

92
22y



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

IMPACTO DE LOS PLASTICOS CONVENCIONALES EN EL MEDIO AMBIENTE Y PERSPECTIVAS DE APLICACION DEL PHB COMO PLASTICO BIODEGRADABLE

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA CARLOS HOMERO JUAREZ MARTINEZ



MEXICO, D. F.



2674132

1998.

EXAMENES PROFESIONALES FAC. DE QUIMICA

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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 | Prof. Cruz Morales Mauro |
| Vocal | Prof. Cornejo Rojas Rosa Luz |
| Secretario | Prof. Medina Oropeza Jaime |
| 1er. Suplente | Prof. Calderon Pardo Jose Serafin |
| 2do. Suplente | Prof. Marambio Dennett Eduardo |

Sitio donde se desarrolló el tema: Bibliotecas de la Facultad de Química, Facultad de Ciencias, Centro de Investigaciones de Diseño Industrial, División de estudios de Posgrado de la Facultad de Química, Conjunto de la Facultad de Ingeniería-Instituto de Ingeniería, Instituto de Investigaciones en Materiales, Instituto de Ciencias Nucleares, Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, Instituto de Investigaciones Biomédicas, FES Cuautitlán, CICH y Dirección General de Bibliotecas de la UNAM, CENID y CINVESTAV del IPN, Dirección General de Servicios Urbanos-Dirección Técnica de Desechos Sólidos del DDF, ANIQ, UAM-Iztapalapa y el Centro de Información Ambiental del INE-SEMARNAP.

JMO

M. en C. Jaime Medina Oropeza

Asesor del tema

[Handwritten Signature]

Carlos Homero Juárez Martínez

Sustentante

AGRADECIMIENTOS

A mis Padres Sergio y Altagracia

Por toda la ayuda que me han brindado en todo momento y por la oportunidad que me han permitido realizar estudios superiores.

A mis hermanos Lourdes, Sergio, Guadalupe, Nuria y Wilfrido

Por todos los momentos de convivencia que hemos pasado, en especial a mi hermana Lourdes como ejemplo ha seguir.

A mis Amigos:

Cesar, Gabriel y todos aquellos con los cuales crecí, conviví y nos forjamos en una carrera Universitaria.

A mis profesores:

En especial al profesor Jaime Medina Oropeza por todas las observaciones que me permitieron realizar este trabajo.

Al Jurado asignado:

Por las observaciones realizadas.

| | |
|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 INTRODUCCION..... | 1 |
| 2 GENERALIDADES | 3 |
| 2.1 Bosquejo histórico. | 3 |
| 2.2 Polímeros. | 4 |
| 2.3 Clasificación. | 5 |
| 2.4 Plásticos. | 7 |
| 2.5 Clasificación de los plásticos. | 8 |
| 2.5.1 Termoplásticos. | |
| 2.5.2 Termofijos. | |
| 2.5.3 Elastómeros. | |
| 2.6 Conceptos de polimerización. | 12 |
| 3 LOS PLASTICOS EN LOS RESIDUOS SOLIDOS MUNICIPALES..... | 13 |
| 3.1 Antecedentes. | 13 |
| 3.2 Residuos sólidos municipales (RSM). | 13 |
| 3.2.1 Los RSM en E. U. | |
| 3.2.2 Panorama de los RSM en México. | |
| 3.3 Impacto de su producción. | 18 |
| 3.4 Manejo de residuos sólidos municipales. | 22 |
| 3.5 Generación de RSM. | 23 |
| 3.5.1 Residuos sólidos plásticos en México. | |
| 3.5.2 Situación en E. U. | |
| 3.6 Disposición. | 28 |
| 3.6.1 Disposición de RSM en E. U. | |
| 3.6.2 Disposición de RSM en México. | |
| 3.7 Aplicación de plásticos degradables. | 33 |

| | |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| 4 DEGRADACION DE POLIMEROS..... | 37 |
| 4.1 Efectos degradantes. | 37 |
| 4.2 Mecanismo de degradación. | 41 |
| 4.2.1 Aspectos generales. | |
| 4.2.2 Agentes degradantes. | |
| 4.2.3 Características de los polímeros. | |
| 4.3 Tipos de degradación. | 45 |
| 4.3.1 Fotodegradación. | |
| 4.3.2 Biodegradación. | |
| 4.3.3 Degradación química. | |
| 4.3.4 Vía hidrolítica. | |
| 4.3.5 Térmica. | |
| 4.3.6 Mecánica. | |
| 4.3.7 Vía radiación ionizante. | |
| 4.3.8 Degradación ultrasónica. | |
| 4.3.9 Desgaste atmosférico. | |
| 4.4 Manifestaciones. | 51 |
| 4.5 Efecto dañino. | 52 |
| 4.5.1 Fuego y toxicidad. | |
| 4.5.2 Migración de aditivos. | |
| | |
| 5 BIODEGRADACION | 54 |
| 5.1 Degradación biológica. | 54 |
| 5.1.1 Vía química. | |
| 5.1.2 Vía mecánica. | |
| 5.2 Enzimas. | 56 |
| 5.2.1 Actividad. | |
| 5.2.2 Mecanismos enzimáticos. | |
| 5.3 Biodegradabilidad de plásticos comerciales. | 59 |
| 5.4 Requisitos para la biodegradación. | 61 |
| 5.4.1 Presencia de microorganismos. | |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.4.2 Nutrientes minerales. | |
| 5.5 Factores. | 63 |
| 5.5.1 Grupos funcionales presentes. | |
| 5.5.2 Condiciones ambientales. | |
| 5.5.3 Propiedades físicas. | |
| 5.5.4 Morfología del polímero. | |
| 5.5.5 Influencia de la hidrofobicidad. | |
| 5.5.6 Efecto del área superficial. | |
| 5.5.7 Ramificación y peso molecular. | |
| 5.6 Aditivos. | 70 |
| 5.7 Microorganismos. | 73 |
| 5.8 Mecanismo de biodegradación. | 77 |
| | |
| 6 EL PHB Y SUS COPOLIMEROS COMO PLÁSTICOS BIODEGRADABLES... | 80 |
| 6.1 Plásticos biodegradables contra plásticos clásicos. | 81 |
| 6.2 Polihidroxialcanoatos (PHAs). | 81 |
| 6.3 Proteínas de células simples. | 84 |
| 6.4 El PHB como un termoplástico bacteriano. | 84 |
| 6.4.1 Historia. | |
| 6.4.2 Propiedades generales. | |
| 6.5 Copolímeros. | 90 |
| 6.5.1 Propiedades físicas. | |
| 6.5.2 Copolímero 3HB-4HB. | |
| 6.6 Procesos de obtención. | 95 |
| 6.6.1 Preparación de PHB a nivel de laboratorio. | |
| 6.6.2 Obtención de PHB a escala piloto utilizando <i>Alcaligenes latus</i> . | |
| 6.6.3 Producción industrial de copolímeros. | |
| 6.6.4 Uso de mutantes. | |
| 6.7 Biodegradabilidad. | 106 |
| 6.7.1 Biodegradabilidad ambiental del PHB. | |
| 6.7.2 Biodegradabilidad ambiental de copolímeros. | |

| | |
|-------------------------------------------------|-----|
| 6.7.3 Propiedades del material. | |
| 6.8 Efecto de reciclar el PHB. | 111 |
| 6.9 Aplicaciones. | 111 |
| 6.9.1 Médicas. | |
| 6.9.2 Envases. | |
| 6.9.3 Agricultura. | |
| 6.9.4 Pesca. | |
| 6.9.5 Adhesivos. | |
| 6.9.6 Textil. | |
| 6.9.7 Especialidades. | |
| 6.9.8 Artículos personales. | |
| 6.9.9 Papelera. | |
| 6.10 Economía. | 118 |
| 6.10.1 Desarrollo comercial. | |
| 6.11 Perspectivas. El cultivo de los plásticos. | 121 |
| | |
| 7 DISCUSION..... | 123 |
| | |
| 8 CONCLUSIONES..... | 130 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA..... | 132 |

1. INTRODUCCION

La revolución industrial marcó el inicio de un desequilibrio entre el medio ambiente y el hombre, debido principalmente a que se instalaron una enorme cantidad de procesos lineales que generan cantidades considerables de residuos, los cuales la naturaleza por si misma no puede asimilar.

En las ultimas décadas este desequilibrio se ha incrementado por múltiples efectos tales como: explosión demográfica, reducción en los espacios físicos, aumento en el estándar de vida, entre otros. Tales factores se acentúan principalmente en las grandes urbes ocasionando problemas como la excesiva acumulación de residuos sólidos. Estos factores ocasionan que la eliminación de residuos sea un problema, tanto por la falta de espacios, carencia de programas adecuados para el manejo de residuos sólidos como por la carencia de una cultura ecológica y en cierta manera por la presión ejercida de grupos ecologistas.

Algunos de los materiales que se presentan en los residuos sólidos son los plásticos, es decir aquellos materiales de alto peso molecular constituidos por unidades estructurales llamadas monómeros que son deformables por plasticidad bajo la influencia de la presión, la temperatura o de ambos factores. Aunque los plásticos no tengan una alta participación con respecto al total de los residuos y solo ocasionan problemas de tipo estético, su principal problema radica en que la mayoría de estos materiales, al desecharlos después de usarse tienen una vida media muy alta (varios cientos o miles de años) para que se descompongan en compuestos que sean asimilables en la naturaleza. Con el paso de los años los plásticos están reemplazando a materiales clásicos tales como el vidrio, el fierro, la madera, etc., ocasionado que su presencia en los sitios de disposición final haya aumentado significativa y gradualmente.

La industria de los polímeros por intereses de tipo económico, por cuestiones de legislación emitidas en otras ciudades del mundo y por cierta presión directa de la población, han desarrollado ciertos plásticos que sufren un proceso de biodegradación ocasionado por efectos ambientales. En el presente hay tres clases principales de materiales plásticos biodegradables que corresponden a tres periodos de desarrollo. La

primera generación corresponde a mezclas de plásticos con aditivos, la segunda corresponde a plásticos que son susceptibles a la hidrólisis y la última a plásticos procesados a partir de una materia prima renovable. Un ejemplo de plástico biodegradable que corresponde a esta última generación es el PHB, un candidato para reemplazar a los plásticos comunes en ciertas aplicaciones debido a su semejanza en propiedades físicas, aunque benignamente sus propiedades químicas sean totalmente diferentes, ya que éste es susceptible a un ataque degradativo vía microorganismos.

No todos los plásticos pueden o deberían ser susceptibles a un ataque de degradación mecánica, ambiental u otro proceso aunque se ha observado que en algunas aplicaciones donde éstos se utilizan, lo ideal es usar aquellos que se pueden degradar, como en ciertas aplicaciones médicas, agricultura y ciertos productos de envasado.

Debido a que la literatura referente a estos conceptos es escasa, el presente trabajo tiene como objetivo recopilar la información más relevante respecto a los siguientes puntos: definiciones básicas utilizadas en polímeros, propiedades generales de plásticos con objeto de distinguir cuales son más susceptibles a un proceso degradativo; efecto acumulativo que ocasionan los plásticos tradicionales en el medio ambiente y los métodos de disposición utilizados en México y E. U. para fines comparativos y observar posibles tendencias que puede seguir el país; las características, los tipos de degradación de los polímeros así como los efectos que la favorecen y los posibles obstáculos de la misma, por la importancia que este conocimiento representa a la fecha y a futuro, para solucionar ciertos problemas en su eliminación; los requisitos, los obstáculos y las características que favorecen el proceso biodegradativo, así como una explicación de cómo se lleva a cabo el mismo, enfocado a generalizar el comportamiento de biodegradación; las propiedades generales, el mecanismo, las tecnologías existentes para su elaboración y el posible potencial aplicativo de los plásticos biodegradables haciendo énfasis en el PHB y sus copolímeros, como una alternativa enfocada a apoyar la reducción de los residuos sólidos en las grandes y las pequeñas urbes donde se favorece la degradación del producto por sus características y condiciones ambientales prevalecientes.

GENERALIDADES

2. GENERALIDADES

2.1 Bosquejo histórico.

Las macromoléculas (polímeros), han estado presentes con la humanidad desde hace mucho tiempo. Desde su comienzo el hombre ha dependido de la materia vegetal y animal para su sustento, protección, calefacción y otras necesidades y deseos. Las resinas y gomas naturales han sido usadas desde hace miles de años. El asfalto era utilizado en los tiempos prebiblicos; el ámbar era conocido por los griegos. La misma naturaleza sintetiza grandes moléculas como la celulosa desde tiempos muy anteriores a la invención de los productos sintetizados por el hombre.

Hasta mediados del siglo pasado, existía un buen número de moléculas conocidas de dimensiones finitas y de un número de átomos limitados, como el H_2O , NH_3 , CH_4 , H_2SO_4 , también se encontraban compuestos más complejos como la sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$, el caroteno $C_{40}H_{56}$ (constituyente esencial de numerosos pigmentos vegetales y animales) o la triestearina $C_{57}H_{110}O_6$ (sustancia presente en las grasas naturales). Sin embargo, el número de átomos de estas sustancias no pasaba de una o dos centenas. Por otro lado se había observado que algunas sustancias de origen natural, como la celulosa, el almidón y el hule natural a pesar de corresponder a composiciones moleculares muy simples, sus propiedades físico-químicas eran diferentes de aquellas que tenían fórmulas similares, como por ejemplo el hule y la celulosa, cuyas fórmulas mínimas son C_5H_8 y $C_6H_{10}O_5$. Para explicar esto a la celulosa y al hule se les atribuía una estructura micelar, es decir según esta teoría, agrupadas en partículas mucho más voluminosas e indisolubles por medio de fuerzas de asociación intensas, pero indeterminadas.

En el siglo XIX el hombre empezó a modificar los polímeros para crear plásticos, que se hacían al principio cambiando los materiales poliméricos naturales. El primer plástico comercial fue la nitrocelulosa, descubierta en 1838, la cual se forma con una nitración de la celulosa. En 1839 Charles Goodyear hace reaccionar hule natural con azufre para obtener hule vulcanizado. En 1851 Nelson Goodyear patenta el proceso para obtener hule duro (ebonita), el cual es producido agregando grandes cantidades de azufre al hule natural. En 1870, John W. e. I. S. Hyatt introdujeron al mercado un plástico llamado celuloide, el cual

se preparaba con nitrocelulosa plastificada con alcanfor. En 1900, Weber suponía que el hule natural era una verdadera macromolécula, sin embargo no pudo comprobarlo en esa época. Los plásticos totalmente sintéticos se introdujeron en 1908. El Dr. Lee Baekeland desarrolló un material fenólico que se vendió con el nombre comercial de baquelita. En 1922 con los trabajos de Herman Staudinger fue cuando se empezó a debatir sobre la estructura de estos compuestos requiriéndose alrededor de 10 años para poder convencer sobre la nueva teoría y aceptación del concepto de polímero. Aproximadamente a partir de 1933 se empezó a desarrollar la teoría de los polímeros en una forma explosiva en la industria de los plásticos, a continuación se da una lista de las fechas aproximadas de comercialización de algunos plásticos importantes. [1-5]

Antes de 1800 Algodón, hule natural, celulosa, lana, lino, etc.

