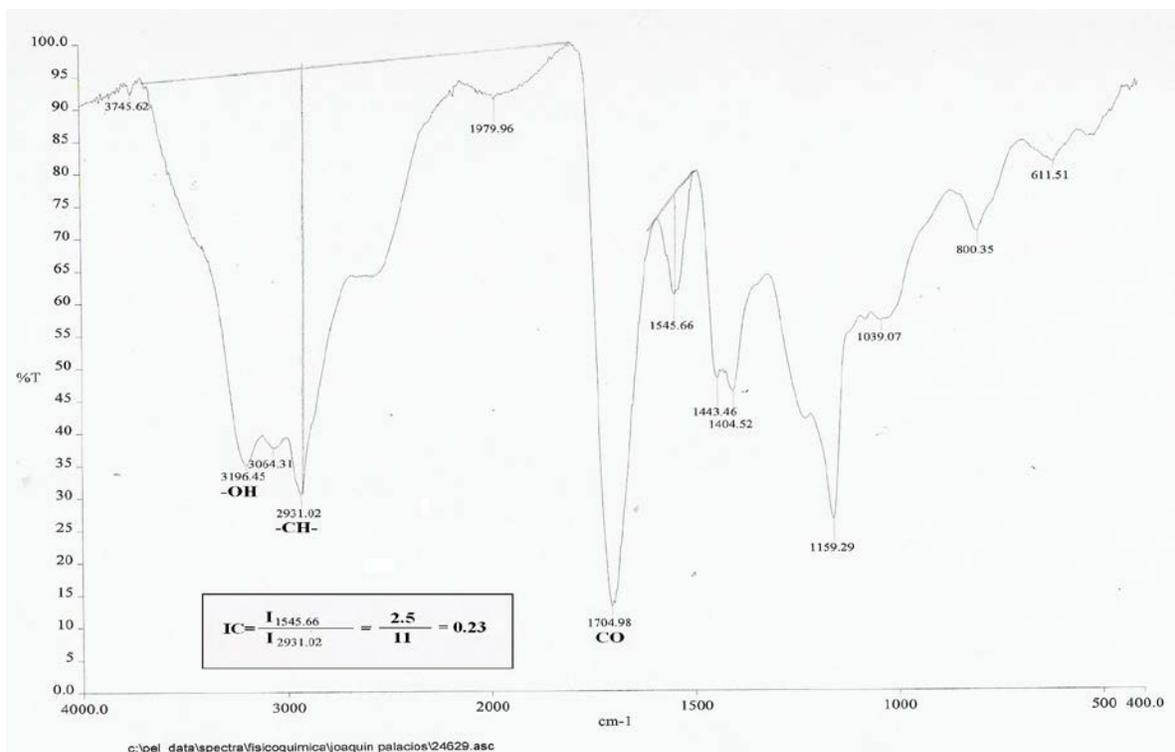
**Gráfica A.8. FTIR PAAP2 a los 60 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



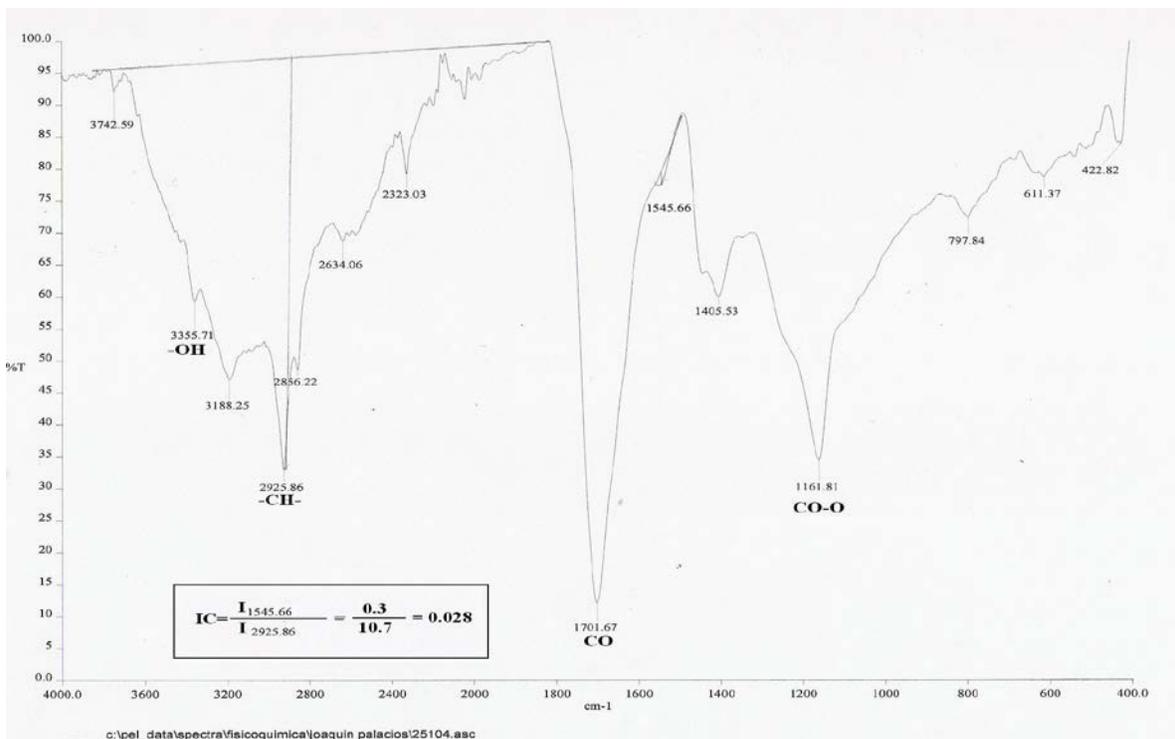
**Gráfica A.9. FTIR PAA0 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



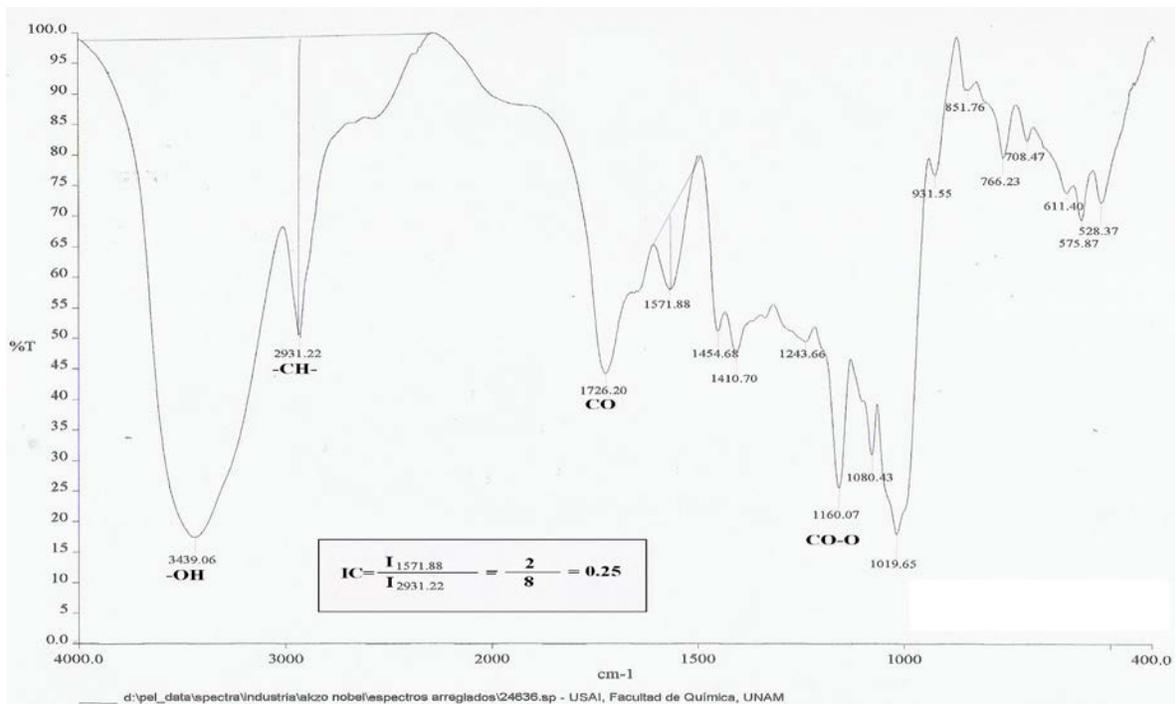
**Gráfica A.10. FTIR PAA0 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



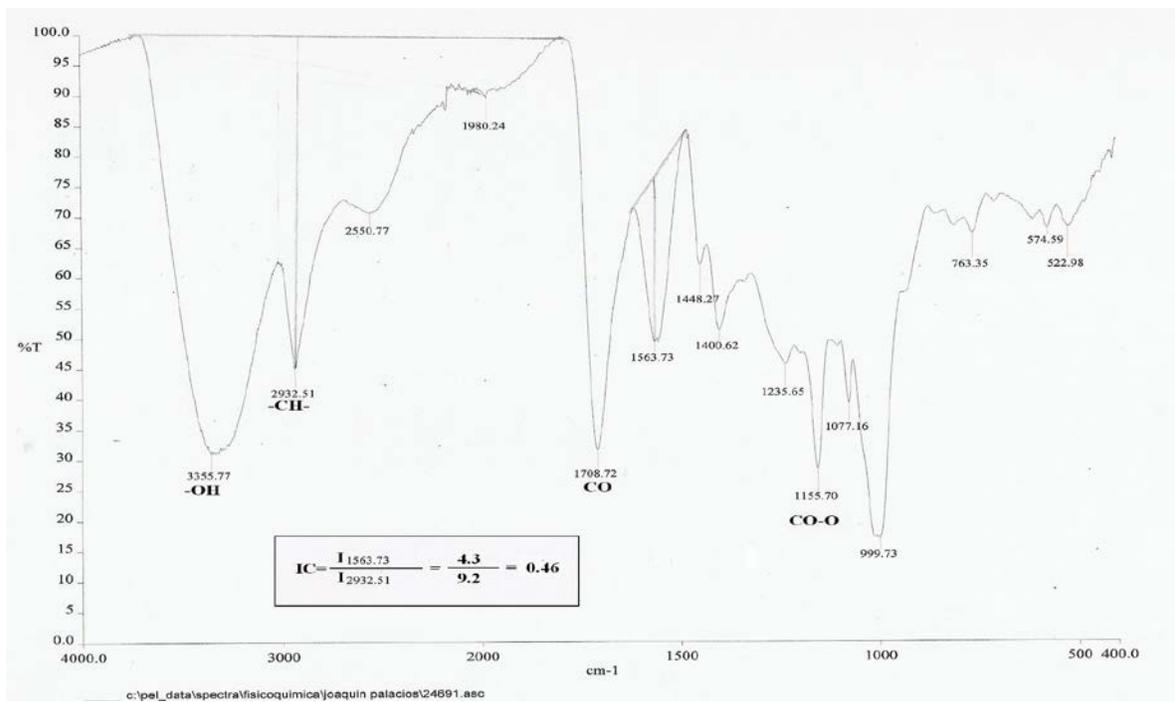
Gráfica A.11. FTIR PAA0 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.