1839 Vulcanización del hule

1870 Celuloide

1953 Poliuretanos

1908 Baquelita

1957 Polipropileno

1919 Acetato de vinilo

1959 Policarbonato

1927 Acetato de celulosa

1969 Poliéster de tereftalato
de polibutileno (PBT)

1928 Urea

1936 Policloruro de vinilo (PVC)

1973 Polibutileno

1938 Poliamidas (nylon)

1976 Poliésteres aromáticos

1938 Poliestireno

1983 Polibenzimidazoles

1942 Polietileno

1990 Nylon 4, 6

1942 Poliésteres

1943 Silicones

1943 Teflón

2.2 Polímeros.

La palabra polímero proviene del griego polys, muchos y meros, partes o unidades. En este contexto, es una molécula muy grande, por lo común de varios millares de átomos de longitud, constituida por la repetición de pequeñas unidades estructurales llamadas

monómeros, covalentemente enlazados juntos en algún patrón concebible. La repetición en la cadena puede ser lineal, ramificada o interconectadas formando retículos tridimensionales. La unidad repetitiva del polímero es usualmente equivalente o casi equivalente al monómero o material de partida del que se forma el polímero, la tabla 2.1 muestra algunos ejemplos. La unidad estructural significa un grupo relativamente simple de átomos unidos por enlaces covalentes en un arreglo espacial específico.

El requerimiento esencial para que una pequeña molécula sea calificada como monómero es que posea 2 o más sitios enlazantes, por medio del cual puede unirse a otros monómeros para formar la cadena polimérica, el número de estos enlaces es referido como la funcionalidad.

Aunque algunas sustancias forman cadenas entre sus moléculas, poseen diferentes propiedades por efecto de su tamaño. Para que una sustancia sea considerada polímero debe poseer un peso molecular como mínimo de 1000 o contener 100 unidades estructurales o más. La tabla 2.2 muestra el efecto del tamaño de las moléculas. [6-10]

2.3 Clasificación.

En incontables aplicaciones tecnológicas se encuentran una gran variedad de polímeros con diferentes características. Aunque todos son polímeros, poseen una gran diversidad de propiedades, con lo cual se pueden hacer pocas generalizaciones.

El estudio de los polímeros es vasto y complejo, para facilitar esto se han desarrollado infinidad de clasificaciones sobre la base de un criterio dado; tal como:

1. Estructura.- Los polímeros se clasifican en:

- (a) Lineales
- (b) Ramificados
- (c) Entrecruzados

(a) Los polímeros lineales están formados por largas cadenas de macromoléculas no ramificadas, ordenadas más o menos paralelamente o constituyendo una especie de ovillo enrevesado.

(b) Los polímeros ramificados están constituidos por macromoléculas en las que la cadena principal presenta una serie de ramificaciones laterales, con frecuencia como resultado de

TABLA 2.1 Monómeros y unidades repetitivas en los polímeros



| Polímero | Monómero | Unidad repetitiva |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polietileno | $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ | $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ |
| Policloruro de vinilo | $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ | $-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ |
| Poliestireno | $\text{CH}_2 = \text{CH}-$  | $-\text{CH}_2 = \text{CH}-$  |
| Nylon 6 | $\text{H}-\underset{\text{H}}{\text{N}}(\text{CH}_2)_5\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OH}$ | $-\text{HN}(\text{CH}_2)_5\underset{\text{O}}{\text{C}}-$ |

TABLA 2.2 Efecto de la longitud de la cadena en las propiedades de los compuestos de carbono

| No. de átomos de carbono | Nombre | Forma |
|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1 | Metano | Gas |
| 2 | Etano | Gas |
| 3 | Propano | Gas |
| 7 | Heptano | Líquido |
| 12 - 14 | Petróleo | Líquido viscoso |
| 26 - 50 | Parafina | Sólido blando |
| 1,000 | Polietileno de baja densidad | Sólido flexible |
| 3,000 - 350,000 | Polietileno de alta densidad | Sólido rígido y resistente |

reacciones laterales durante la polimerización. Estas cadenas laterales pueden así mismo estar más o menos ramificadas.

(c) Los polímeros entrecruzados están formados por macromoléculas con cadenas y ramificaciones entrelazadas en tres dimensiones del espacio, constituyendo el polímero en conjunto una especie de red tridimensional.

El calor hace que estos polímeros se vuelvan muy elásticos pero no se funden. Las propiedades de estos polímeros dependen en alto grado del número de entrecruzamientos. Los cauchos naturales o sintéticos son un ejemplo característico de este tipo de estructura, ya que presentan cadenas moleculares que se mantienen unidas por medio de unos cuantos enlaces químicos llamados entrecruzamiento.

2. Estado físico. Los polímeros pueden ser parcialmente cristalinos o completamente amorfos.

3. Reacción al medio ambiente: El efecto ante el medio es utilizado para clasificar a los polímeros en: degradables y no degradables.

4. Química. La composición química de un polímero (carbopolímeros, carboazopolímeros, carbotiopolímeros, etc.), los grupos químicos presentes (éster, éter, hidroxil, etc.), las reacciones de formación (polimerización, policondensación y poliaductos) o la manera de síntesis son usado para clasificar a los polímeros (propagación de cadena, transterificación, apertura de anillos, etc.).

5. Uso final: Son clasificados primeramente acorde a su naturaleza como: orgánicos e inorgánicos y si son naturales o sintéticos. Al primer grupo pertenecen los adhesivos, fibras, hules, pinturas y plásticos.

Al grupo de las sustancias inorgánicas pertenecen el grafito, el cuarzo, el vidrio, etc. [9-12]

2.4 Plásticos.

Su definición es la traducción literal de la palabra alemana "Kunststoffe" igual a plástico y se aplica para aquella materia orgánica fácilmente deformable por plasticidad bajo la influencia de la presión, de la temperatura o de ambos factores conjuntamente, en una cierta etapa o estado de su elaboración.

Químicamente un plástico está constituido, fundamentalmente, por un agregado de macromoléculas orgánicas, cuyas propiedades prácticas son generalmente mejoradas por diversos aditivos. [3,6]

2.5 Clasificación de los plásticos.

De interés práctico sobresalen los plásticos, los cuales se clasifican de acuerdo con las propiedades físicas y químicas de las resinas que los constituyen en dos grupos principales: termoplásticos y termofijos.

2.5.1 Termoplásticos.

Son polímeros que por efecto del calor se reblandecen de forma reversible, solidificándose de nuevo al enfriar. Estos se funden sin descomponerse. Algunos ejemplos se indican en la tabla 2.3 en la que se hace resaltar la resina base asociada directamente al monómero y su estructura base.

Presentan básicamente estructura molecular lineal o muy poco entrecruzada, aunque es posible introducir ramificaciones para modificar sus propiedades, lo cual a veces es inadvertido durante la polimerización.

El calor causa que estas resinas se fundan, solidificándose rápidamente por enfriamiento en el aire o al contacto con las paredes del molde. Dentro de ciertos límites, el ciclo de fusión - solidificación puede repetirse; sin embargo, debe tenerse en cuenta que el calentamiento repetido puede dar como resultado la degradación de la resina.

Los materiales termoplásticos con estructura lineal, pueden ser subdivididos en dos grupos en base a su estructura molecular.

(a) Polímeros con estructura amorfa. En estos polímeros la fusión no se realiza a una temperatura determinada, es decir no hay un punto de fusión preciso sino un intervalo amplio, dentro de cuyos límites el material pasa gradualmente del estado sólido a un estado viscoso hasta convertirse en un fluido a medida que la temperatura aumenta.

(b) Polímeros con estructura parcialmente cristalina. Estos polímeros están constituidos por partes amorfas y partes cristalinas, presentando un característico "punto de fusión" que corresponde a la transición del estado sólido al fluido.

TABLA 2.3 Resinas termoplásticas

| Resina termoplástica (resina base) | Símbolo ISO 1043 | Denominación |
|---------------------------------------|------------------|---------------------------------|
| Acrílicas | PMMA | Polimetil-metacrilato |
| Celulósicas | CA | Acetato de celulosa |
| | CAB | Acetobutirato de celulosa |
| | CP | Propionato de celulosa |
| | | |
| Estirénicas | PS | Poliestireno |
| | SB | Poliestireno de alto impacto |
| | ABS | Acrlonitrilo-butadieno-estireno |
| | SAN | Acrlonitrilo-estireno |
| Vinílicas | PVC | Cloruro de polivinilo |
| | PVAC | Poliacetato de vinilo |
| Polioléfinicas | PE | Poliétileno |
| | PP | Polipropileno |
| Policarbonatos | PC | Policarbonato |
| Poliésteres termoplásticos | PBT | Polibutilentereftalato |
| | PET | Poliétilentereftalato |

TABLA 2.4 Polímeros termoplásticos con estructura amorfa

| Termoplástico con estructura amorfa | Símbolo ISO 1043 | Intervalo de fusión °C |
|-------------------------------------|------------------|------------------------|
| ABS copolímero | ABS | 170-200 |
| Poliestireno | PS | 130-160 |
| Poliestireno resistente al impacto | SB | 130-160 |
| Acetato de celulosa | CA | 130-170 |
| Policarbonato | PC | 220-260 |
| Policloruro de vinilo (rígido) | PVC | 130-160 |

El intervalo útil para la transformación está limitado a pocos grados centígrados, ya que por abajo del punto de fusión, el material es todavía sólido y no se puede transformar. Por otro lado no se puede rebasar la temperatura de fusión porque se puede presentar el fenómeno de degradación térmica. Algunos ejemplos de termoplásticos con estructura amorfa o semicristalina son presentados en las tablas 2.4 y 2.5.

Enlaces. Estos presentan solo atracciones secundarias (enlaces de Van der Waals) entre las cadenas moleculares. Estas atracciones se contrarrestan con facilidad al calentar la resina y ello da como resultado la fusión del polímero. [1,8,11,14,15]

2.5.2 Termofijos.

Son polímeros que por acción del calor se endurecen de forma irreversible. Se descomponen al fundir. Estas resinas, se caracterizan por tener una estructura molecular reticulada o entrelazada, se funden inicialmente por efecto del calor, pero en seguida, si se continua el suministro de calor, experimentan un cambio químico irreversible, provocando que las resinas se tomen infusibles (no se plastifican) e insolubles. Este endurecimiento es causado por la presencia de catalizadores o de agentes reticulantes.

Este tipo de plásticos es relativamente insensible al efecto del calor, cuando no se alcanza su temperatura de descomposición.

Enlaces: Los polímeros termofijos presentan varios centros activos, lo que da por resultado polímeros tridimensionales o entrecruzados. Estos son obtenidos usando monómeros con tres o más centros reactivos. La tabla 2.6 da una lista de las resinas termofijas más utilizadas. [8,11,14,15]

2.5.3 Elastómeros (polímeros elásticos).

Son sustancias macromoleculares, de elasticidad similar al caucho, constituidas por macromoléculas lineales unidas transversalmente por puentes de enlace (vulcanización).

Las propiedades elásticas de los elastómeros alcanzan sus valores máximos después de un apropiado tratamiento de vulcanización o curado, con azufre o con peróxidos.

Se caracterizan por una elevada elongación del orden entre el 200 y el 1000% y comprenden a los hules naturales y todos los hules sintéticos. [8,15]

TABLA 2.5 Polímeros termoplásticos con estructura cristalina

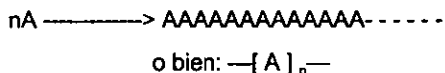
| Termoplástico semicristalino | Símbolo ISO 1043 | Temperatura de fusión °C |
|------------------------------|------------------|-----------------------------|
| Poliétileno de baja densidad | PEBD | 110 |
| Poliétileno de alta densidad | PEAD | 130 |
| Polipropileno | PP | 165 |
| Poliámidas 66 | PA 66 | 255 |
| Poliétilentereftalato | PET | 255 |

TABLA 2.6 Resinas termofijas

| Resinas termofijas (resina base) | Símbolo ISO 1043 | Denominación |
|--------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|
| Fenólicas | PF | resina fenol-formaldehído |
| Melamínicas | MF | resina melamina-formaldehído |
| | MPF | resina melamina-fenol-formaldehído |
| Ureicas | UF | resina urea-formaldehído |
| Alílicas | PDAP | resina alílica |
| Epóxicas | EP | resina epóxica |
| Poliésteres insaturados | UP | resina poliéster (insaturada) |
| Silicónicas (con estructura reticulada) | SI | resina silicónica (rígida o flexible) |

2.6 Conceptos de polimerización.

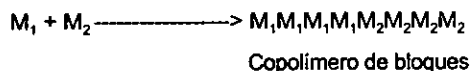
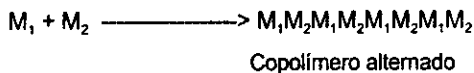
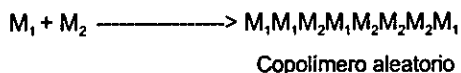
(a) **Homopolímeros:** Se obtienen cuando las moléculas reaccionan consigo mismo.



n moléculas del monómero A producen un polímero de A con n unidades repetitivas

(b) **Copolímeros:** Son mezclas de dos o más tipos de monómeros. El polímero puede tener una mezcla desordenada o una distribución ordenada de los diferentes monómeros.

Monómeros



(c) **Grado de polimerización:** Es la longitud de la cadena del polímero especificada por el número de unidades que se repiten en la cadena.

(d) **Peso molecular:** Es el producto del peso molecular de la unidad repetitiva por el grado de polimerización. Por ejemplo el monómero de policloruro de vinilo, tiene aproximadamente un peso molecular de 63, si tiene un grado de polimerización de 1000 su peso será:

| | | | | |
|--------------------|---|-------------------------|---|-----------------|
| 63 | X | 1,000 | = | 63,000 |
| PM del monómero | | Unidades repetitivas | | PM del polímero |

La mayoría de los polímeros útiles para plásticos, tienen un peso molecular entre 10,000 y 1,000,000. [1,16,17]

LOS PLASTICOS EN LOS RESIDUOS SOLIDOS MUNICIPALES



3. LOS PLASTICOS EN LOS RESIDUOS SOLIDOS MUNICIPALES

3.1 Antecedentes.

El hombre y los animales han usado los recursos de la tierra para sustentar la vida y disponer residuos desde tiempos ancestrales. En tiempos antiguos, la disposición de residuos humanos y de otra naturaleza no se visualizó como un problema significativo, debido a que la población era pequeña y la cantidad de tierra disponible para la asimilación de residuos era grande.