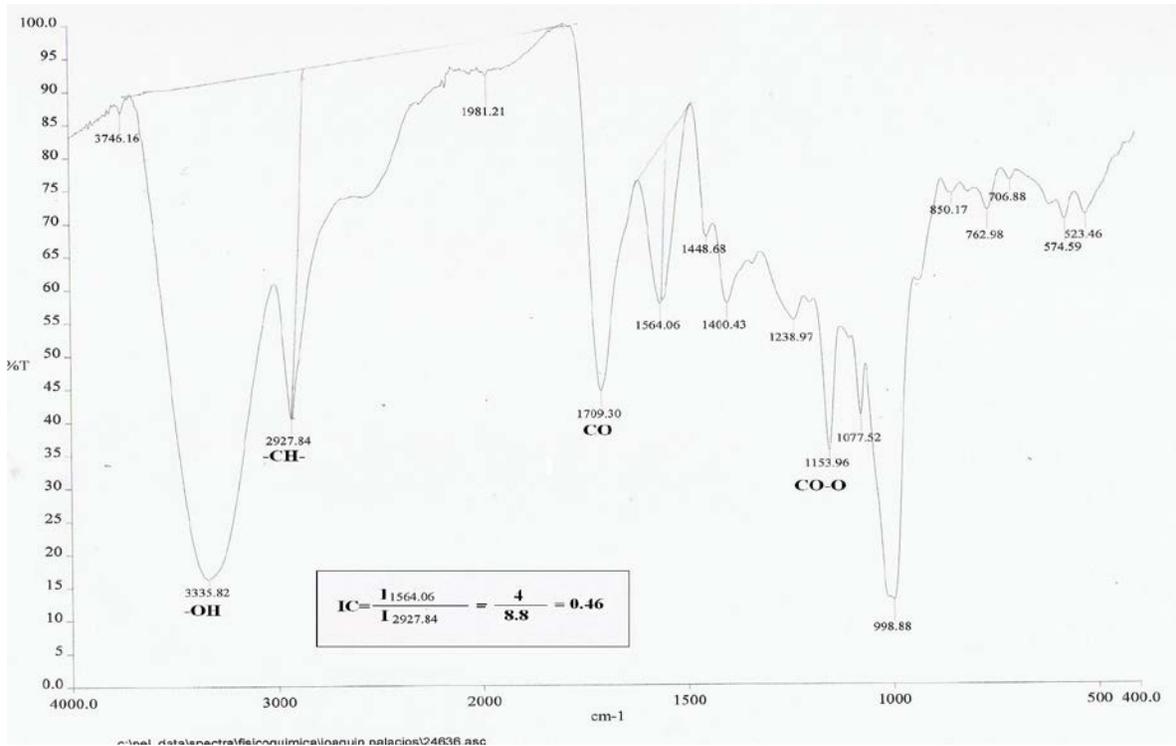
Gráfica A.12. FTIR PAA0 a los 75 días de exposición en la cámara de rayos UV.



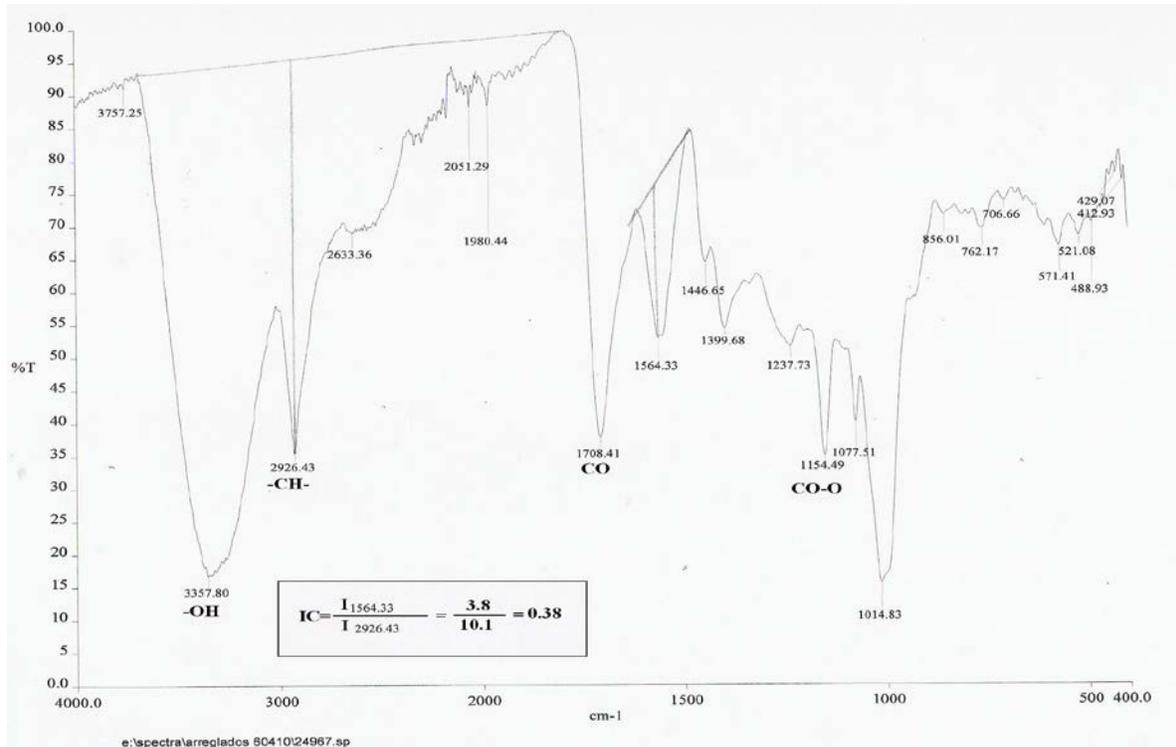
**Gráfica A.13. FTIR PASA2 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



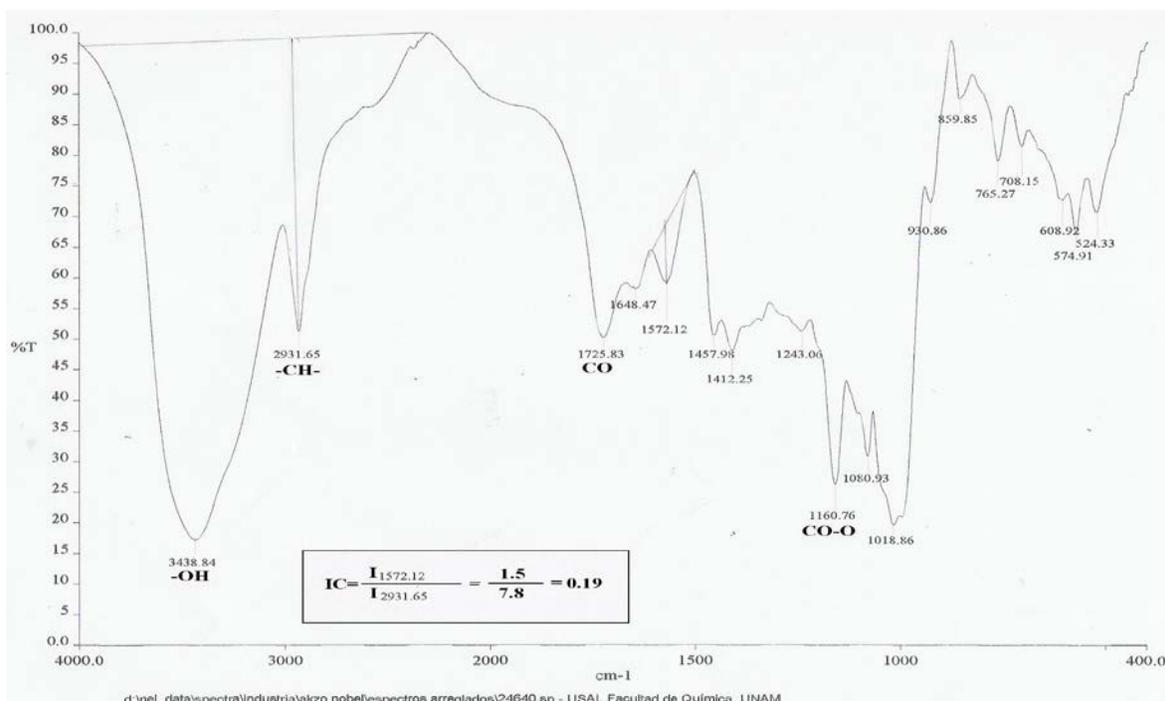
**Gráfica A.14. FTIR PASA2 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



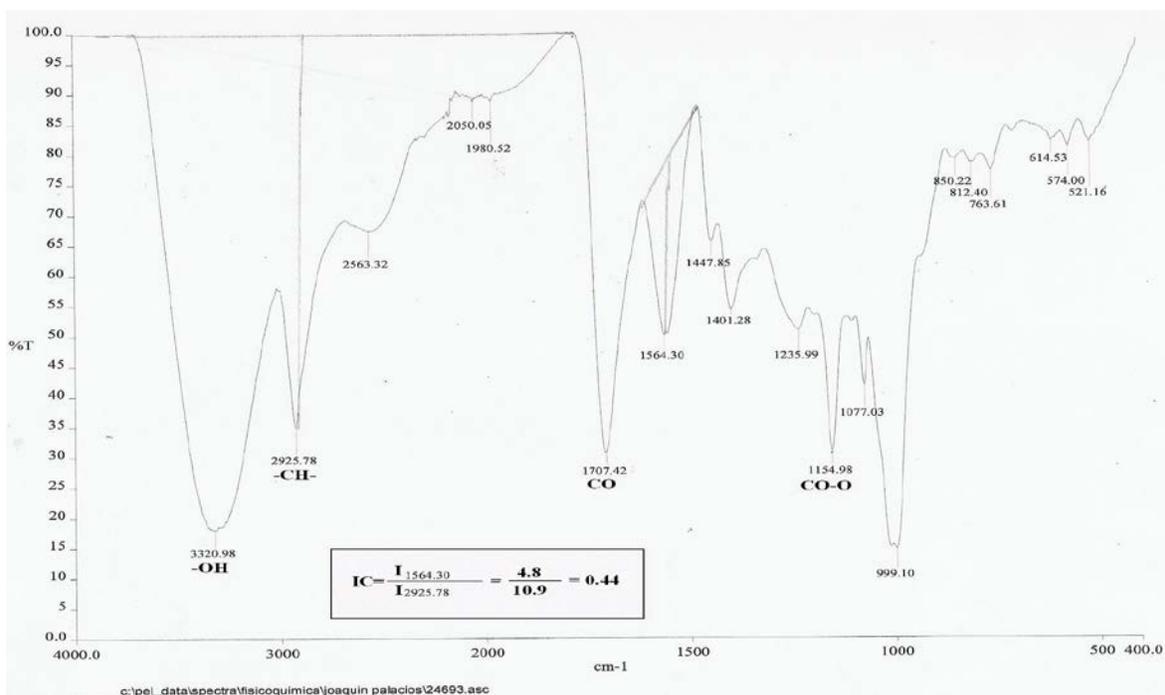
Gráfica A.15. FTIR PASA2 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.



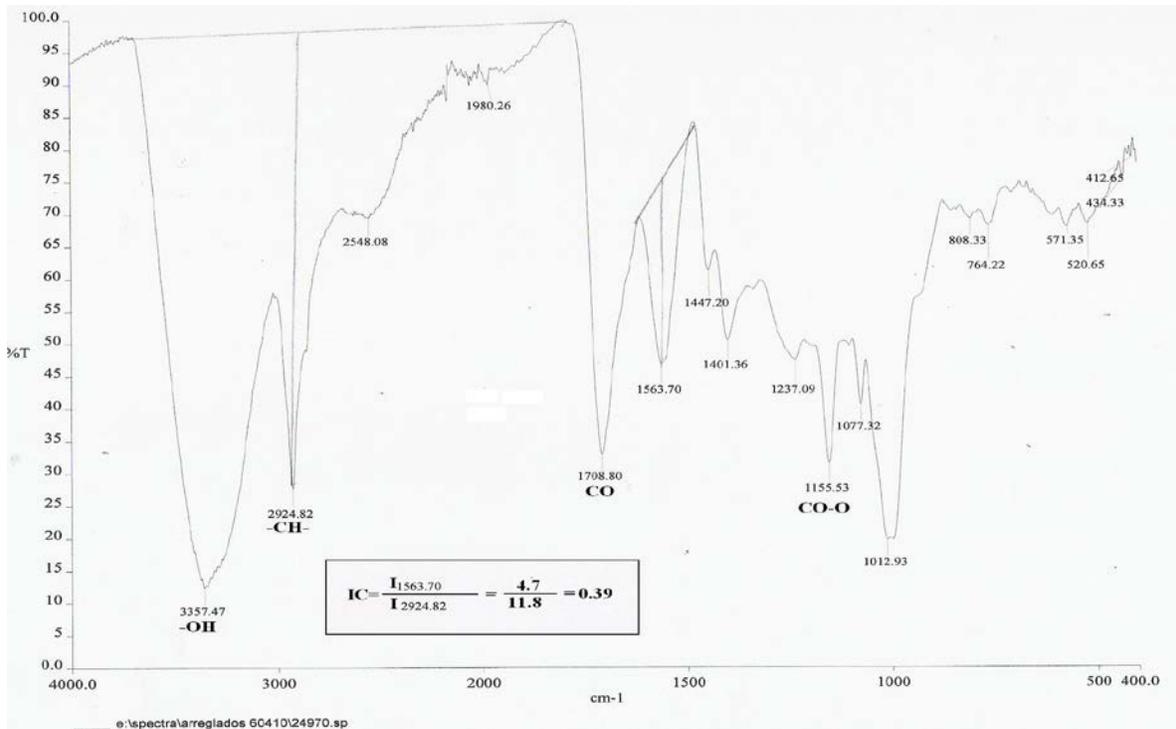
Gráfica A.16. FTIR PASA2 a los 60 días de exposición en la cámara de rayos UV.



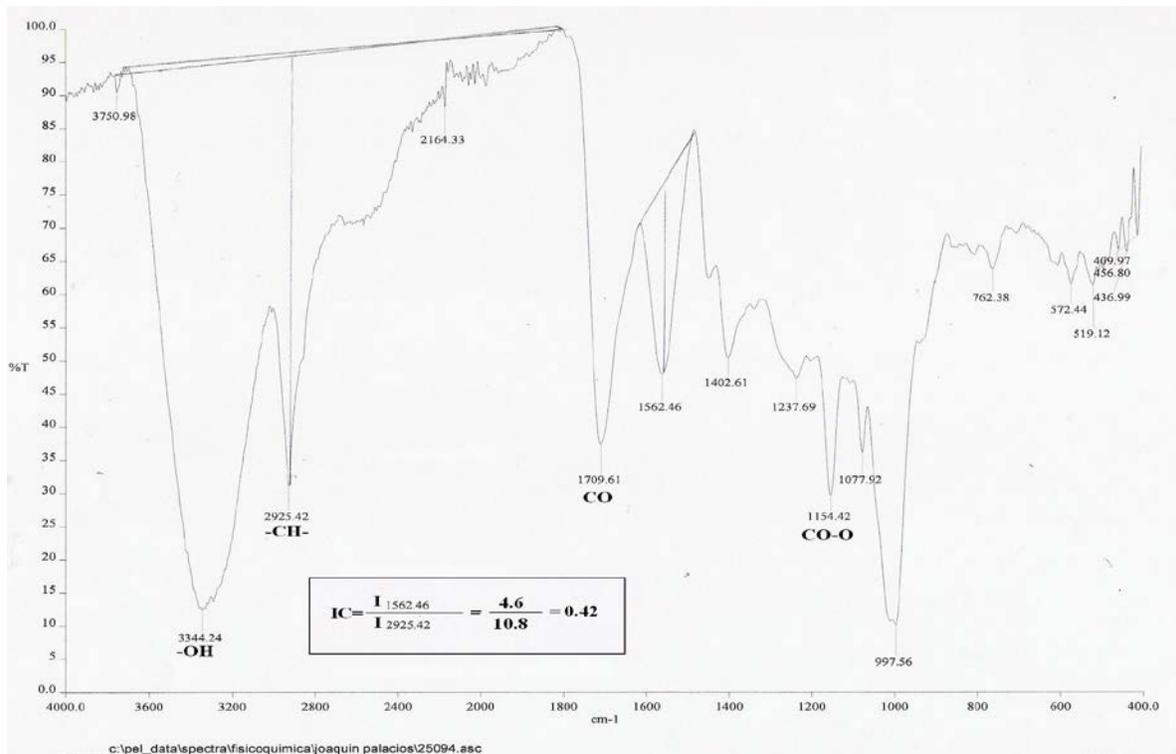
Gráfica A.17. FTIR PASP2 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.



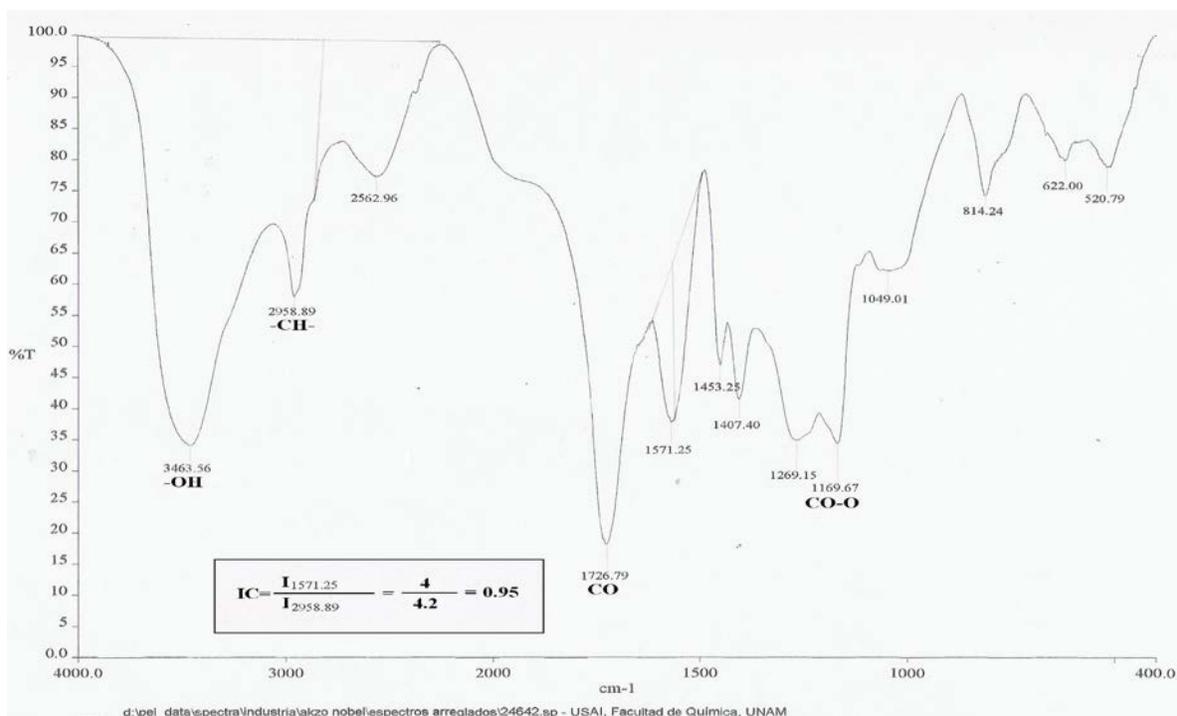
Gráfica A.18. FTIR PASP2 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.