Los problemas con la disposición de residuos sólidos se encuentran desde el tiempo en que los seres humanos empezaron a congregarse en tribus, poblaciones y comunidades y la acumulación de residuos se convirtió en una consecuencia de la vida. La dispersión de alimentos y otros residuos sólidos en ciudades medievales -la practica de botar residuos en calles sin pavimentar, carreteras y terrenos baldíos- condujo a la procreación de ratas, con su compañía de pulgas acarreado gérmenes de enfermedades y la erupción epidémica de la peste. La falta de planes para el manejo de los residuos sólidos condujo a la epidemia de peste, la muerte negra, que mató a la mitad de los europeos en el siglo XIV y ocasionó muchas epidemias subsiguientes. Fue hasta el siglo XIX que las medidas de control de salud pública se convirtieron en una consideración vital de los funcionarios públicos, quienes empezaron a darse cuenta que los residuos de alimentos se debían recolectar y disponer en forma sanitaria para controlar vectores de enfermedades.

La explosión masiva de residuos sólidos se da con el inicio de la Revolución Industrial en Europa. Un ejemplo clásico se da a finales del siglo XIX en Inglaterra donde las condiciones urbanas eran tan lamentables que se tuvieron que emitir leyes prohibiendo tirar residuos sólidos en canales, ríos y agua. [18]

3.2 Residuos sólidos municipales (RSM).

Los residuos sólidos son la parte que queda de algún producto y que se conoce comúnmente como basura. En general, son las porciones que resultan de la descomposición o destrucción de artículos generados en las actividades de producción,

utilización o tratamiento y cuya condición no permite incluirlo nuevamente en su proceso original en forma directa.

Según la fuente de generación, los residuos sólidos se clasifican en municipales, industriales y especiales.

Los residuos sólidos municipales son aquellos provenientes de actividades que se desarrollan en casas-habitación, sitios de servicios privados y servicios públicos, demoliciones, construcciones, establecimientos comerciales y de servicios, así como residuos industriales que no deriven de su proceso. [18,19]

3.2.1 Los RSM en E. U.

La Environmental Protection Agency (EPA) en su publicación Caracterización de Residuos Municipales en los Estados Unidos: de 1990 hasta la fecha. Define el subtítulo D Residuos y provee ejemplos de productos en RSM, las tablas 3.1 y 3.2 ejemplifican a los residuos en general y residuos sólidos municipales en específico.

Los RSM provienen de fuentes tales como: residencial, comercial, institucional e industrial.

La tabla 3.3 muestra algunos de los productos de las cuatro fuentes en RSM.

Las tablas 3.4, 3.5 y 3.6 contienen información sobre la descomposición de RSM en los Estados Unidos en 1990 acorde al tipo de material (tabla 3.4), tipo de producto (tabla 3.5) y método de disposición (tabla 3.6). Las cerca de 180 millones de toneladas generadas en 1990 tuvieron un crecimiento desde 88 millones de toneladas en 1960. El papel y el cartón tienen la más grande contribución a los RSM desde 1960 al presente. Los residuos de parques vienen en segundo plano y los plásticos ocupan el tercero. En cuarto lugar aparecen los metales con 8 % del peso de RSM y más del 20% del volumen de RSM en 1990. En 1992 Klemchuk pronosticaba un incremento a 9.3% en peso para los residuos plásticos en 1995, mientras que los contenedores, empaques y artículos desechables fueron más del 60% de RSM en 1966. [20-22]

3.2.2 Panorama de los RSM en México.

Los residuos sólidos municipales a nivel nacional por habitante, han ido variando tanto en cantidad como en composición física, a medida que la economía ha pasado de

TABLA 3.1 Subtítulo D Residuos, E. U.

| Subtítulo D Residuos |
|-----------------------------------------------|
| Residuos sólidos municipales |
| Residuos peligrosos de casa-habitación |
| Lodos municipales |
| Residuos municipales de cenizas de combustión |
| Residuos industriales no peligrosos |
| Generación de pequeñas cantidades de residuos |
| Residuos de construcción y demolición |
| Residuos de la agricultura |
| Residuos del petróleo y gas |
| Residuos de minería |

TABLA 3.2 Residuos sólidos municipales, E. U.

| Residuos sólidos municipales | |
|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| Productos en RSM | Ejemplos |
| Mercancías durables | Herramientas, equipos, llantas, electrónicos |
| Mercancías desechables | Periódico, ropa, toallas de papel, copas de servicio |
| Contenedores y envases | Cajas, botellas, bolsas para envasar, cojines de poliestireno |
| Residuos de alimentos | Pelado de vegetales, coraza de semillas de maíz, alimentos no ingeridos |
| Residuos de parques | Recorte de pasto, recolecta de hojas, poda de matorrales |
| Residuos de productos inorgánicos | Piedras, piezas de concreto, ladrillos |

TABLA 3.3 Fuentes de RSM, E. U.

| Fuente | Ejemplos de productos |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Residencial | Herramientas, periódico, ropa, cajas de cereales, botellas, residuos de jardines, algunos residuos peligrosos de la casa-habitación(baterías). |
| Comercial | Cajas acanaladas, residuos de alimentos, papeles de oficina, servilletas de papel ,residuos de jardines. |
| Institucional | Papel de oficinas, residuos de salones de clase, residuos de jardines. |
| Industrial | Cajas corrugadas, películas de plásticos, artículos de madera, residuos de comedores, papel de oficinas. |

TABLA 3.4 Residuos sólidos municipales por tipo de material en E. U., 1990

| Material | Millones de toneladas | % |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|
| Papel | 71.8 | 40.0 |
| Residuos de parques | 31.6 | 17.6 |
| Plásticos | 15.3 | 8.5 |
| Metales | 14.4 | 8.0 |
| Residuos de alimentos | 13.2 | 7.4 |
| Vidrio | 12.5 | 7.0 |
| Otros (hule, cuero, textiles, algodón, residuos inorgánicos, etc.) | 20.8 | 11.6 |

TABLA 3.5 Residuos sólidos municipales por tipo de producto en E. U., 1990

| Producto | Millones de toneladas | % |
|------------------------|-----------------------|---------------|
| Envases, embalaje | 56.8 | 31.6 |
| Mercancías desechables | 50.4 | 28.1 |
| Residuos de parques | 31.6 | 17.6 |
| Mercancías durables | 24.9 | 13.9 |
| Residuos de alimentos | 13.2 | 7.4 |
| Otros | 2.7 | 1.5 |
| Total | 179.60 | 100.00 |

TABLA 3.6 Residuos sólidos municipales por método de disposición en E. U., 1990

| Método de disposición | Millones de Toneladas | % |
|-----------------------|-----------------------|---------------|
| Relleno sanitario | 130.6 | 72.7 |
| Incineración | 25.5 | 14.2 |
| Reciclado | 23.5 | 13.1 |
| Total | 179.60 | 100.00 |

agropecuaria a industrializada y debido también al elevado índice de crecimiento urbano; siendo en este ámbito donde se presentan las condiciones más graves y el mayor riesgo de salud pública.

En la mayoría de las localidades del país los residuos sólidos son depositados en tiraderos a cielo abierto, ocasionando, por un lado, alteraciones irreversibles en el sistema ecológico y por otro lado una pérdida económica al no existir un aprovechamiento correcto de los productos contenidos en ellos.

La Secretaría del Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca (SEMARNAP), a través del Intituto Nacional de Ecología realiza una clasificación de las fuentes de residuos sólidos, en general, relacionada con el uso de la tierra y la zonificación. Las fuentes se clasifican en cinco categorías principales según se indica en la tabla 3.7 donde también se incluye el origen específico de las mismas y otra clasificación por tipo de residuos.

Los componentes que típicamente constituyen la mayoría de los residuos sólidos municipales se muestran en la tabla 3.8. Aunque se podría incluir cualquier número de componentes, se han seleccionado los que aparecen; en base a su composición física, debido a que son identificables fácilmente y son adecuados para la caracterización de los residuos sólidos.

Las tablas 3.9 y 3.10 muestran la composición representativa y las cantidades generadas de RSM a nivel nacional y en particular la Cd. de México, D. F. [19,23,24]

3.3 Impacto de su producción.

Contrariamente a lo que ocurre en la naturaleza, en la cual no se generan residuos pues los residuos de un proceso biológico se aprovechan en otros como eslabón de un ciclo, la especie humana ha desarrollado actividades y procesos productivos lineales que consumen grandes cantidades de energía y agua y producen enormes residuos.

Usualmente los residuos son considerados por el generador como aspectos negativos y periféricos de sus actividades y no como fuente de ingresos, y generalmente se deshace de ellos. Los impactos ambientales y en la salud humana ocasionados por la eliminación inadecuada de los residuos ha llevado a establecer regulaciones para su control y manejo ambiental idóneo.

TABLA 3.7 Clasificación de los residuos sólidos municipales en MéxicoCo, 1994

| Fuente | Origen específico | Tipos de residuos |
|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Domiciliarios | Residencias unifamiliares y multifamiliares | Comunes Envase de cartón Fibra dura vegetal Hule Madera |
| Comercios | Tiendas de autoservicio Tiendas departamentales Locales comerciales Almacenamiento y abasto Mercados sobre ruedas | Material de construcción Material ferroso Papel Bond Residuo Alimenticio Residuo de jardinería |
| Servicios | Restaurantes y bares Hoteles y moteles Centros educativos Centros de espectáculos Oficinas publicas y privadas | Vidrio transparente OTROS ESPECIALES Fármacos diversos Alimentos diversos Cosméticos y similares Residuos de laboratorio Lodos PELIGROSOS Químicos Fármacos mezclados Solventes Ácidos y sales Lubricantes y selladores |
| Areas publicas | Espacios abiertos Vía publica | Baterías Pinturas |
| Manejo especializado | Unidades medicas Laboratorios Veterinarias Residuos de composición indefinida | |
| Otros | Construcción Materiales en desuso | |

TABLA 3.8 Composición física de subproductos de RSM, Cd.de México, 1996

| Subproductos | % |
|--------------------------|--------|
| Abatelenguas | 0.026 |
| Algodón | 1.291 |
| Cartón | 6.069 |
| Cuero | 0.102 |
| Envase de cartón | 1.840 |
| Fibra dura Vegetal | 0.386 |
| Fibra sintética | 0.870 |
| Gasa | 0.065 |
| Hueso | 0.249 |
| Hule | 0.405 |
| Jeringa desechable | 0.041 |
| Lata | 1.156 |
| Loza y cerámica | 0.327 |
| Madera | 0.751 |
| Material de construcción | 3.138 |
| Material ferroso | 1.334 |
| Material no ferroso | 0.568 |
| Papel bond | 3.710 |
| Papel periódico | 4.355 |
| Papel sanitario | 5.718 |
| Pañal desechable | 1.753 |
| Placas radiológicas | 0.004 |
| Plástico de película | 4.863 |
| Plástico rígido | 3.304 |
| Poliuretano | 0.202 |
| Poliestireno expandido | 0.588 |
| Residuo alimenticio | 38.140 |
| Residuo de jardinería | 5.293 |
| Toallas sanitarias | 0.733 |
| Trapo | 0.465 |
| Vendas | 0.005 |
| Vidrio de color | 2.753 |
| Vidrio transparente | 4.823 |
| Residuo fino | 2.533 |
| Otros | 2.140 |

TABLA 3.9 Composición de los RSM en la República Mexicana, 1994

| Material | Millones de toneladas | % |
|--------------------------------------------------|-----------------------|--------|
| Papel | 2,146.77 | 7.80 |
| Textiles | 439.14 | 1.60 |
| Plásticos | 1,290.89 | 4.60 |
| Vidrio | 1,738.87 | 6.32 |
| Metales | 853.23 | 3.10 |
| Residuos de comida, jardines y material orgánico | 1,5443.56 | 56.21 |
| Otros | 5,559.98 | 20.23 |
| Total | 27,472.44 | 100.00 |

TABLA 3.10 Composición porcentual de los RSM en la Cd. de México, D.F., 1996

| Material | Toneladas / día | % |
|------------------------|-----------------|-----|
| Cartón | 881,035 | 8 |
| Papel | 1,535,465 | 14 |
| Plástico | 997,809 | 9 |
| Residuos de alimentos | 4,248,943 | 38 |
| Residuos de jardinería | 589,628 | 5 |
| Vidrio | 843,965 | 8 |
| Metales | 340,751 | 3 |
| Otros | 1,702,713 | 15 |
| Total | 11,140,309 | 100 |

Algunos impactos ecológicos, tales como contaminación del agua y el aire, han derivado del manejo impropio de los residuos sólidos. Por ejemplo, líquidos de tiraderos o rellenos pobremente diseñados y operados, han contaminado aguas superficiales y subterráneas. En áreas mineras el líquido lixiviado de los tiraderos de residuos puede contener elementos tóxicos, tales como cobre, arsénico y uranio, o pueden contaminar abastecimientos de agua con sales indeseables de calcio y magnesio. [18,19]

3.4 Manejo de residuos sólidos municipales.

El manejo de los residuos sólidos conforma un ciclo que consta de varias etapas estrechamente vinculadas entre sí y que a partir de la producción misma de los artículos de consumo, se inicia con la generación de los mismos para pasar a su recolección, tratamiento y disposición final.

(a) Generación

El proceso se inicia con la generación propiamente dicha de los residuos, la cual consiste en la producción de materiales sólidos, descartados por el hombre durante la realización de sus actividades.

(b) Almacenamiento

Una vez producido el residuo sólido se procede a su almacenamiento, etapa que se refiere a la acción de retener los residuos sólidos en un recipiente seguro y adecuado en espera de ser recolectados por algún servicio de limpieza.

(c) Recolección y transporte

Posteriormente, dichos residuos se concentran en un transporte y se llevan a estaciones de transferencia, plantas de tratamiento, sitios de disposición final u otro sitio.

Así, esta etapa consiste en recoger los residuos sólidos en su lugar de origen, acción que representa el enlace con las demás.

(d) Transferencia

Esta etapa tiene como propósito mejorar los tiempos productivos reduciendo los grandes recorridos del transporte utilizado en la recolección. Por lo general los residuos se transfieren a medios más adecuados a su capacidad, que los transportan a los sitios de disposición final o a algún proceso de tratamiento.

(e) Tratamiento

Cuando los residuos sólidos son enviados a las plantas de tratamiento, cierto porcentaje se va como rechazo a los sitios de disposición final y el resto se transforma o se prepara para incorporarlo a la actividad productiva o para reducir su volumen.

(f) Disposición final

Se considera como el momento en que los residuos sólidos son depositados en un lugar específico y seguro a efecto de concentrarlos o aislarlos para su posterior degradación.