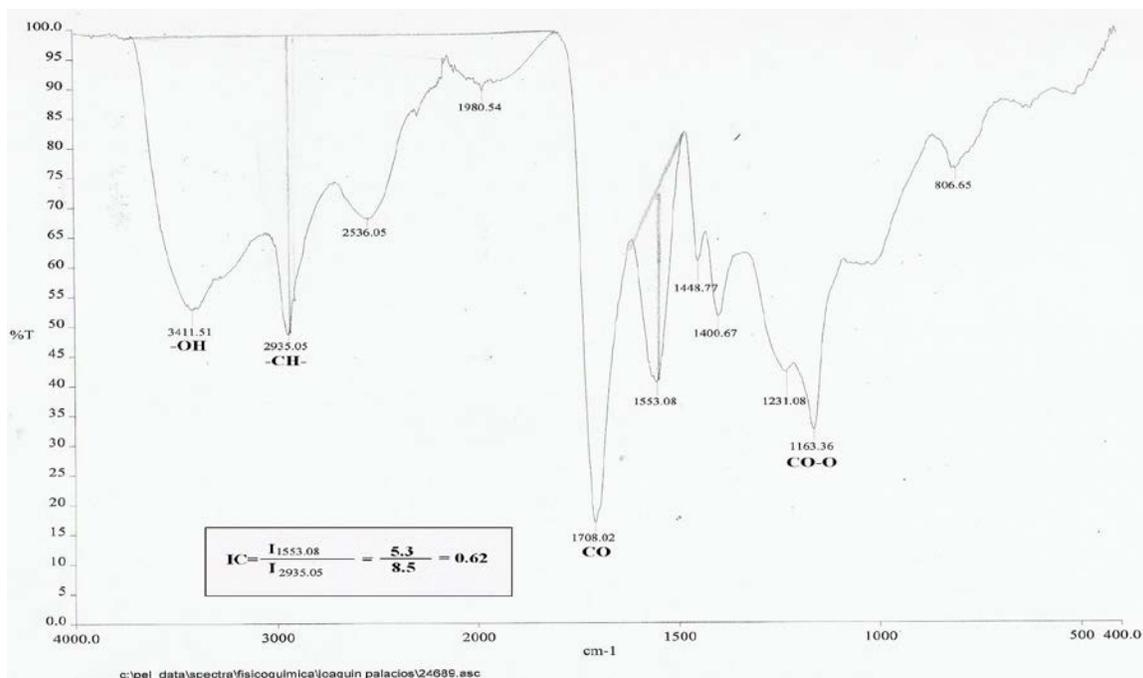
Gráfica A.19. FTIR PASP2 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.



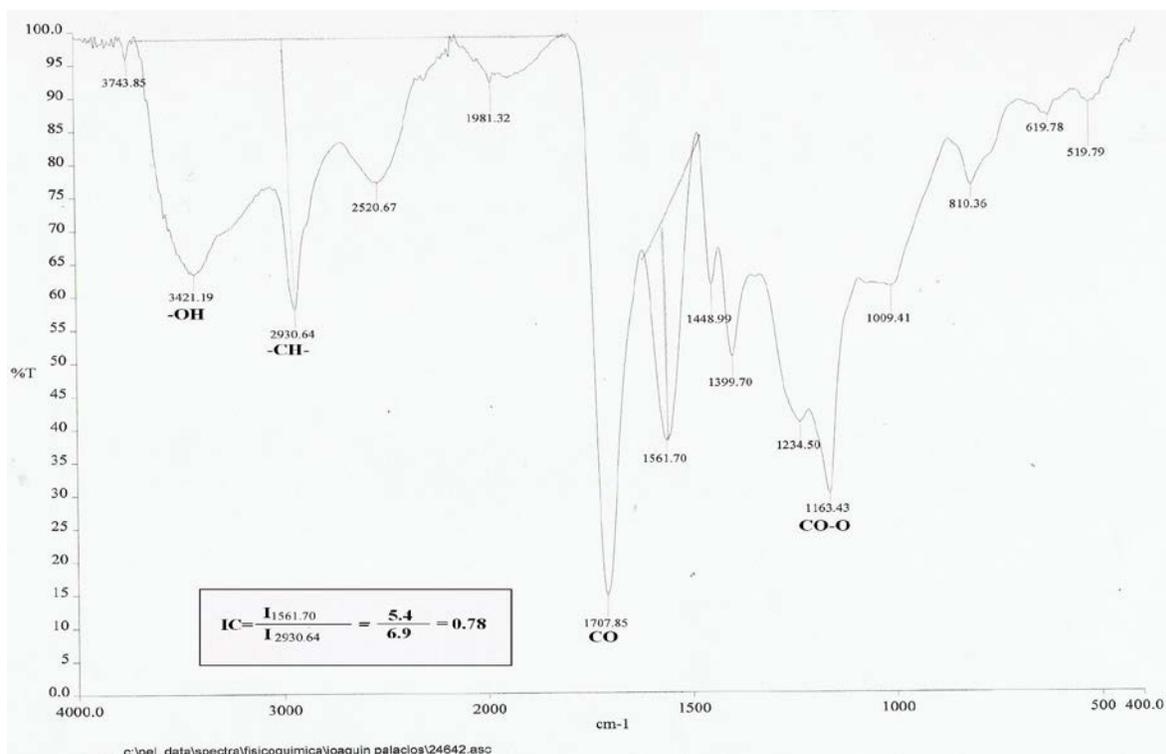
Gráfica A.20. FTIR PASP2 a los 75 días de exposición en la cámara de rayos UV.



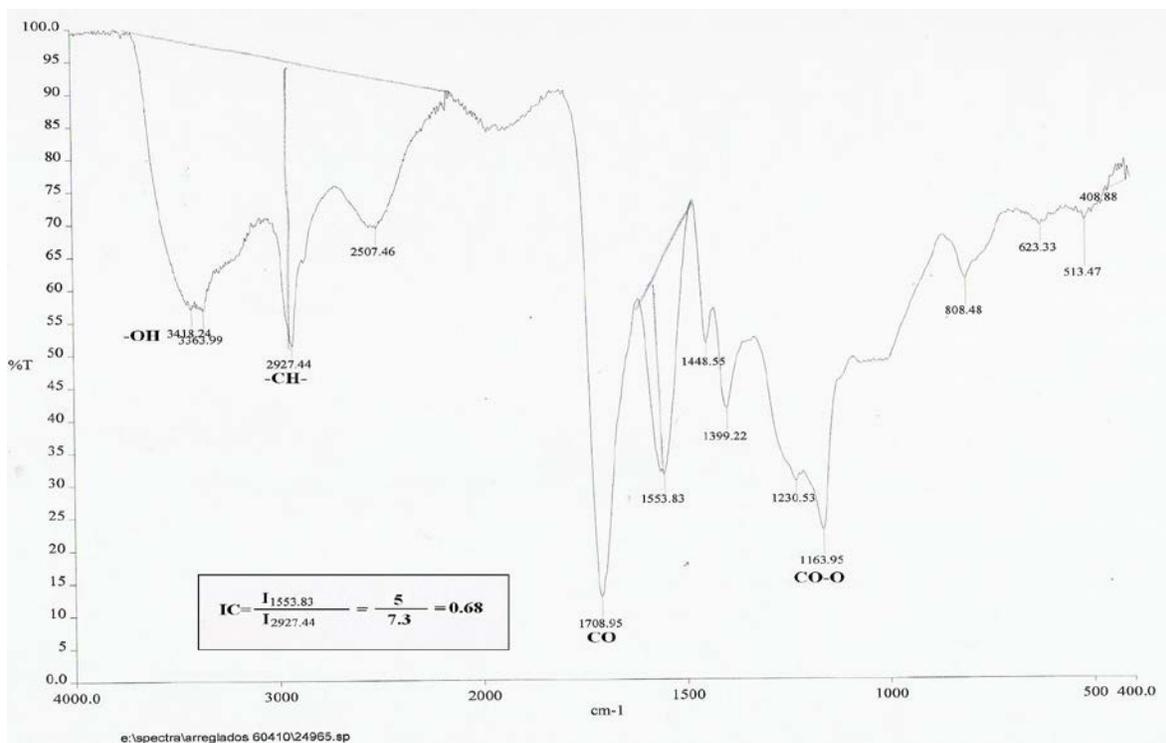
**Gráfica A.21. FTIR PAS0 a los 15 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



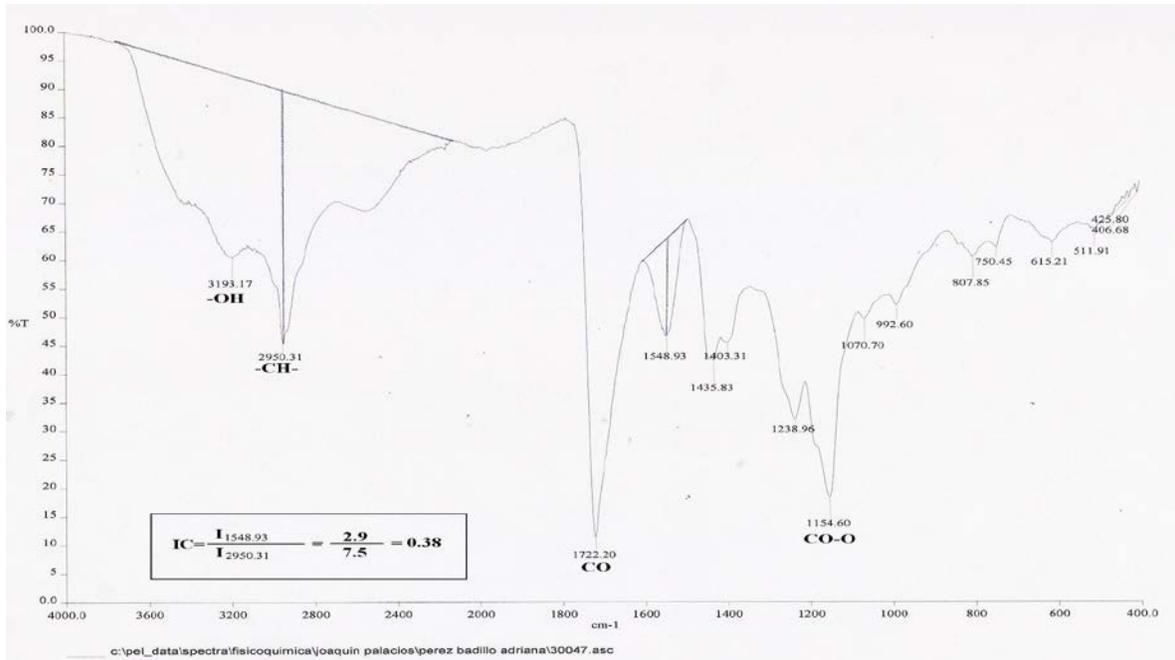
**Gráfica A.22 FTIR PAS0 a los 30 días de exposición en la cámara de rayos UV.**



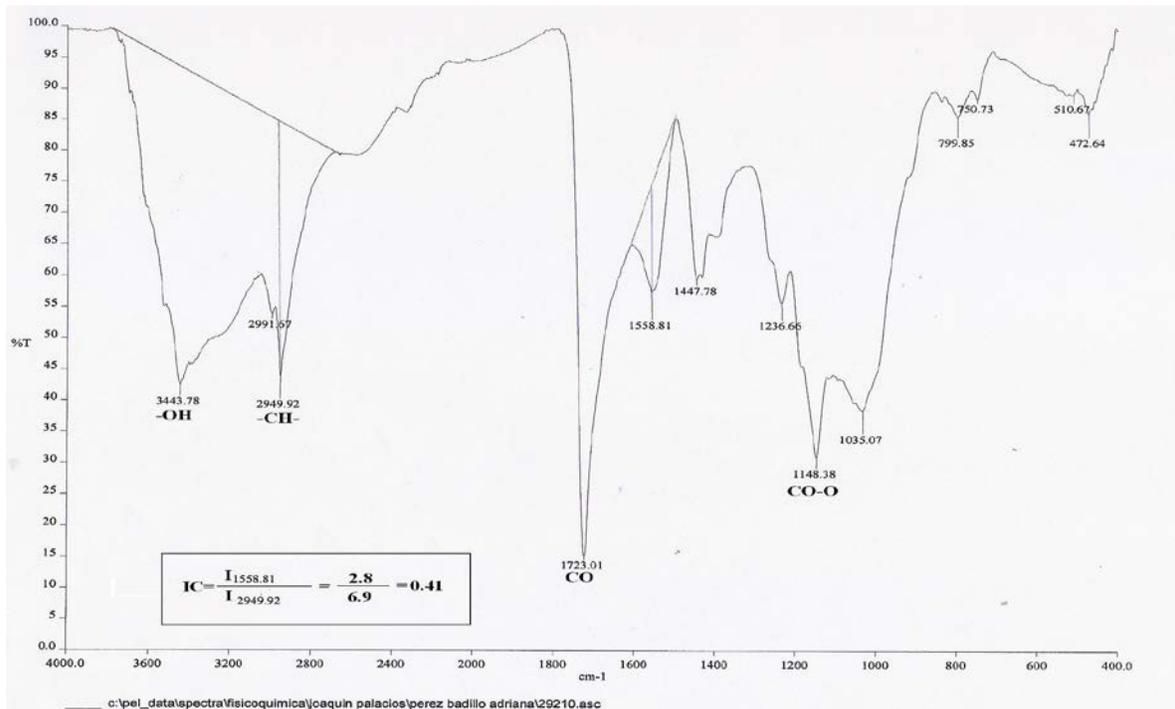
Gráfica A.23 FTIR PAS0 a los 45 días de exposición en la cámara de rayos UV.



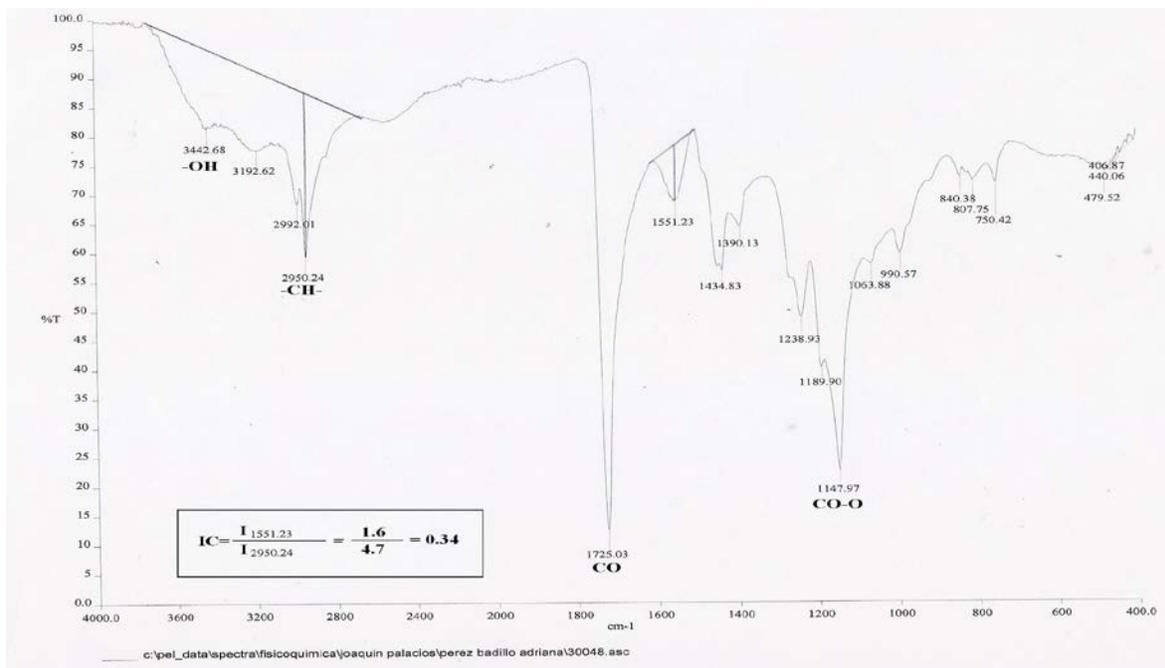
Gráfica A.24 FTIR PAS0 a los 60 días de exposición en la cámara de rayos UV.



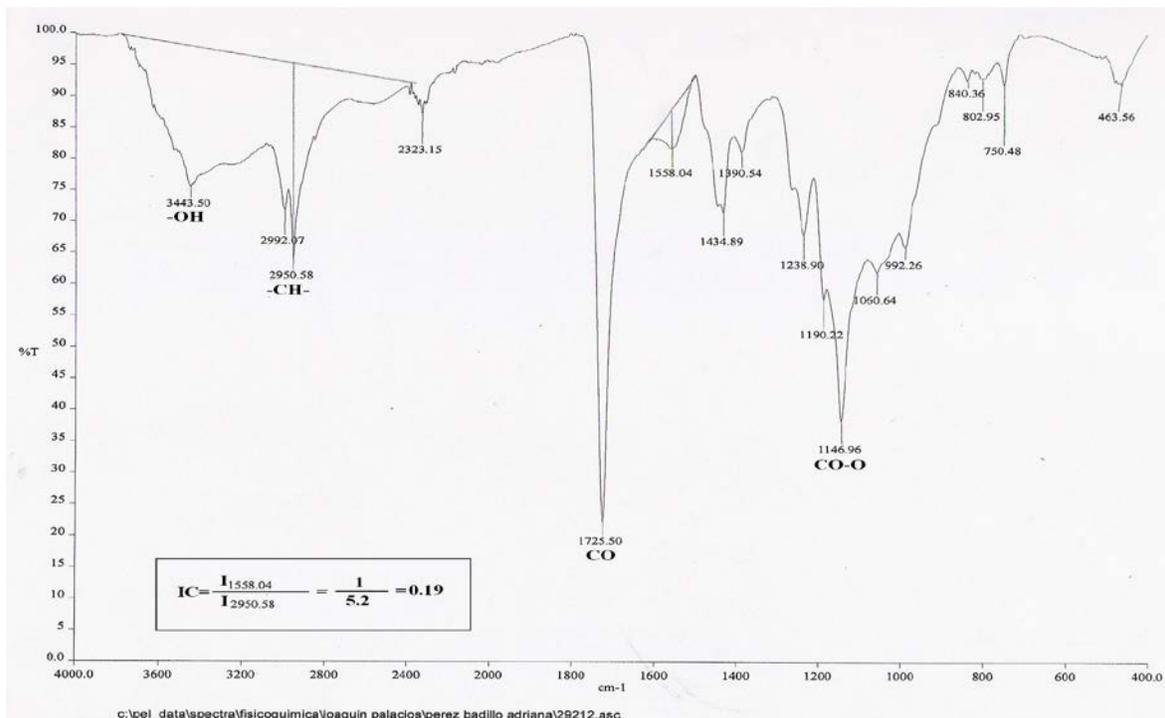
Gráfica A.25. FTIR PAA4 a las 2 semanas de exposición en el medio ambiente.