[23]

3.5 Generación de RSM.

La generación de los residuos sólidos en todo el mundo ha ido creciendo debido al aumento de la población y el consumo de un número cada vez mayor de productos, así como al desarrollo industrial que genera gran cantidad de residuos sólidos.

La generación de residuos comprende aquellas actividades en las cuales se identifican los materiales sólidos y semisólidos que el poseedor considera que ya no tienen suficiente valor para retenerlos y son desechados o recogidos para su disposición. Por ejemplo, la envoltura de una barra de caramelo se considera de poco valor para el propietario una vez consumido el caramelo y frecuentemente es desechada, especialmente a campo raso. Lo que es importante en la generación de residuos es que se presenta un etapa de identificación y que esta etapa varía con cada individuo.

La generación de residuos sólidos en una localidad y durante un tiempo determinado depende principalmente de:

- El nivel de vida de la población, siendo mayor el volumen de residuos en donde es más alto.
- La forma de vida de los habitantes y sus costumbres.
- La estación del año de que se trate, ya que por ejemplo, en otoño se produce más basura por la caída de hojas de los árboles.
- El número de habitantes del lugar.

Por lo tanto, la generación de los residuos esta íntimamente relacionada con el grado de desarrollo de la localidad, la concentración de la población y su ingreso, así como la facilidad para consumir más productos. [18,25]

3.5.1 Residuos sólidos plásticos en México.

Las sociedades modernas imponen formas de vida en las que el consumo de materias primas se incrementa peligrosamente, muy especialmente las materias primas plásticas. Por otro lado, durante los últimos años, se ha hecho cada vez más evidente que las materias primas no son inagotables. Este hecho incide cada vez más sobre la necesidad de economizarlas, además de la búsqueda de nuevas tecnologías que puedan sustituir a los actuales plásticos. En el aspecto económico cada vez será más necesaria la recolección y reutilización de los residuos plásticos generados por las industrias fabricantes y transformadoras, así como el consumidor final.

Las nuevas tecnologías de plásticos han sido enfocadas a la producción de envases y aplicaciones comunes, tales como los plásticos desechables, creando problemas en su manejo debido a su difícil recolección.

El total de plásticos producidos en México durante 1990, mismos que tienen distintas aplicaciones en artículos de uso, fue de 1 millón de toneladas, de ellos los más usados a nivel nacional en una orden de magnitud de mayor a menor son: PEBD, PEAD, PP, PVC y PS. Según datos se estima que este año 700 mil toneladas se constituyeron en residuos sólidos llegando a los sitios de disposición final 625 mil toneladas. En ese año únicamente se registro un reciclaje de subproductos de plásticos en general de 387 toneladas que equivale al 0.0387 del consumo total y cuyas fuentes principalmente provienen de los propios transformadores plásticos. Para el año 2000 se estima que la producción total ascenderá a cerca de 2 millones de toneladas y se tendrían que disponer más de 1 millón de toneladas anuales.

En particular los plásticos representan menos del 6% en los residuos sólidos, aun con esta participación porcentual y considerando todos los beneficios proporcionados en todos los sectores industriales y a la humanidad en general, son los materiales más peligrosos para el medio ambiente, debido a sus tiempos de degradación. Los residuos plásticos

provenientes de envases como bolsas, botellas, películas, vasos desechables, etc., causan problemas en el manejo de los residuos sólidos entre otra cosas, por ocupar grandes volúmenes debido a su baja densidad aunque algunos de ellos tales como botellas, constituyen una valiosa fuente de materias primas que a su vez representan una oportunidad en el desarrollo de nuevas industrias para su reciclamiento, otros artículos tales como los vasos desechables no son reciclables, de ahí la necesidad de aplicar otras alternativas para la solución del problema.

La tabla 3.11 muestra las aplicaciones, en donde se utilizó algún plástico, además del consumo anual en cada aplicación.

Debido a que en México el consumo de plásticos está orientado principalmente al sector de envases (aproximadamente 47 %), el cual a su vez tiene un período de utilización muy corto, de menos de un año, causa que los mayores problemas se centran en él.

En México, como en otros países del mundo la principal fuente de residuos plásticos la constituyen las familias, quienes aportan el 70% de los mismos, las industrias contribuyen con un 20 % y finalmente los comercios e instituciones con el 10 %.

Aproximadamente el 49% del consumo total de plásticos se convierte en residuos sólidos, quedando en vida útil el 51 % en aplicaciones de sectores tales como el de la construcción, eléctrico-electrónico, muebles y automotriz.

En general, los residuos plásticos están formados por Polietileno de baja densidad, Policloruro de vinilo, Polipropileno, Poliéstireno y Poletilentereftalato.

La tabla 3.12 muestra algunos consumos y el volumen de residuos sólidos generados por tipo de plástico así como una correlación con su disposición final. [26]

3.5.2 Situación en E. U.

Se ha estimado que en 1990 el 61 % de las 15 resinas más importantes producidas en los E. U. fueron enviadas a los RSM (12,125.9 MM kg). La mayor porción (59.7 %), provino del sector residencial. El 25 % fue generado de fuentes comerciales y un 15.3% mostró un origen institucional. Del total de residuos plásticos generados en 1990 solamente un 1.1% fue reciclado debido principalmente a la recuperación del poliéster de las botellas blandas para bebidas. Para facilitar el reciclado la Society of the Plastics Industry (SPI), desarrolló

TABLA 3.11 Aplicaciones y consumo de plásticos en México, 1993.

| Aplicaciones | Consumo | |
|------------------------|--------------------|-----|
| | Miles de toneladas | % |
| Envase | 596.9 | 47 |
| Construcción | 114.3 | 9 |
| Adhesivos | 114.3 | 9 |
| Domestico | 101.6 | 8 |
| Muebles | 88.9 | 7 |
| Electrodoméstico | 38.1 | 3 |
| Eléctrico- Electrónico | 38.1 | 3 |
| Automotriz | 38.1 | 3 |
| Recreación | 38.1 | 3 |
| Otros | 101.6 | 8 |
| Total | 1270 | 100 |

TABLA 3.12 Tipo de plástico en los residuos sólidos municipales de México

| Tipo de plástico | Consumo | | Residuos sólidos municipales | |
|------------------|---------------|---------------|------------------------------|-------------------|
| | Miles de Ton. | Miles de Ton. | Generados | Disposición final |
| | | | Miles de Ton. | % |
| PEBD | 350 | 320 | 290 | 82.8 |
| PEAD | 205 | 150 | 135 | 65.8 |
| PVC | 145 | 80 | 70 | 48.2 |
| PP | 135 | 70 | 55 | 40.7 |
| PET | 12 | 12 | 12.0 | 100.0 |
| PS | 90 | 55 | 50 | 55.5 |
| ABS | 13 | 1 | 0.9 | 6.9 |
| PA | 4 | 0.25 | 0.17 | 4.25 |
| Total | 954 | 688.25 | 613.07 | 64.26 |

PEAD, Polietileno de alta densidad; PEBD, Polietileno de baja densidad; PVC, Policloruro de vinilo; PP, Polipropileno; PET, Polietileno tereftalato; PS, Poliestireno; ABS Acilonitrilo-Butadieno-Estireno; PA, Poliamidas.

un código identificando el plástico usado para hacer un artículo.

Estas cifras estadísticas se muestran desglosadas en las tablas 3.13 y 3.14. [20-22]

3.6 Disposición.

La disposición es el último destino de todos los residuos sólidos, ya sean residenciales, desechos semisólidos de plantas de tratamiento, abono, u otras sustancias de diferentes procesamientos de residuos sólidos que ya no son útiles a la sociedad; todos ellos son transportados directamente a un sitio final, tal como un relleno sanitario u otro sitio.

Una disposición final no sanitaria de los residuos sólidos, tal como los tiraderos al aire libre produce enormes efectos negativos al hombre, a la sociedad y al medio ambiente. Una primera consecuencia de la permanencia de los residuos sólidos en tiraderos al aire libre es la alteración del paisaje, que ocasiona efectos negativos al lugar.

Por la falta de control de los residuos sólidos se expone a la población a contraer diversas enfermedades, tanto por contacto directo como de manera indirecta, a través de la descomposición orgánica de animales, contaminación de alimentos, etc.

Los residuos sólidos en tiraderos a cielo abierto contaminan al medio ambiente de la siguiente manera:

Aire: Al quemarse los residuos, los componentes químicos que contienen quedan en el aire en forma de partículas, ocasionando un deterioro de la calidad atmosférica, asimismo, se desprenden gases que son aspirados por los habitantes, ocasionando enfermedades respiratorias.

Agua: Los residuos al ser depositados en el suelo o subsuelo se filtran por medio del agua, contaminando los mantos freáticos subterráneos.

Suelo: Al entrar en contacto con el suelo, los componentes químicos de los residuos pueden afectar las plantas y animales, contaminando los alimentos. En muchas ocasiones, los residuos son asimilados directamente por los animales lo que provoca enfermedades y por lo tanto, afectan de manera indirecta la salud del hombre.

Ante estos problemas el hombre ha diseñado los llamados rellenos sanitarios, que constituyen un método de disposición de los residuos sólidos que no crea molestias o riesgos para la salud, tales como criaderos de ratas e insectos y la contaminación del

TABLA 3.13 Sumario de producción de resinas en 1990 y su disposición en E. U.

| Resina | Producción | Cantidad disponible | | | |
|-----------------|------------|-----------------------------------|------|----------|------|
| | | Vida útil incorporada a artículos | | RSM | |
| | MM kg | MM kg | % | MM kg | % |
| Acrílicos | 311.1 | 300.7 | 96.7 | 10.3 | 3.3 |
| ABS | 495.9 | 173.8 | 35.0 | 322.1 | 65.0 |
| PEAD | 2,961.5 | 442.4 | 14.9 | 2,519.1 | 85.1 |
| PEBD | 3,488.5 | 261.8 | 7.5 | 3,226.7 | 92.5 |
| Nylon | 209.4 | 149.3 | 71.3 | 60.0 | 28.7 |
| Fenólicos | 1,349.5 | 1,301.4 | 96.4 | 48.1 | 3.6 |
| PET-PBT | 669.3 | 79.9 | 11.9 | 589.4 | 88.1 |
| PP | 2,392.3 | 461.3 | 19.3 | 1,931.0 | 80.7 |
| PS | 2,162.7 | 240.3 | 11.1 | 1,922.4 | 88.9 |
| PU | 1,247.3 | 685.3 | 54.1 | 582.5 | 45.9 |
| PVC | 3,431.9 | 2,630.6 | 76.7 | 801.3 | 23.3 |
| UP | 598.4 | 536.6 | 89.7 | 61.8 | 10.3 |
| Urea y Melamina | 661.9 | 610.9 | 92.3 | 51.0 | 7.7 |
| Total: | 20,000 | 7,874.3 | 39.4 | 12,125.9 | 60.6 |

PU, Poliuretano; UP, Poliéteres insaturados; PVC, Policloruro de vinilo; PEBD, Polietileno baja densidad; PEAD, Polietileno alta densidad; PP, Polipropileno; PS, Poliestireno; PET, Polietilentereftalato; ABS, Acrilonitrilo-butadieno-estireno; PBT, Polibutilentereftalato.

TABLA 3.14 Fuentes de generación de resinas depositadas en los residuos sólidos municipales en E. U., 1990

| Resina | Cantidad total de residuos | Fuentes | | | | | |
|-----------------|----------------------------|-------------|------|-----------|------|---------------|------|
| | | Residencial | | Comercial | | Institucional | |
| | MM kg | MM kg | % | MM kg | % | MM kg | % |
| Acrílico | 10.3 | 4.1 | 40.1 | 2.6 | 25.1 | 3.6 | 35.2 |
| ABS | 322.1 | 103.9 | 32.2 | 167.8 | 52.1 | 50.4 | 15.6 |
| PEAD | 2,519.1 | 1,716.1 | 68.1 | 456.8 | 18.1 | 346.1 | 13.7 |
| PEBD | 3,226.7 | 2,089.5 | 64.8 | 744.7 | 23.1 | 392.5 | 12.2 |
| Nylon | 60.0 | 44.6 | 74.3 | 10.7 | 17.8 | 4.7 | 7.9 |
| Fenólicos | 48.1 | 28.9 | 60.0 | 14.6 | 30.4 | 4.6 | 9.5 |
| PET-PBT | 589.4 | 301.6 | 51.2 | 29.7 | 22.0 | 158.0 | 26.8 |
| PP | 1,931.0 | 970 | 50.2 | 653.1 | 33.8 | 307.8 | 15.9 |
| PS | 1,922.4 | 1,047 | 54.5 | 545.5 | 28.4 | 329.8 | 17.2 |
| PU | 582.5 | 397.9 | 68.3 | 118.3 | 20.3 | 66.3 | 11.4 |
| PVC | 801.3 | 468.6 | 58.5 | 157.7 | 19.7 | 175 | 21.8 |
| UP | 61.8 | 30.9 | 50.0 | 18.5 | 30.0 | 12.4 | 20.0 |
| Urea y Melamina | 51.0 | 40.1 | 78.5 | 5.7 | 11.1 | 5.3 | 0.4 |
| Total | 12,125.9 | 7,243.2 | 59.7 | 3,025.9 | 25.0 | 1,856.7 | 15.3 |

PU, Poliuretano; UP, Poliéteres insaturados; PVC, Policloruro de vinilo; PEBD, Polietileno baja densidad; PEAD, Polietileno alta densidad; PP, Polipropileno; PS, Poliestireno; PET, Polietilentereftalato; ABS, Acrilonitrilo-butadieno-estireno; PBT, Polibutilentereftalato.

agua subterránea, o la seguridad pública.

En el relleno sanitario se lleva a cabo un proceso de descomposición anaeróbica de la materia orgánica que tiene una velocidad de reacción muy lenta. Uno de los peligros de la degradación es la producción de gas metano. En ciudades grandes se hacen licitaciones para recoger el metano y producir energía. [18,25]

3.6.1 Disposición de RSM en E. U.

Como muestra la tabla 3.15 del 13.1 % en peso de los RSM recuperado en 1990 por reciclado y composteo (principalmente papel, metales y vidrio), solamente el 1.1 % corresponde a materiales plásticos, principalmente PET proveniente de botellas blandas para contener líquidos. Un estudio de Franklin Associates Ltd. Anticipó en 1995 un incremento significativo en cuanto a recuperación, combustión de materiales en RSM y significativa reducción en cantidad de descarga en los basureros. El incremento en la recuperación de materiales se previó como resultado de un mayor reciclado y composteo, como lo muestra la tabla 3.16.

Las investigaciones en rellenos sanitarios revelaron que los materiales usualmente no biodegradables sobreviven muchas décadas o cientos de años por lo que se buscaron medios de disposición alternativos. Se espera incrementar el uso de composteo para residuos de parques, por ejemplo hojas de árboles, poda de plantas, residuos de jardines, residuos de alimentos, etc.

Los méritos del reciclado de materiales tienden a ser reconocidos y existe una considerable actividad en los E. U. en apoyar el reciclado.

La incineración con recuperación de energía juega un papel clave en la disposición de RSM después que los materiales recuperables por composteo y reciclado son aprovechados. A pesar de que un incinerador operado correctamente con la temperatura y flujos de aire prescritos emite bajos niveles de contaminantes, la incineración encuentra considerable resistencia en los E. U. debido a la localización de los incineradores, contaminación de aire, aumento del tráfico y porque las cenizas de incineración son sustancias tóxicas, que deben ser recludas en confinamientos de seguridad debido a los altos niveles de metales tóxicos. Este problema está siendo atacado por dos vías. Una es

TABLA 3.15 Reciclado de residuos sólidos municipales en E. U., 1990

| Material | Generado | Reciclado | |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | Millones de Tons. | Millones de Tons. | % de Generación |
| Papel | 71.8 | 18.4 | 25.6 |
| Residuos de parques | 31.6 | 0.5 | 1.6 |
| Metales | 153 | 2.2 | 14.6 |
| Plásticos | 14.4 | 0.2 | 1.1 |
| Residuos de alimentos | 13.2 | Neg. | Neg. |
| Vidrio | 12.5 | 1.5 | 12.0 |
| Otros | 20.8 | 0.8 | 3.8 |
| Total: | 179.6 | 23.6 | 13.1 |

TABLA 3.16 Comparación de generación, reciclado, combustión y disposición de RSM, de 1990 a 1995 en E. U.

| Método | Millones de toneladas(%) | |
|----------------------------------------|--------------------------|-------------|
| | 1990 | 1995 |
| Generado | 179.6(100) | 199.8(100) |
| Reciclado | 23.1(12.9) | 38.8(19.4) |
| Composteo | 0.5(0.3) | 9.5(24.2) |
| Total reciclado | 23.6(13.1) | 48.3(24.2) |
| Descartar después de la recuperación | 156.0(86.9) | 151.5(75.8) |
| Combustión con recuperación de energía | 24.5(13.6) | 45.0(22.5) |
| Combustión sin recuperación de energía | 1.0(1.5) | 0.5(0.3) |
| Combustión total | 25.5(14.2) | 45.5(22.8) |
| Relleno sanitario | 130.5(72.7) | 106.0(53.1) |

reducir los niveles de metales tóxicos en RSM excluyendo deliberadamente plomo, cadmio, mercurio y cromo hexavalente. El otro es utilizar las cenizas de la incineración para propósitos relevantes tal como agregarlas a compuestos que contienen concreto, eliminando así el requerimiento de disposición en basureros especiales para las mismas. [20-22]

3.6.2 Disposición de RSM en México.

Como muestra la tabla 3.17 la práctica común en nuestro país ha sido la de disponer los residuos sólidos en basureros a cielo abierto, lo que ha repercutido en la calidad del aire, agua y suelo, entre otros problemas.

Ante los problemas económicos que ha tenido el país durante décadas, se viene realizando el reciclaje de los RSM con el concurso de pepenadores, principalmente durante el proceso de recolección y en los sitios de disposición. Lo primero que se recupera son los materiales de alta calidad y valor, los residuos plásticos como se muestra en la tabla 3.18 son recuperados, pero solamente en un porcentaje insignificante del total producido, debido a que estos materiales requieren más procesamiento o no cumplen adecuadamente las especificaciones del comprador o son las que generan los precios más bajos, aunque el incremento en la demanda de ciertos plásticos como el PET ha ocasionado un incremento en su recuperación. Además que existe una contaminación de los plásticos reciclables con materia orgánica dificultando su recuperación, de ahí la necesidad de promover una cultura de separación de los residuos desde la fuente generadora, aunado a que se necesitan en el país tecnologías más avanzadas de recuperación de materiales para aquellos lugares donde existan centros de procesamiento de residuos. [19]

3.7 Aplicación de plásticos degradables, [20].

Los plásticos degradables han ganado interés principalmente por el problema del esparcimiento de los plásticos y el incremento en cantidad de los RSM, los cuales son depositados en caminos y vías de acceso. La biodegradabilidad en el composteo es

TABLA 3.17 Residuos sólidos municipales por método de disposición en México, 1994

| Método de disposición | Miles Ton/año | % |
|--------------------------|---------------|--------|
| Relleno sanitario | 5,059 | 17.16 |
| Tiradero a cielo abierto | 24,414 | 82.84 |
| Total | 29,472 | 100.00 |

TABLA 3.18 Principales tipos de RSM recolectados en México, 1994

| Tipo de residuo | Generado | Reciclado | |
|------------------------|-----------|-----------|-------|
| | Toneladas | Toneladas | % |
| Papel | 4,146,772 | 85,050 | 2.05 |
| Vidrio | 1,738,874 | 66,738 | 3.83 |
| Aluminio | 471,559 | 26,054 | 5.52 |
| Materiales no ferrosos | 145,889 | 8,060 | 5.52 |
| Materiales ferrosos | 235,780 | 13,027 | 5.52 |
| Plásticos | 1,290,893 | 387 | 0.029 |
| Total | 8,029,767 | 199,316 | 22.47 |

también de interés ya que permite que los plásticos degradables se combinen con otros materiales biodegradables convirtiéndose en material útil para el suelo.

Mucha de la presión en pro de los plásticos degradables viene del deseo de eliminar la desagradable colección de empaques de basura los cuales son descargados por personas inconscientes y carentes de cultura ecológica. Cuando se descarga en la tierra la basura es además de dañina principalmente desagradable, pero cuando se descarga en lagos, ríos y mares causa daños y muerte a peces, aves y otras criaturas marinas las cuales lo ingieren o de otra manera pasan a ser parte de los plásticos esparcidos. Para señalar los problemas asociados con la inundación marina de residuos sólidos o de lugares aparentemente inaccesibles, se usan fotografías de animales y aves atrapadas con artículos plásticos, fotografías de montañas con botellas de plásticos y diversos artículos plásticos en las playas.

El alto interés en plásticos degradables para envases y su disponibilidad para minimizar el esparcimiento han auspiciado la investigación en torno a la modificación de los polímeros y el aprovechamiento de aditivos para hacer compuestos poliméricos degradables.

Algunos aditivos son también útiles para los plásticos degradables. Esto incluye el uso de compuestos férricos, fenoles y también mezclas de fenoles sustituidos y quelatos de titanio o circonio sensibles a la degradación. Para bolsas de supermercados se ha promovido como plástico biodegradable el uso de almidón con polietileno.

Existe un considerable interés por artículos plásticos que sean biodegradables en los basureros. Sin embargo, no hay una expectativa realista ya que hoy en día los basureros sanitarios se construyen limitando la penetración de agua a fin de reducir efluentes de los basureros al ambiente, agua limitada y penetración de oxígeno reducen la velocidad de degradación de materiales biodegradables usualmente rápidos en biodegradarse. Algunos residuos de alimentos descargados como basura han sido encontrado en los basureros esencialmente sin degradar después de muchos años. Así, no es de esperar que un artículo plástico altamente biodegradable se degrade en un tiempo razonable en un basurero.

Como la presión en pro de medios alternativos para la disposición de residuos sólidos se incrementa, el composteo se considera como una buena alternativa para la recuperación

de componentes biodegradables de RSM, especialmente porque son productos naturales. Así, los residuos de jardines, poda de hierba y desperdicios de comida, se pueden considerar para composteo en un programa de disposición de residuos sólidos en el cual separen los materiales para disposición por diferentes métodos. Si esto existe, los componentes plásticos de envases biodegradables pueden ser un adecuado camino de disposición de tales materiales. Desafortunadamente muchos empaques plásticos no son adecuados para composteo ya que no se biodegradan a una velocidad significativa. Aunque atractivo, este método no es la única solución para el problema existente con la disposición de plásticos.

El reciclado, también en conjunción con leyes de disposición puede ayudar a reducir el esparcido de plásticos, este método está creciendo en interés como una alternativa a los plásticos degradables. Una reciclado de plásticos en gran escala puede ser un camino para reducir la cantidad de plásticos en los RSM. Sin embargo el reciclado no es compatible con los plásticos degradables, el incluir un plástico degradable en el reciclado de los plásticos puede reducir la vida media de los artículos.

DEGRADACION DE POLIMEROS

4. DEGRADACION DE POLIMEROS

La degradación de los polímeros es un fenómeno que afecta el funcionamiento de todos los materiales plásticos en la vida cotidiana. Los efectos de la degradación se perciben desde el reactor a presión al sintetizar el polímero, en el extrusor donde es fabricado, durante su vida de servicio cuando este da un funcionamiento útil y después en su deterioro cuando es reciclado o se descarga en el ambiente. Un conocimiento de la degradación de los polímeros permite desarrollar estabilizadores más eficientes, mejorar el funcionamiento del producto en algunos casos y en otros desarrollar productos degradables para preservar el medio. La degradación es una espada de doble filo: tiene aspectos tanto dañinos como benéficos. Si no se verifica puede causar estragos en el funcionamiento de los polímeros y sin un control puede ser un peligro en seguridad por fuego y toxicidad. Sin embargo, si es utilizada propiamente puede usarse para producir nuevos y mejores materiales.

La degradación de los polímeros es una modificación de la cadena principal o grupos ramificados como resultado de la ruptura de los enlaces primarios. Involucra escisión de la cadena, conduciendo a una reducción en el peso molecular, entrecruzamiento, etc. y a un cambio en las propiedades del polímero o sistema polimérico debido a un cambio en la estructura química.

Un plástico degradable es un polímero diseñado para experimentar un cambio significativo en su estructura química bajo condiciones ambientales específicas resultando en la pérdida de alguna propiedad que puede cambiar y ser medida por alguna prueba estándar apropiada para evaluar su aplicación en un período de tiempo dado que determina su clasificación.

La fragmentación de polímeros es una forma de degradación en la cual la molécula del polímero es segmentada en unidades de bajo peso molecular. [27-29]

4.1 Efectos degradantes.

En los polímeros se pueden predecir muchos tipos de degradación a partir de las reacciones de los análogos de bajo peso molecular. Al considerar la respuesta de los polímeros

predominantemente lineales, la degradación se puede clasificar según se afecte la cadena principal del polímero o las cadenas ramificadas. Algunos de los efectos degradantes son:

Escisión

Despolimerización

Entrelazado

Cambios de enlaces

Cambios en los grupos ramificados.

1. Escisión de la cadena. Es un proceso mediante el cual los enlaces dentro de las moléculas del polímero se logran romper al azar. Cada ruptura de un enlace crea otra molécula y baja el peso molecular promedio.

Existen muchas fuentes de energía o agentes que pueden causar la escisión, la figura 4.1 enfatiza el papel central de la escisión del enlace, el efecto acumulativo de varios agentes y la susceptibilidad del polímero parcialmente degradado que fomenta el ataque. Además del mecanismo de ataque mostrado en la figura 4.1, la escisión del enlace puede provenir de la exposición del polímero al cortado, trituración y otros trabajos mecánicos.

Los polímeros que contienen en la cadena un carbono completamente substituido, a menudo sufren una escisión por oxidación o por exposición a la radiación ultravioleta o gamma, esto se debe a que cuando un electrón se deja sin acoplamiento en una estructura como el poliisobutileno, ocurren rearrreglos o transposiciones. Otras estructuras que favorecen la escisión de la cadena son el polipropileno, los polisacaridos y los polimetacrilatos.

2. Despolimerización. La despolimerización es un mecanismo vía radicales libres en el cual el polímero se revierte a monómero o monómeros, permitiendo disminuir el peso molecular. Algunos ejemplos comunes son las reacciones que se consideran en la formación del polímero, pero a la inversa. Con algunos sistemas, es posible la regeneración casi cuantitativa del monómero. De hecho la despolimerización se usa para recuperar monómeros a partir de los polímeros de desecho cuando es económico hacerlo. Por ejemplo, el metacrilato de metilo se puede recuperar con buen rendimiento y con alta pureza del polímero usando presiones bajas, alta temperaturas y una fuente de radicales libres.

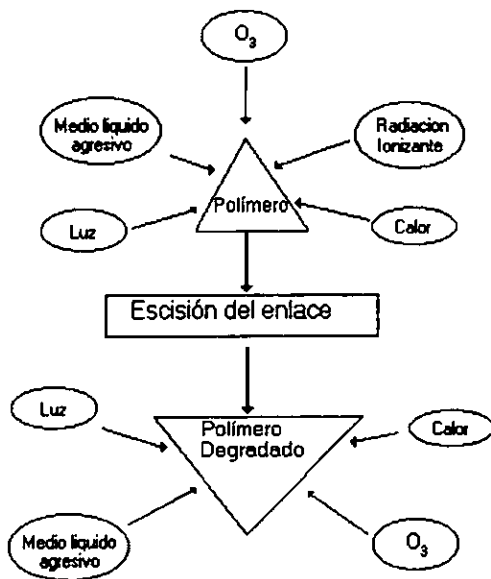


Fig. 4.1 Fuentes de degradación y su interrelación

3. Entrelazado. Aunque es una reacción útil para producir un material huléceo que es dimensionalmente estable a altas temperatura, puede haber consecuencias indeseables cuando ocurre después de que un material está en servicio. El módulo de Young aumenta con el entrelazado, pero la capacidad para absorber energía llega hasta un máximo y después decrece. Un sistema de un polímero huléceo se vuelve frágil como resultado del entrelazado. Otro patrón típico que acompaña al entrelazado es la disminución en compatibilidad, de manera que los plastificantes exudan, los sistemas se encogen y ocurre una deformación. El polietileno es un ejemplo de entrelazado deseable e indeseable. El polímero fundido a 150 °C se puede mezclar con un peróxido que no se descomponga, alcanzar una temperatura de "curado" aun más alta (250 °C) y originar un producto terminado que es un polímero entrelazado muy útil como aislante eléctrico. Sin embargo, el mismo polietileno en forma de películas expuesto a la intemperie puede sufrir un ataque lento por el oxígeno atmosférico en presencia de la luz del sol. Aunque tiene lugar un entrelazado, está acompañado por la incorporación de oxígeno para dar grupos polares y escisión de la cadena. El resultado final es una película quebradiza, de fácil rasgado con pobres propiedades ópticas y eléctricas.

El entrelazado también puede inducirse por radiación gamma o por haces de electrones de alta energía.