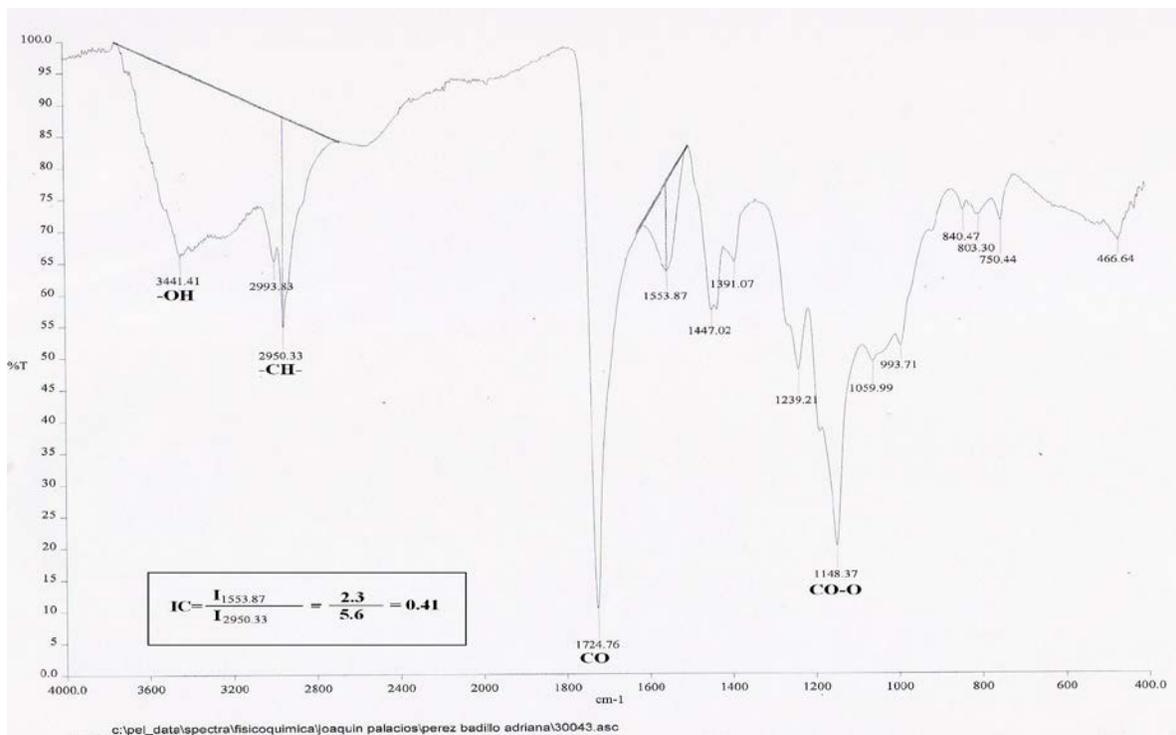
Gráfica A.26. FTIR PAA4 a las 17 semanas de exposición en el medio ambiente.



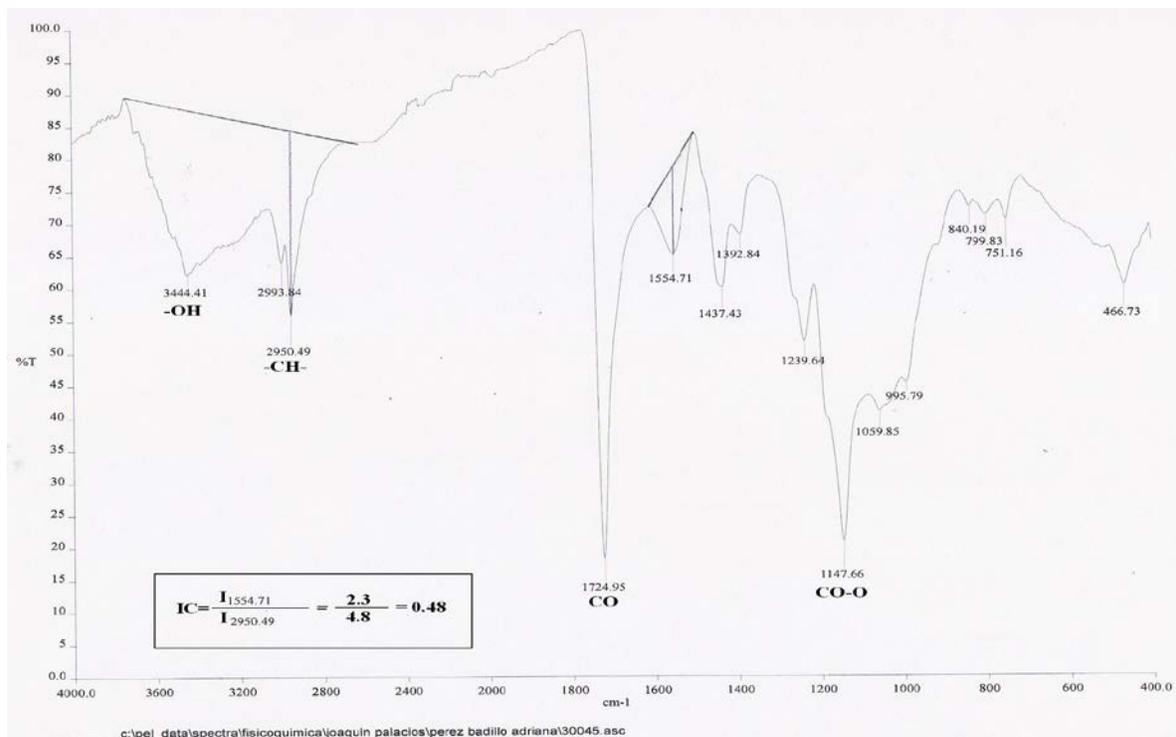
**Gráfica A.27. FTIR PAA0 a las 2 semanas de exposición en el medio ambiente.**



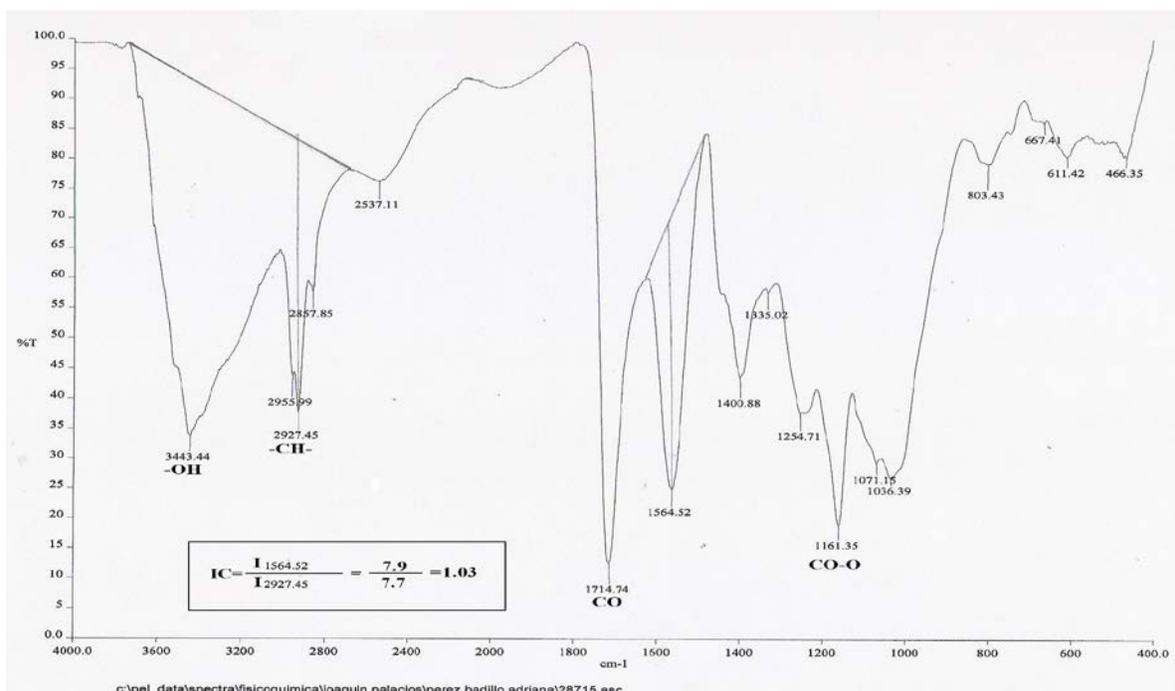
**Gráfica A.28. FTIR PAA0 a las 17 semanas de exposición en el medio ambiente.**