4. Cambios de enlaces. En la cadena principal del polímero se pueden llevar a cabo cambios sin escisión o entrelazado. Cuando el policloruro de vinilo se calienta arriba de 200 °C en ausencia de materiales estabilizantes, después de algunos minutos se desprende HCl. Aunque lo que sigue es la escisión y el entrelazado, el efecto primario al calentar este polímero es la deshidrogenación que cambia la estructura de la cadena principal. La estructura de cloruro de alilo que queda después de la eliminación de una sola mol de HCl es más susceptible al ataque por radicales libres que el material completamente saturado. Lo que queda es una serie de dobles enlaces conjugados. Esta estructura es cromófora y altamente reactiva con las sales de los metales y con el oxígeno. [12,27]

4.2 Mecanismo de degradación.

4.2.1 Aspectos generales.

Los polímeros ya sean naturales si provienen de plantas, animales o microorganismos; o sintéticos, se pueden distinguir con relación al comportamiento de la degradación, basándose en la repetición de las unidades a lo largo de la cadena de la macromolécula. Muchos polímeros contienen un solo monómero repetido. Hay sin embargo, un gran grupo de materiales poliméricos (naturales y sintéticos) en los cuales se repiten dos o más estructuras diferentes, por ejemplo algunos hules sintéticos, lacas y materiales naturales basados en proteínas. Otro punto importante con relación al comportamiento de la degradación es la presencia o ausencia de heteroátomos en la cadena para tener una estructura puramente carbono-carbono (polietileno, polipropileno, poliestireno, alcohol polivinílico), o la misma con heteroátomos. Los polímeros con heterocadenas muestran estructuras más complejas, los de origen animal son usualmente proteínas y tienen una estructura de cadena polipeptídica, algunos ejemplos de materiales con este tipo de estructura son: algodón, seda, caseína, albúmina. Aquellos de origen vegetal típicamente son polisacáridos con estructuras relacionadas a la celulosa o al almidón. Todos estos materiales tienen en común que la cadena principal de la macromolécula incluye otros átomos diferentes al carbono tales como oxígeno y nitrógeno. Un ejemplo de polímeros sintéticos con heterocadenas de estructuras relativamente simples son: poliamidas, Nylon-6 y hule sintético, algunas estructuras más complejas están presentes en las resinas epóxicas. [30]

4.2.2 Agentes degradantes.

Muchos polímeros se degradan como resultado de la exposición a varios agentes, los cuales pueden agruparse bajo cinco encabezados.

(a) **Calor.** Muchos polímeros sufren degradación si la temperatura se incrementa convenientemente y la diferencia en estabilidad es considerable, ésta puede depender de la historia de la muestra, su pureza y en algunos casos, del peso molecular.

(b) Luz. El espectro de energía radiante del sol que llega a la superficie de la tierra en verano se extiende a los 290 nm en la región del infrarrojo y el componente ultravioleta de esta radiación tiene la energía suficiente para romper los enlaces y causar degradación en muchos polímeros. Se presenta una mayor sensibilidad con una radiación energética más alta tal como rayos X y rayos alfa.

(c) Atmósfera. La degradación de polímeros puede también ocurrir por el ataque químico de los gases en la atmósfera. El caso más importante es el ataque por oxígeno, pero algunos gases agresivos tales como ozono, SO_2 y NO_2 pueden tener un efecto importante en bajas concentraciones. En situaciones comunes de degradación en el aire la oxidación frecuentemente acompaña al efecto primario de la degradación inducida por el calor y la luz, especialmente en la superficie del polímero.

(d) Hidrólisis. Ciertos polímeros son susceptibles a este tipo específico de ataque químico, bajo condiciones adecuadas.

(e) Biodegradación. Muchos polímeros naturales y relativamente pocos polímeros sintéticos, son susceptibles al ataque por microorganismos, bajo condiciones apropiadas.

4.2.3 Características de los polímeros.

Algunos factores de importancia particular con relación al proceso de degradación son:

(a) Estado amorfo o cristalino. Muchos polímeros son sólidos amorfos, es decir, tienen una estructura muy desordenada en la cual las cadenas son enrolladas aleatoriamente. Esto facilita la difusión de gases atmosféricos, agua y sistemas enzimáticos dentro de la capa superficial de un polímero amorfo, en mucho mayor proporción que el caso de un polímero cristalino.

(b) Temperatura de transición vítrea (T_g). Es la temperatura arriba de la cual el estado físico de la sustancia cambia del estado vítreo a estado tipo caucho, es decir, líquido sobrefundido solidificado. Cuando se produce la temperatura de transición vítrea todos los polímeros experimentan cambios similares en sus propiedades. La única diferencia es la temperatura a la que se produce ese cambio.

La T_g de un polímero depende de la flexibilidad de cadena y de las interacciones entre cadenas. La flexibilidad de cadena va determinada por la estructura química del polímero,

por ejemplo las cadenas formadas por enlaces C-C o C-O son flexibles. La rotación del enlace C-C esta limitado por la sustitución de grupos alquilo. A medida que el volumen del grupo sustituyente es mayor la cadena se hace menos flexible y la temperatura de transición aumenta, aunque también la Tg depende de la flexibilidad del sustituyente llegando a disminuir la Tg si el sustituyente es muy flexible.

Las interacciones entre las cadenas modifican la posibilidad de rotación alrededor del enlace. Así, las fuerzas intermoleculares de polarización, así como los enlaces tipo puente de hidrógeno dan lugar a cambios en la movilidad de los segmentos de la cadena polimérica.

Algunos tipos de reacción de degradación no proceden significativamente abajo de su Tg, porque las macromoléculas son "bloqueadas" en su movimiento al azar.

(c) Grupos funcionales presentes. Estas estructuras químicas específicas en la cadena del polímero, proveen sitios para reaccionar. Ejemplos de grupos funcionales son los dobles enlaces C=C, grupos -OH y éster -CO-O-, amida -CO-NH- y enlaces carbonato -O-CO-O-. Los polímeros conteniendo enlaces éster y amida pueden ser susceptibles a la hidrólisis, los que contienen -OH pueden sufrir deshidratación a temperaturas elevadas. Las estructuras que contienen el grupo carbonilo (-CO-) son además particularmente importantes como cromóforos, es decir, sitios en los cuales se absorbe cierto tipo de luz.

(d) Presencia de hidrocarburos con átomos terciarios. Los grupos $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{---CH} \\ \diagdown \end{array}$ en polipropileno, poliestireno, poliacrilatos y otros polímeros, son susceptibles a cierto tipo de reacciones durante la degradación, en la cual los radicales libres están presentes.

Considerando estos factores es posible predecir sitios de ataque en reacciones tales como hidrólisis examinando los grupos funcionales presentes, pero es mucho más difícil sacar patrones generales de degradación debido al calor y la luz. Las energías de unión dan una buena guía para los enlaces que pueden ser segmentados en primer lugar. Los valores típicos promedio de las energías de enlace se muestran en la tabla 4.1.

Otro factor importante involucrado en la degradación de polímeros, es que la cadena macromolecular es una sola reacción ambiental. Para que ocurran las reacciones químicas, las moléculas reactantes necesitan chocar con energía suficiente y alcanzar la energía de activación. En las largas cadenas de una macromolécula, sin embargo, se

TABLA 4.1 Energías promedio de enlace a 298 °K

| Tipo de enlace | Energía promedio (Kj/mol) |
|----------------|---------------------------|
| C - S | 273 |
| C - Br | 280 |
| C - N | 307 |
| C - Cl | 340 |
| C - C | 349 |
| C - O | 361 |
| C - H | 416 |
| C - F | 485 |
| C = C | 612 |
| C = N | 617 |
| C = O | 732 |

tienen unidades repetidas en proximidades de alguna otra, esto trae como consecuencia que grupos funciones adecuados en unidades adyacentes sean capaces de reaccionar o que la reacción proceda sistemáticamente a través de la cadena. Además, donde ocurren desviaciones de la estructura repetitiva, la estabilidad de una macromolécula puede agudizar la sensibilidad a la presencia de ciertas estructuras irregulares. Las estructuras oxidantes, posiblemente introducidas son muy comunes y pueden ser sitios para degradaciones térmicas y fotolíticas. Los polímeros raramente son usados en un estado puro y tanto las impurezas como los aditivos pueden tener un efecto profundo en la estabilidad de los mismos y en el patrón de degradación. [30]

4.3 Tipos de degradación.

4.3.1 Fotodegradación.

La fotodegradación es el proceso por el cual la luz solar reduce el peso molecular de los polímeros lo que ocasiona que éstos pierdan sus propiedades físicas y mecánicas en una forma irreversible, lo cual se manifiesta en: decoloramiento, formación de grietas y burbujas sobre la superficie, fragilidad, pérdida de propiedades de tensión, incremento en la conductividad eléctrica.

La distribución de energías del espectro solar en el espacio, abarca longitudes de onda comprendidas entre 200 y 2500 nm, sin embargo la mayor parte de las radiaciones de longitudes de onda inferiores a 290 nm son absorbidas por la atmósfera terrestre, aproximadamente el 10% de la luz solar en la superficie de la tierra es luz ultravioleta (UV), 50% es visible, y alrededor del 40% es luz infrarroja (I. R.). Esta absorción de las radiaciones de longitud de onda más corta del espectro electromagnético solar es debida a la capa de ozono existente a grandes alturas de la atmósfera. La pantalla de ozono condiciona que solo una pequeña fracción de las radiaciones de longitud de onda más corta alcance la superficie de la tierra.

Los enlaces en las macromoléculas tienen energías entre 300 y 500 Kj/mol. Las radiaciones visible e infrarroja son insuficientes para romper tales enlaces, pero la parte de la luz ultravioleta (U.V.) que alcanza la superficie de la tierra tiene un rango de 290-

400nm y posee la energía adecuada para romper los enlaces C-C, C-O y C-Cl pero no para los enlaces C-H, C-F.

La fotodegradación es debida a la absorción de la energía en unidades discretas por grupos funcionales específicos (cromóforo), que están presentes en la cadena del polímero. Cuando el cromóforo recibe un fotón, lo absorbe, y el repentino influjo de energía rompe los enlaces químicos, desmembrando el polímero. El que en una cadena del polímero existan grupos capaces de absorber en la región ultravioleta, puede ser debido a que de forma voluntaria hayan sido introducidos con tales fines o bien porque se hayan formado no deseablemente durante su síntesis o transformación. Estos cromóforos incluyen grupos tales como: carbonilo, peróxidos, hidroperóxido, etc. Algunos ejemplos de polímeros que absorben luz a través de unidades cromóforas que forman parte de la estructura de la cadena principal son los poliésteres aromáticos, poliétersulfonas, policarbonatos, poliamidas aromáticas y poliuretanos.

Cuando existen grupos cromóforos y están presentes otras moléculas como aditivos o impurezas capaces de absorber luz ocurre la degradación del polímero. Las impurezas que contienen grupos cromóforos, introducidas durante la polimerización, el procesado o el almacenamiento, incluyen entre otras a: residuos de catalizador, trazas de disolventes, compuestos de la atmósfera urbana contaminada y smog, enlaces insaturados ($C = C$), trazas de metales y óxidos metálicos.

Algunos polímeros que no contienen un cromóforo en la estructura repetida son sin embargo inestables ante la luz solar, a menos que se protejan con la adición de fotoestabilizadores. Estos polímeros incluyen PVC, polipropileno, hule natural, poliamidas y polipeptidos. La explicación es la presencia de algún grupo carbonilo en las cadenas formado como resultado de la oxidación.

Para favorecer la fotodegradabilidad, también se suele incorporar enlaces débiles en las cadenas de los polímeros, de manera que se rompan al exponerlos a la luz, o implantar otros aditivos que como el grupo carbonilo atacan a los polímeros después de absorber la luz. [31-34]

4.3.2 Biodegradación.

La biodegradación es un proceso en el cual las bacterias, hongos, levaduras y enzimas consumen a una sustancia. Mientras muchos polímeros sintéticos no son afectados por microorganismos, los estabilizadores o plastificantes pueden actuar como huésped. Por ejemplo: el PVC conteniendo 15 % de ftalato de dioctilo se degrada cuando es enterrado, debido al crecimiento de hongos y ataque por microorganismos. La presencia y concentración de fotooxidantes en los polímeros puede también incrementar su biodegradabilidad. Utilizando este principio, los plásticos biodegradables se manufacturan incorporando cromóforos conteniendo sensibilizadores, los cuales mejoran la degradación y satisfacen los requerimientos de protección ambiental. [28]

4.3.3 Degradación química.

Los líquidos y gases corrosivos como el ozono, halógenos, contaminantes atmosféricos (Dióxido de nitrógeno y óxido de azufre) y ácidos como el sulfúrico y el nítrico atacan y degradan a los polímeros.

Los principales contaminantes que tienen un efecto sobre los polímeros son:

(a) Ozono. Se forma con la presencia del contaminante dióxido de azufre, luz solar y oxígeno.

El efecto deteriorante del ozono en sustancias poliméricas es la escisión de la cadena y entrecruzamiento del polímero. Una exposición prolongada a concentraciones bajas de los niveles atmosféricos de ozono, (0-10 ppm) o una concentración arriba de 100 ppm en los contaminantes atmosféricos durante el almacenamiento, tienen importantes implicaciones para las subsecuentes estabilidad térmica y fotoestabilidad de muchos polímeros. Por ejemplo la exposición de poliestireno a ozono produce peróxidos, especies cetónicas, ácidos carboxílicos y radicales peroxidados.

(b) Dióxido de nitrógeno

Muchos reactivos con hidrocarburos adecuados eliminan preferencialmente átomos terciarios de hidrógeno, produciendo una escisión y/o entrecruzamiento de los polímeros. El dióxido de nitrógeno en ausencia de oxígeno o condiciones anaeróbicas procede por esta vía.

El efecto del dióxido en presencia del oxígeno(aire) sobre los polímeros, es incrementar la velocidad de escisión en la cadena principal.

(c) Dióxido de azufre

El efecto del dióxido de azufre involucra cambios en la viscosidad intrínseca y entrecruzamientos sobre varios polímeros. [28,31]

4.3.4 Vía hidrolítica.

La vía hidrolítica consiste en la ruptura de enlaces químicos por acción del agua. La degradación hidrolítica causa escisión en la cadena principal de los polímeros debido a unidades funcionales interrelacionadas, siendo posible en polímeros sintéticos conteniendo enlaces éster, amida, uretano, carbonatos y en polímeros tales como polisacaridos naturales y proteínas. En las cadenas ramificadas, la hidrólisis avanza a una rápida pérdida de propiedades físicas, como resultado de una segmentación de las mismas. Debido al carácter hidrofóbico de muchos polímeros, la hidrólisis, puede proceder lentamente.