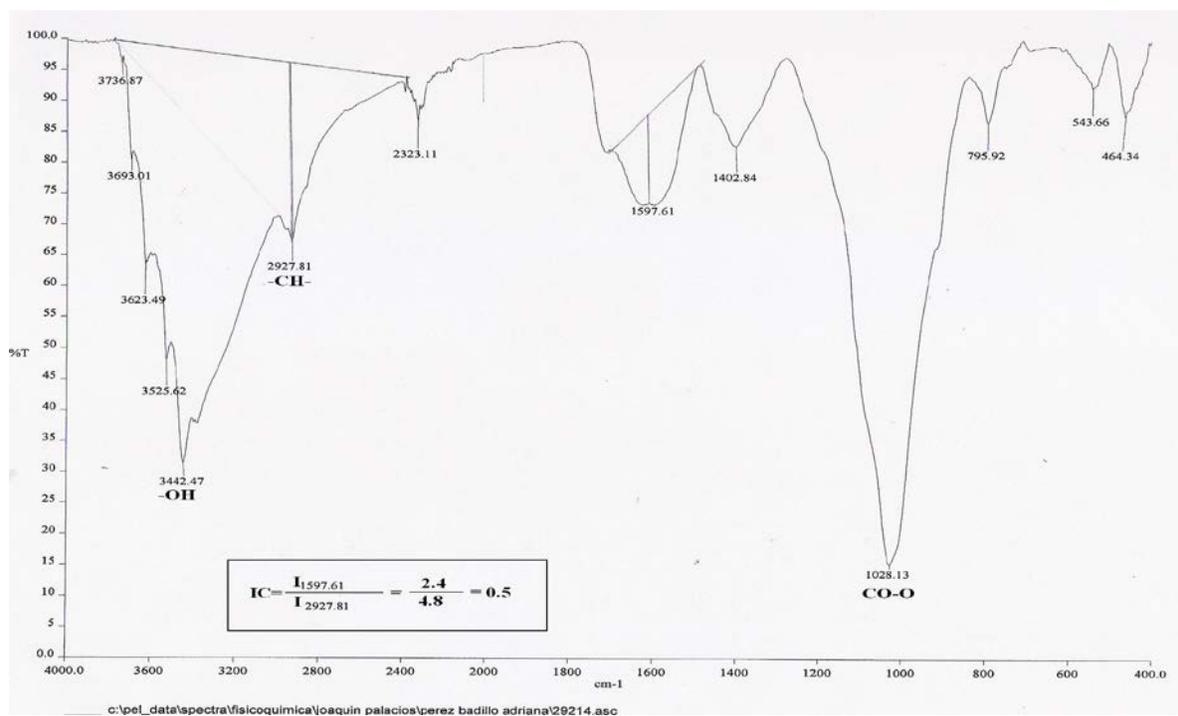
Gráfica A.29 FTIR PAA0 a las 29 semanas de exposición en el medio ambiente.



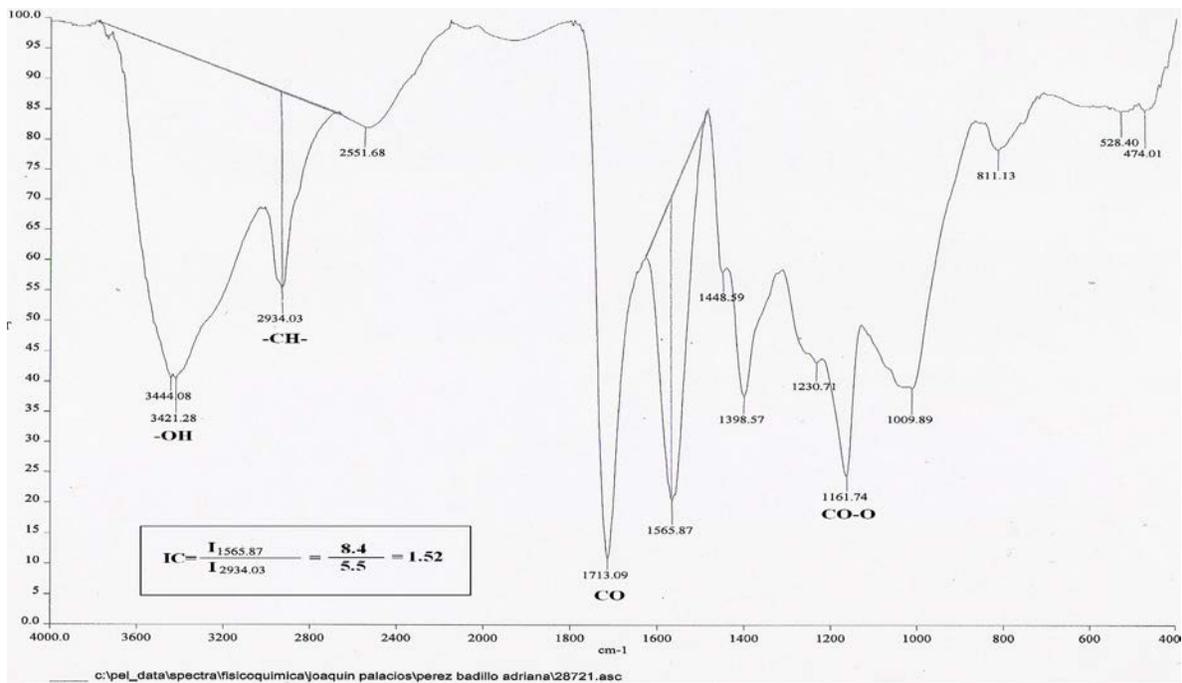
Gráfica A.30 FTIR PAA0 a las 37 semanas de exposición en el medio ambiente.



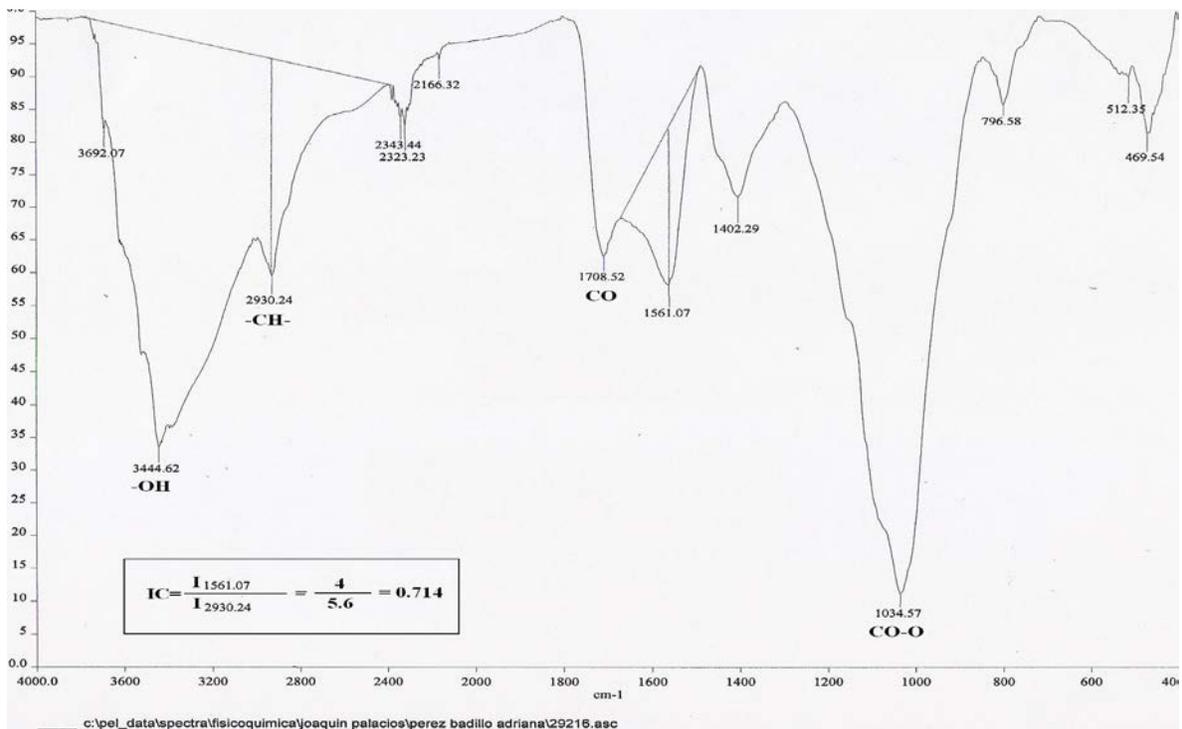
Gráfica A.31. FTIR PAS4 a las 2 semanas de exposición en el medio ambiente.



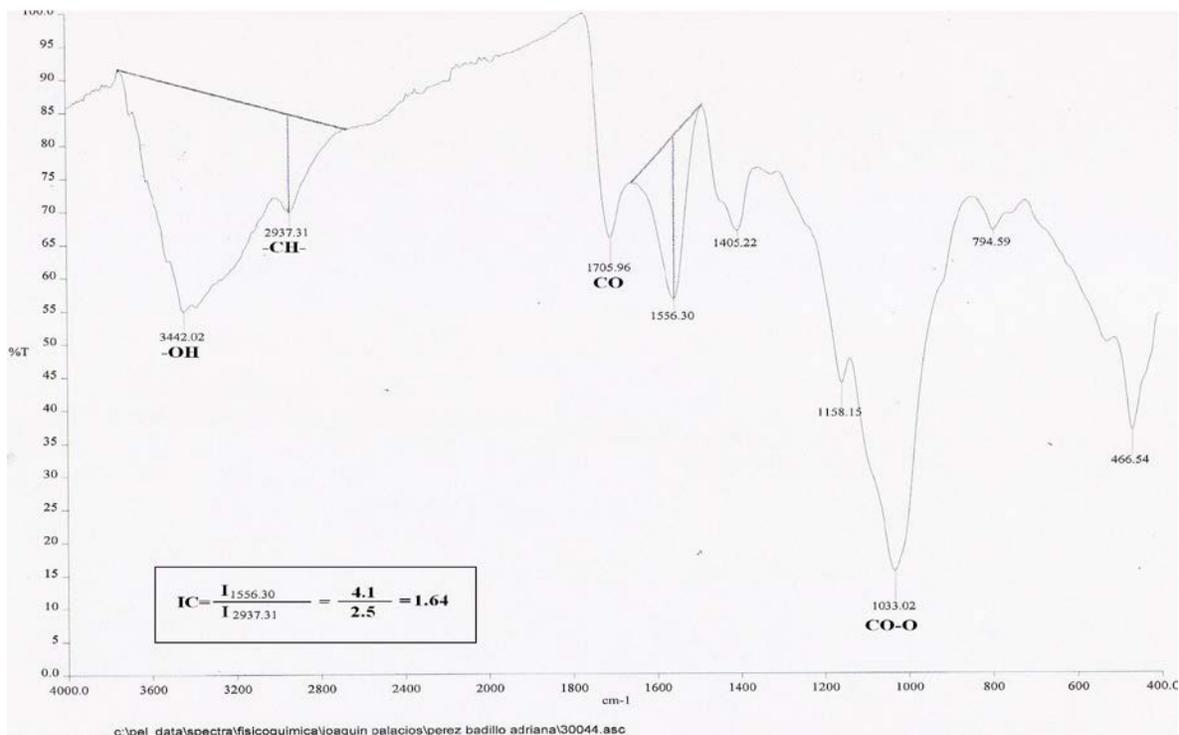
Gráfica A.32. FTIR PAS4 a las 17 semanas de exposición en el medio ambiente.