Ciertos factores pueden afectar el grado de hidrólisis de un polímero, tales como: el espesor de la película, morfología (cristalinidad, orientación), humedad relativa, concentración del catalizador ácido, constante dieléctrica del polímero, autocatálisis de grupos funcionales dentro del polímero, orientación molecular sin formación de cristales, tipo y número de grupos ionizables o grupos funcionales, electrostática y efecto estérico, absorción de agua en el polímero y conformación de la cadena. Las condiciones húmedas y un pH menor de 7 favorecen este tipo de degradación.

El ataque por agua puede ser rápido si la temperatura es considerablemente alta; el ataque por ácidos depende de la fuerza del ácido y de la temperatura. La degradación bajo influencia de sustancias básicas depende de la penetración del agente; el amoníaco y las aminas pueden causar más degradación que otras bases más fuertes, tales como la sosa cáustica, la cual principalmente ataca la superficie. La región amorfa es atacada primero y más rápidamente; pero las regiones cristalinas no están libres de un ataque. La importancia de los estudios hidrolíticos radica en la caída de propiedades físicas, por ejemplo la fuerza de tensión en el polímero, durante su elaboración o uso final. [5,30,31]

4.3.5 Térmica.

Muchos polímeros pueden ser degradados químicamente por influencia del calor. La degradación térmica se caracteriza por la ruptura de enlaces químicos. Una vez que los enlaces químicos empiezan a romperse se crean cadenas reactivas y radicales libres, y la degradación puede proceder por escisión aleatoria o despolimerización.

El mecanismo de degradación dominante puede depender significativamente de la estructura y la composición, incluyendo el tipo de grupos presentes en la cadena, de los defectos en la estructura y de la presencia de aditivos o impurezas. En algunos casos la degradación solo comienza como resultado de la ruptura del primer enlace. El primer enlace roto usualmente es el más débil en el polímero.

Esto da por resultado la producción de radicales libres a través de la cadena principal del polímero, lo cual causa que la macromolécula sea dividida en pequeñas moléculas de longitud variable en su cadena. Los numerosos enlaces producen moléculas lo bastante pequeñas como para ser volátiles.

(a) Escisión aleatoria

La degradación térmica a través de la cadena principal ocurre por escisión aleatoria de enlaces. Los segmentos de cadena más cortos resultantes de la escisión, continúan degradándose por ruptura al azar de enlaces adicionales.

(b) Despolimerización

Es el proceso inverso de la formación de la cadena polimérica. La descomposición inicia en las cadenas finales llegando a producir monómeros.

(c) Eliminación de grupos ramificados

La eliminación de grupos ramificados es un proceso de dos etapas en el cual la cadena del polímero es primero despojada de átomos o moléculas unidas a la cadena principal, dejando una cadena insaturada. Este polieno sufre entonces otras reacciones que incluyen escisión, aromatización y carbonización. [28,35]

4.3.6 Mecánica.

Debido a su longitud, los polímeros tienen la capacidad de convertir la energía mecánica aplicada al cortarlos en energía de enlace de la cadena principal resultando en una

escisión del enlace. Cuando el polímero se sujeta a un esfuerzo cortante durante su elaboración en un extrusor, se forman radicales alquílicos, por ejemplo radicales metilo, etilo, propilo, etc., como un resultado de la fractura de la cadena principal. El trabajo mecánico genera primero los radicales y en seguida una oxidación formando los productos usuales de ésta.

Un sobretabajo en la fusión del polímero en los espacios libres entre las paredes del cilindro y los tornillos de una maquina inyectora pueden causar degradación debido a la excesiva acción cortante, además el proceso de operación usado en la elaboración de productos plásticos puede también introducir sitios sensibles a radiación U.V. dentro del polímero. [28]

4.3.7 Vía radiación ionizante.

La absorción de radiación ionizante de alta energía tal como: rayos x, rayos alfa, electrones de alta energía, etc. es también otra causa de degradación en los polímeros.

La radiación de más alta energía tal como la atómica no es tan selectivamente absorbida como la radiación U. V. La absorción de energía atómica es una función de la densidad electrónica en el camino de la radiación y no es afectada por la manera en la cual los átomos están enlazados. Sin embargo, una vez que cualquier rayo choca con un átomo y ocurre una transferencia de energía, se generan radicales libres y la oxidación puede proceder como en una radiación ultravioleta.

Una vez iniciado el proceso pueden ocurrir, insaturaciones en los enlaces, escisión de la cadena, entrecruzamiento de moléculas y se forma un gran número de fragmentos de bajo peso molecular.

La sensibilidad de los polímeros a la radiación varía enormemente; por ejemplo los polímeros aromáticos son relativamente resistentes a la radiación alfa. Los polímeros alifáticos son dañados en gran parte como un resultado de la postirradiación en la oxidación térmica.

El efecto de la radiación ionizante en polímeros se observa en el deterioro de componentes de estaciones nucleares, esterilización de artículos médicos, entrecruzamiento controlado de polímeros, polimerización tipo injerto, etc. [27,31]

4.3.8 Degradación ultrasónica.

La exposición prolongada de una solución macromolecular a la radiación ultrasónica produce una reducción de la viscosidad de la disolución. Ello es debido a la inducción por parte de la radiación de un proceso degradativo en el polímero. Esta degradación se observa tanto a vacío como al aire, incluso en una atmósfera con presión superior a la normal. Estos procesos degradativos, se producen tanto en presencia como en ausencia de cavitación (formación de espacios vacíos dentro de un líquido). La onda de ultrasonido forma torbellinos en la masa del fluido, que en ciertos puntos, hacen que la presión estática sea inferior a la tensión de vapor y se forman burbujas de éste. Se ha aducido que la degradación del polímero se produce como resultado del aumento de fuerzas de fricción entre las pequeñas y muy movibles moléculas del disolvente y las más grandes y menos móviles, moléculas del polímero. En este tipo de degradación algunos factores que la afectan son: frecuencia de la onda, disolvente, temperatura, naturaleza de la fase gaseosa y su presión de vapor, la presión externa, intensidad de la radiación, grado de polimerización y concentración del polímero. [27,36]

4.3.9 Desgaste atmosférico.

Todos los polímeros sujetos a exposiciones prolongadas a la atmósfera se degradan de diferente manera, dependiendo de su composición. El desgaste atmosférico implica la acción individual o una combinación de varios factores ambientales tales como: calor, luz, radiación ionizante, oxígeno, ozono, humedad, lluvia, viento, polvo, bacterias y contaminantes químicos. Las extrusiones múltiples o el reciclado de desperdicios baja la estabilidad del polímero aumentando la degradación debida al desgaste atmosférico.

El desgaste atmosférico causa una superficie frágil en muchos polímeros, los cuales se fracturan fácilmente causando una ruptura en el material entero. [28]

4.4 Manifestaciones. [26]

El efecto de la degradación en polímeros puede resumirse en los siguientes puntos:

(a) Cambio en la estructura química. La degradación oxidativa conduce generalmente a un desgaste produciendo dobles enlaces conjugados, grupos carbonilo e hidroxilo, los cuales

pueden detectarse por I.R.

(b) Cambio en la superficie. Muchas degradaciones tienen lugar en la superficie del material, donde los efectos de la degradación son máximos debido a la mayor exposición y contacto con el oxígeno, mayor concentración de éste y una temperatura más alta. Al mismo tiempo que la degradación es máxima en la superficie, está disminuyendo hacia el centro de la muestra formándose una capa frágil debido al desgaste. Con la ayuda de un microscopio o a veces a simple vista es posible detectar deterioros como grietas, decoloración o cambio en el brillo del material.

(c) Pérdida en propiedades mecánicas del polímero.

(d) Consistencia frágil y quebradiza.

(e) Reducción en el peso molecular. Se efectúa debido a fracturas de la cadena o incremento debido a entrecruzamiento de enlaces.

(f) Generación de radicales libres.

(g) Toxicidad de los productos formados debido a la degradación térmica, pirólisis o combustión de los polímeros.

(h) Pérdida de aditivos y plastificantes.

(i) Deterioro de transparencia.

4.5 Efecto dañino.

4.5.1 Fuego y toxicidad.

Bajo condiciones de fuego los plásticos son sujetos a calor extremo y llamas, sufriendo oxidación o ruptura de cadenas no oxidantes, acorde a las condiciones prevalecientes.

El fuego causa la descomposición de los polímeros originando formación de humo, generación de gases tóxicos y corrosión durante la combustión. Los productos de combustión de los polímeros son usualmente CO, el cual es tóxico y fatal y CO₂, el cual es asfixiante. Aparte de estos productos se involucran otros más tóxicos que el CO tales como aldehídos, ácido orgánicos, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, HCN y halógenos elementales. Por ejemplo el PVC da HCl, los polímeros clorados originan fosgeno, el poliacrilonitrilo y los poliuretanos generan HCN, los fluoropolímeros producen F₂ y HF, el

polisulfuro de fenileno da SO_2 y H_2S como dos de los producto de degradación, los cuales pueden ser dañinos y fatales para el ser humano. Dependiendo de los elementos presentes se pueden liberar ácidos tales como: HCl , HF , H_2SO_4 , HNO_3 etc. los cuales pueden corroer los metales, concreto en casas y construcciones.

Aparte de su peligrosidad tóxica hay la formación de humos los cuales oscurecen la visibilidad, dificultando e incluso anulando las operaciones de rescate y batalla contra el fuego.

4.5.2 Migración de aditivos.

Los plásticos contienen una cantidad sustancial de aditivos. Por ejemplo, las botellas de PVC y PETP usadas como contenedores de refresco o botellas de aceite para cocina contienen de 3 a 6 % en peso de aditivos. La pérdida de estos aditivos por migración o por extracción puede causar problemas en el producto. Primero, una reducción en el nivel de aditivos hace al producto más vulnerable a la degradación pudiendo eventualmente acortar su vida. Segundo, en ciertas aplicaciones delicadas tales como botellas para el almacenamiento de sangre y empaques de alimentos, la migración de aditivos puede plantear una amenaza al uso final del producto, debido a la contaminación y toxicidad que puede causar. Incluso cuando no hay migración, los aditivos inicialmente presentes en la superficie pueden ser la fuente de la contaminación. Sin embargo la migración toma lugar usualmente y es acelerada por incompatibilidad entre los polímeros y aditivos o por la volatilidad del aditivo, mezclando heterogéneo, etc. Aparte de los aditivos, los productos de degradación y los polímeros remanetes, oligómeros, monómeros residuales, plastificantes, etc., pueden migrar y contaminar los alimentos, suministros médicos o cualquier sustancia contenida. En ciudades avanzadas, el control legislativo tiende a ser excesivo en aplicaciones de envases plásticos para los alimentos. [28]

BIODEGRADACION

5. BIODEGRADACION

La mayoría de los polímeros que se encuentran en la naturaleza son biodegradables en su estado nativo. La celulosa y el hule natural pueden ser digeridos por una variedad de organismos, en cambio los materiales modificados, como la celulosa acetilada o el hule entrelazado con azufre, son completamente inertes. Los polímeros sintéticos son resistentes a un ataque, cuando exceden determinado peso molecular. Algunos polímeros con heterocadenas incluyendo a los poliésteres y poliuretanos pueden degradarse en presencia de algún microorganismo. Durante muchos años las industrias de los polímeros enfatizaron el desarrollo de materiales bioresistentes, por ejemplo el tratamiento de la celulosa para prevenir el deterioro del algodón y el lino en climas tropicales. A principios de 1970 la preocupación del público en problemas de basura como parte del problema total de la eliminación de residuos sólidos, llevó al desarrollo de plásticos biodegradables. Sin embargo, el costo y otros factores al poner en el mercado recipientes que son biodegradables han sobrepasado las ventajas estéticas entre otras ventajas que pudieran tener.

5.1 Degradación biológica.

El ataque biológico a los sistemas poliméricos incluye alteraciones por microorganismos y especies más grandes como los insectos y animales los cuales pueden atacar química o mecánicamente.

5.1.1 Vía química, [37].

La forma química de la biodegradación es un evento el cual toma lugar por medio de la acción de enzimas y/o descomposición química asociada con organismos vivos (bacterias, hongos, etc.) o sus productos de secreción. La deterioración microbiológica puede ser realizada por enzimas que funcionan fuera de la célula y por enzimas que son retenidas y utilizadas por la célula que la produce o por productos secretados bioquímica o químicamente de las enzimas.

La biodegradación genera productos inofensivos tales como CO_2 , H_2O , ácidos carboxílicos y otros productos los cuales permanecen sin caracterizar.

Durante el proceso evolucionatorio algunas especies vivas altamente organizadas se formaron empezando a adaptarse a la descomposición de ciertos polímeros naturales, por ejemplo las proteínas en donde el proceso de descomposición empleado es muy específico. Algunos microorganismos, por ejemplo bacterias y hongos, son completamente específicos con respecto a la degradación del sustrato, muchos sin embargo son capaces de adaptarse a él. Aunque existe un gran número de microorganismos los cuales pueden producir una variedad de enzimas, los microorganismos usualmente especializados en el ataque del sustrato simple solamente producen una o varias enzimas.

La estructura química del sustrato es críticamente importante para que exista algún ataque enzimático y la creación de nuevas enzimas, por ejemplo, una enzima que pueda degradar polietileno, es imposible por la simple acción de biosíntesis. De este modo una degradación enzimática de una gran cadena lineal de una olefina depende de la descomposición enzimática del enlace C – C, y ello es imposible debido a que tal endoenzima(enzima que es retenida y utilizada por la célula que la produce) no se da en la naturaleza.

La capacidad de los microorganismos a adaptarse a nuevos sustratos, es de gran importancia en el problema de la biodegradabilidad de polímeros sintéticos. Actualmente se reconoce que un gran número de microorganismos son capaces de atacar a los polímeros sintéticos.

La posibilidad de un ataque degradativo por microorganismos vivos sobre los polímeros no presenta una relación directa a su origen y esto se observa en los biopolímeros donde no todos son biodegradables. Las macromoléculas complejas tales como la lignina son extremadamente inertes, mientras que polímeros sintéticos con cadenas hidrolizables, tales como poliésteres alifáticos son accesibles a la acción biodegradativa de la estearasa(una enzima que acelera la hidrólisis o síntesis de ésteres) no obstante la usual especificidad de estas enzimas particulares.