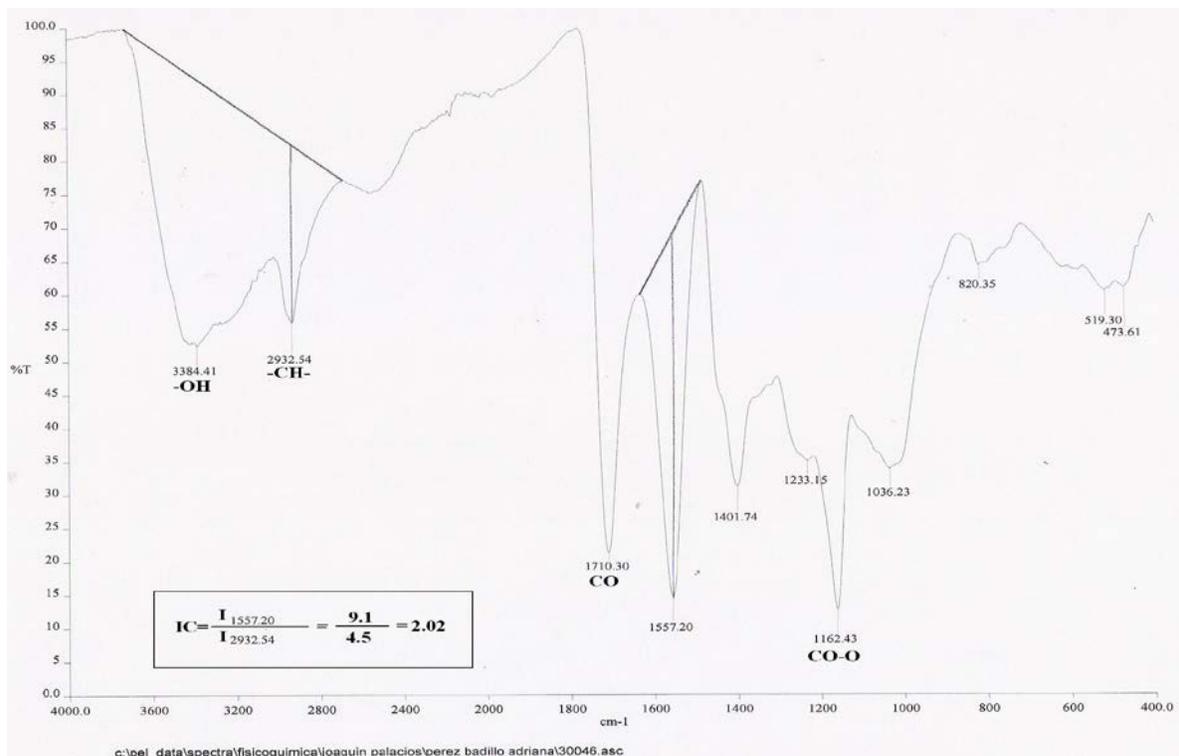
**Gráfica A.33. FTIR PAS0 a las 2 semanas de exposición en el medio ambiente.**



**Gráfica A.34. FTIR PAS0 a las 17 semanas de exposición en el medio ambiente.**



Gráfica A.35. FTIR PAS0 a las 29 semanas de exposición en el medio ambiente.



Gráfica A.36. FTIR PAS0 a las 37 semanas de exposición en el medio ambiente.

# Bibliografía

- [1] Shukla N. B., Daraboina N., Madras G., “Oxidative y photooxidative degradation of poly(acrylic acid)”, *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 1238-1244.
- [2] Stahl J. D., Cameron M. D., Haselbach J., Aust S. D., “Biodegradation of Superabsorbent Polymers in Soil Biotechnology Center”, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, Vol. 7 No. 2, (2000), 83-88.
- [3] Abd El-Rehim H. A., Hegazy E. A., Ali A. M., Rabie A. M., “Synergistic effect of combining UV-sunlight-soil burial treatment on the biodegradation rate of LDPE/starch blend”, *J. Photochem. Photobiolog. A: Chem.* 163 (2004), 547-556.
- [4] Changeza M., Koula V., Krishnaa B., Dindac A. K., Choudharyd V., “Studies on biodegradation and release of gentamicin sulphate from interpenetrating network hydrogels based on poli(acrylic acid) a gelatin: in vitro and in vivo”, *Biomaterials* 25 (2004) 139-146.
- [5] Lépine L., Gilbert R., “Thermal degradation of polyacrilic acid in dilute aqueous solution”, *Polym. Degrad. Stab.*, 75 (2005) 337-345.
- [6] Giriya B.G., Sailaja R. R. N. y Madras G., “Thermal degradation anda mechanical properties of PET blends”, *Polym. Degrad. Stab.*, 90 (2005) 147-153.

- [7] Larson R. J., Bookland E. A., Williams R. T., Yocom K. M., Saucy D. A., Freeman M. B., and Swift G., "Biodegradation of acrylic acid polymers and oligomers by mixed microbial communities in activated sludge", *J. Environmental Polymer Degradation*, vol. 5 No. 1 (1997), 41-48.
- [8] Iwahashi M., Katsuragi T., Tani Y., Tsutsumi K., and Kakiuchi K., "Mechanism for Degradation of Poly( Sodium Acrylate) by Bacterial Consortium No. L7-98", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, vol. 95 No. 5 (2003), 483-487
- [9] El Universal [en línea] "Mexicano crea lluvia sólida, alternativa en sequía", publicado el jueves 05 de enero de 2012. <http://www.eluniversal.com.mx/articulos/68264.html>.
- [10] Oasis Pez [en línea], "Bacterias nitrificantes", viernes, 24 de julio de 2009 <http://oasispez.blogspot.mx/2009/07/bacterias-nitrificantes.html>
- [11] Nasa [en línea], <http://eosweb.larc.nasa.gov>
- [12] Biskales M., "Encyclopedia of polymer science and engineering", 2a ed Wiley-Interscience Vol.1 p.213, 219-221, 221-222, 1985.
- [13] Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M. J. and Doroudiani, S., "Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites", *Polymer Composites*, Vol. 32, No. 2, 2011, 277-289.
- [14] An Li, Aiqin Wang, "Synthesis and properties of clay-based superabsorbent composite", *European Polymer Journal* 41:1630-1637, 2005.

- [15] Jinzhang Gao, Aixiang Wang, Yan Li, Yan Fu, Jianlin Wu, Youdi Wang, Yujing Wang, “Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma”, *Reactive & Functional Polymers* 68:1377-1384, 2008.
- [16] Ohmura K., “Superabsorbent polymer market sees worldwide growth: a look at recent production figures from global SAP makers. 2009”, *Nonwovens Industry*, s.v., s.n., 2009.
- [17] Cédric Seguin Muñoz, “Preparación del poli(ácido acrílico) y sus sales de sodio y de amonio, aplicaciones agrícolas” Tesis que para obtener el título de ingeniero químico, UNAM, 2010.
- [18] “Preparación y aplicaciones de poliácidos acrílicos y poliacrilamidas” Martínez, G. / Sánchez-Chaves, M. / Madruga, E.L. *Revista de Plásticos Modernos*, 77, 513: 281-290, 1999
- [19] “Un procedimiento de preparación de disoluciones acuosas de poli (ácidos acrílicos) de pesos moleculares bajos.” 1981
- [20] “Synthesis of self-crosslinking sodium polyacrylate hydrogel and water-absorbing mechanism” Fengjun Hua, Mengping Qian *Journal of Materials Science* 36: 731– 738, 2001
- [21] “Modern Superabsorbent Polymer Technology” Frederic L.Buchholz, Andrew T.Graham, Ed. Wiley-VCH pg. 20-25,70, 258-260, 1998
- [22] Mark J., “Polymer data handbook” Mark, ed. James Mark, p.252-253; 638-639, 1999

- [23] "Encyclopedia of industrial chemistry" Ullmann's ed. Wiley-VCH. Vol.1 A1 p.149, 2003
- [24] J. L. Pablos. et all. "Biodegradación de filmes agrícolas basados en polietileno y aditivos pro-oxidantes". Revista de Plásticos Modernos 98-636 (2009).
- [25] H. Kaczmarek and J. F. Rabek. Photoinitiated degradation of polymers by metal salts-recent developments. Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 247 (1997) 111-130.
- [26] Z. Osawa, N. Kurishu and H. Kuroda. Effect of copper compounds on the photodegradation of polyethylene. Polymer Degradation and Stability. 3 (1981) 265-271.
- [27] B. Singh, N. Sharma. Mechanistic implications of plastic degradation. Polymer Degradation and Stability 93. (2008) 561-584.
- [28] ASTM D5208-2001 Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics.
- [29] Amin, M. E., and G. Scott. Photo-initiated oxidation of polyethylene; effect of photosensitisers. Eur. Polym. J. 10 (1974) 1019-1028.