5.1.2 Vía mecánica.

El modo mecánico de biodegradación de los polímeros pertenece al ataque de ciertos mamíferos (por ejemplo roedores) e insectos. Con respecto a los materiales compuestos de

polímeros naturales, por ejemplo lana y madera, el ataque por animales es un problema serio debido a que en un gran número de casos la razón para atacar al polímero es la necesidad de alimentarse por parte del animal. Los polímeros sintéticos, por ejemplo polietileno o poliestireno, no son atacados por razones de alimentación. El ataque de los animales a través de morder o mascar artículos hechos de polímeros sintéticos es debido a que las propiedades físicas del material polimérico son compatibles con la necesidad natural del mismo. Un ejemplo típico es la necesidad de los roedores de morder, el cual causa serios problemas. [37,38]

5.2 Enzimas.

Las enzimas son catalizadores biológicos con la misma acción de un catalizador químico. Las enzimas son consideradas entre los más potentes catalizadores conocidos, por ejemplo con la presencia de las enzimas puede ocurrir un aumento en la velocidad de reacción de un rango de 10^8 a 10^{20} . Todas las enzimas son proteínas; una cadena polipeptídica con una compleja estructura tridimensional y diferente peso molecular en un rango de 1,000 a 1,000,000. Estas poseen grupos hidrofílicos (COOH , OH , NH_2) y son comúnmente solubles en sistemas acuosos. La precipitación es usualmente causada por una alta concentración de sales univalentes y baja concentración de iones metálicos multivalentes. La actividad de las enzimas está relacionada a la estructura conformacional, siendo su acción regulada, es decir pueden cambiar de un período de baja actividad a un período de alta actividad a través de la influencia de factores tales como: cambios de pH, temperatura, u osmolaridad. Estos factores pueden ocasionar cambios en la estructura conformacional provocando una inactividad enzimática.

La estructura tridimensional de las enzimas con dobleces y hoyos crea ciertas regiones en la superficie con una estructura primaria característica, la cual forma un sitio activo donde la interacción entre enzimas y sustratos da lugar primero a la reacción química, eventualmente dando un producto particular. Algunas enzimas contienen regiones con absoluta especificidad para un sustrato dado mientras que otras pueden reconocer una serie de ellos.

Para que se presente una actividad óptima ciertas enzimas pueden asociarse con cofactores los cuales pueden ser de origen inorgánico u orgánico. Las moléculas inorgánicas son iones metálicos, por ejemplo potasio, magnesio, calcio o zinc. Los cofactores orgánicos son también llamados coenzimas, los cuales funcionan como donador o aceptor de un grupo específico y pueden variar en estructura, algunos son derivados de diferentes B-vitaminas(tiamina, biotín, etc.), mientras que otros tales como nicotinamida dinucleotido de adenina (NAD+), trifosfato de adenosina (ATP), etc. son compuestos importantes en ciclos metabólicos. Aquellas enzimas con más cofactores son llamadas holoenzimas mientras que las enzimas carentes de cofactores son denominadas apoenzimas.

Frecuentemente, las enzimas se designan por su modo de acción. Las hidrolasas, por ejemplo son enzimas que catalizan la hidrólisis de ésteres, éteres o enlaces almidón (péptido). Las enzimas proteolíticas (proteínas hidrolizantes) son llamadas proteasas y las enzimas que hidrolizan polisacaridos (carbohidratos), se llaman carbohidrasas. En la tabla 5.1 se muestran algunas enzimas que actúan sobre el sustrato polimérico, la tabla 5.2 ilustra algunas enzimas y el tipo de reacción involucrada. [37,38]

5.2.1 Actividad

Todas las enzimas son ajustadas a un ambiente específico en el cual su actividad y estructura tridimensional son óptimas para un propósito. Para las enzimas humanas o enzimas aisladas de células humanas su ambiente es una solución acuosa con un pH de 6 a 8, una concentración 0.15 Molar y una temperatura de 35 a 40 °C. Un pequeño cambio en algún parámetro puede volver la enzima totalmente inactiva y algunas veces destruirla irreversiblemente. Otros solventes aparte del agua, especialmente solventes orgánicos, son letales para muchas enzimas pero, en cambio, hay enzimas activas en ambientes completamente extremos, por ejemplo en aguas termales de manantiales o sales del desierto. [37]

5.2.2 Mecanismos enzimáticos.

Diferentes enzimas tienen acciones diferentes, algunas enzimas cambian el sustrato por

TABLA 5.1 Enzimas capaces de romper cadenas principales en polímeros

| | Enzima | Polímero | Presencia |
|---------------|---------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|
| Carbohidrasas | amilasa | amilosa | bacteria, malta |
| | fosforilasa | amilosa, amilopectina | bacteria., levadura |
| | celulasa | celulosa | bacteria, hongos |
| | lisosima | polisacaridos en las paredes de la célula | secreciones corporales, clara de huevo |
| Proteasas | pepsina | proteínas | mucosa gástrica |
| | carboxipeptidasa | proteínas | bacteria, páncreas |
| Esterasas | ribonucleasas | ácido ribonucleico | bacteria, plantas |
| | desoxiribonucleasas | ácido desoxiribonucleico | bacteria, páncreas |

TABLA 5.2 Reacciones catalizadas y enlaces reactivos de diferentes tipo de enzimas

| Tipo de enzima | Reacción catalizada | Enlaces reactivos |
|----------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Oxidoreductasa | Reacciones redox | >C=O , >C-NH_2 |
| Transferasa | Transferencia de grupos funcionales | Grupos acetilo |
| Hidrolasa | Hidrólisis | Esteres, péptidos |
| Liasa | Adición de dobles enlaces | -HC=CH- , >C=O |
| Ligasa | Formación de nuevos enlaces usando ATP | -C-O- -C-S- -C-N- |

medio de mecanismos vía radicales libres mientras que otras siguen rutas químicas alternativas. Los ejemplos típicos son la oxidación e hidrólisis biológicas. [37]

5.3 Biodegradabilidad de plásticos comerciales.

Potts investigó la biodegradabilidad de un gran número de plásticos comerciales con énfasis en aquellos usados en aplicaciones de envasado mediante la prueba ASTM G 21-90 encontró que aproximadamente todos son resistentes al ataque de microorganismos como lo muestra la tabla 5.3.

La prueba ASTM G 21-90 determina la resistencia de los materiales poliméricos sintéticos a los hongos.

El procedimiento descrito por la prueba implica el uso de 5 clases de hongos, las condiciones de trabajo (una temperatura entre 28 °C y 30 °C con un contenido de humedad relativa del 85% por un periodo mínimo de 21 días), el análisis y la clasificación por un crecimiento visual. Si la prueba es para efectos visuales se siguen los siguiente criterios.

| Crecimiento observado en las muestras | Clasificación |
|---------------------------------------|---------------|
| Ninguno | 0 |
| Trazas (menos del 10%) | 1 |
| Ligero (10 al 30 %) | 2 |
| Mediano (30 a 60 %) | 3 |
| Alto (60% o completamente cubierta) | 4 |

Algunas muestras presentan una gran resistencia a un ataque vía microorganismos, teniendo un crecimiento nulo después que la muestra fue extraída usando un solvente. Esta conducta indica que la muestra original tiene un aditivo biodegradable y la molécula del polímero no es atacada. Un gran número de plásticos basados en polietileno, poliestireno y policloruro de vinilo no muestran susceptibilidad a un ataque de los hongos, en cambio el poliuretano, el cual fue preparado en poliéster diol, muestra un crecimiento alto clasificándolo según la prueba con el número de 4. [39,85]

TABLA 5.3 Biodegradabilidad de algunos plásticos comerciales

| Producto | Clasificación de crecimiento ASTM G 21-90 |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Polipropileno | 1 |
| Poliestireno | 1 |
| Tereftalato de polietileno | 1 |
| Policloruro de vinilo | 1 |
| Poliuretano | 4 |
| Poliformaldehido | 0 |
| Polietileno | 2 |
| Muestra de polietileno extraída con tolueno | 1 |
| Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno, (ABS) | 0 |
| Mezclas ABS-Policarbonato | 0 |
| Copolímeros Estireno-Acrilonitrilo | 0 |
| Copolímeros en bloque Estireno-Butadieno | 1 |
| Polimetacrilato de metilo | 0 |
| Poliisobutileno | 0 |
| Acetato de celulosa | 0 |
| Acetato de polivinilo | 1 |
| Nylon 6, Nylon 66 | 0 |

5.4 Requisitos para la biodegradación.

5.4.1 Presencia de microorganismos.

Los microorganismos juegan un rol indispensable para la descomposición de material orgánico de toda clase incluyendo polímeros sintéticos y biopolímeros, además son extremadamente versátiles y adaptables en su acción: producen una gran variedad de enzimas promoviendo la degradación. Continuamente aparecen nuevas clases de organismos como resultado de mutaciones y procesos de selección natural. Existe un gran grupo de microorganismos tales como hongos, bacterias y actinomicetos, los cuales están distribuidos alrededor de la tierra. Bajo condiciones apropiadas el crecimiento de microorganismos puede ocurrir simultáneamente con la descomposición de algún material que ha sido desechado. Durante la descomposición del material orgánico, por ejemplo, en el composteo, los microorganismos son también operativos.

Los microorganismos tales como hongos y bacterias normalmente requieren condiciones adecuadas para que se lleve a cabo un crecimiento en algún medio dado.

Hongos. Comúnmente requieren O_2 y pH de 4.5 a 5 para poder proliferar. Crecen en un intervalo extenso de temperatura arriba de $45\text{ }^\circ\text{C}$. La velocidad de crecimiento óptima ocurre en muchos casos a temperaturas entre 30 y $37\text{ }^\circ\text{C}$.

Actinomicetos. Por lo general crecen aeróbicamente en un rango de pH de 5 a 7. Son usualmente mesofílicos con respecto a la temperatura, es decir pueden crecer en un extenso rango de temperaturas.

Bacterias. Son aeróbicas o anaeróbicas y crecen en un intervalo de pH entre 5 y 7. También son mesofílicas con respecto a la temperatura.

Algunos microorganismos son termofílicos, es decir proliferan a temperaturas altas (40 a $70\text{ }^\circ\text{C}$) con una velocidad óptima de crecimiento entre 50 y $55\text{ }^\circ\text{C}$ o más alta, por ejemplo 50 - $70\text{ }^\circ\text{C}$. Las temperaturas apreciablemente más altas que la temperatura ambiental frecuentemente prevalecen en masas de composteo. Los microorganismos termofílicos tienen importancia en la descomposición de materiales plásticos en composteo de residuos sólidos. La tabla 5.4 contiene una lista de microorganismos que proliferan a temperaturas por encima de $60\text{ }^\circ\text{C}$. [38,40]

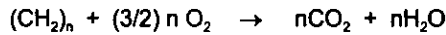
TABLA 5.4 Microorganismos termofilicos existentes en el suelo capaces de proliferar a temperaturas arriba de 60 °C.

| Microorganismo | Especies | Temperatura óptima de crecimiento (°C) |
|------------------------------|-------------------|-----------------------------------------|
| Bacillus | calidolactis | 60-65 |
| | pepo | 60 |
| | therminalis | 60-65 |
| | thermodiastaticus | 65 |
| Actimoyces (Streptomyces) | nondiastatius | 65 |
| | spinossporus | 60-65 |
| | thermodiastatius | 65 |
| | thermophilus | 60 |
| Hongos | | |
| Thermoascus | aurantiacus | 60 |
| Thermoidium | sulfureum | 60 |

5.4.2 Nutrientes minerales.

Cuando los compuestos químicos contienen carbono e hidrógeno, biológico y sintético, son atacados por microorganismos siendo usados como alimento para dos propósitos:

(a) Como combustible para proveer energía vía un proceso metabólico, el cual puede describirse por la ecuación:



(b) Como una fuente de carbono e hidrógeno para proteínas y otros biopolímeros los cuales forman parte del microorganismo o sus descendientes.

Cuando los microorganismos utilizan un polímero como una fuente de carbono, éste normalmente les sirve como nutriente, con las enzimas generadas por el organismo actuando como catalizadores. La conversión de los nutrientes corresponde a la descomposición del material polimérico. Otros elementos esenciales, incluyendo nitrógeno, fósforo, azufre y trazas de metales difícilmente están presentes en forma asimilable en el polímero. [29,40,41]

5.5 Factores.

5.5.1 Grupos funcionales presentes.

Los polímeros sintéticos que tienen una tendencia a la biodegradabilidad son aquellos que tienen grupos hidrolizables en la cadena principal incluyendo los que tienen enlaces éster alifáticos, además de los enlaces éter, uretanos y amidas que también presentan una gran sensibilidad propicia para microorganismos. Se ha encontrado que la mayor susceptibilidad al ataque son los enlaces éster, seguidos por los enlaces éter, amida y uretanos .

Muchos polímeros naturales tales como proteínas, polisacáridos y ácidos nucleicos presentan grupos hidrolizables, en cambio los materiales basados en terpenos, tales como hules naturales, son inertes a un ataque microbial.

La incorporación de grupos ramificados o la sustitución de los grupos ramificados por otro grupo en el polímero usualmente causa una inactividad, por ejemplo los polímeros que

tienen insertados enlaces de éster alifático en una posición colgante sobre la cadena principal, como el poliacetato de vinilo no son asimilados por los microorganismos. Esto limita la modificación de polímeros naturales biodegradables, por ejemplo la acetilación de la celulosa ó la vulcanización de hule natural hace a estos polímeros bastante estables contra el ataque microbial. Los polímeros con una gran cantidad de entrecruzamientos son poco susceptibles a una ataque microbial.

Con objeto de observar el comportamiento de algunos poliésteres específicos se han realizado estudios variando la estructura y el peso molecular de los mismos. Esto se midió a través de la viscosidad reducida, la cual es proporcional al peso molecular. La clasificación en su crecimiento se evaluó mediante la misma prueba ASTM G 21-90 descrita anteriormente, los resultados se resumen en la tabla 5.5.

La muestra 1, un poliéster de caprolactama con un peso molecular cercano a 40,000 y no ramificado; es más fácilmente utilizado por hongos y bacterias. La muestra 2, un poliéster ramificado derivado de la lactona del ácido piválico, de mucho más bajo peso molecular, no fue totalmente biodegradada. El polisuccinato de tetrametileno (muestras 4 y 5) mostró una marcada dependencia de la biodegradabilidad con respecto al peso molecular. Las estructuras aromáticas se ejemplifican con las muestras 10, 11 y 12 representando los poliésteres inasimilables. [38,39,42,43]

5.5.2 Condiciones ambientales.

Unas condiciones ambientales apropiadas de crecimiento son importantes para la proliferación de microorganismos, resultando eventualmente en la conversión total de nutrientes. Debido a la falta de condiciones apropiadas de crecimiento, los microorganismos no pueden estar presentes por ejemplo en las tumbas de los faraones en Egipto donde la humedad es casi nula.

Las condiciones ambientales influyen en la velocidad de biodegradación. Para un funcionamiento efectivo, el ambiente puede proporcionar tanto la temperatura como el nivel de humedad, oxígeno(excepto para bacterias anaeróbicas) y nutrientes adecuados. [38,40,41]

TABLA 5.5 Biodegradabilidad de poliésteres

| Número de muestra | Caracterización | Viscosidad reducida | Clasificación ASTM G 21-90 |
|-------------------|--------------------------------------|---------------------|----------------------------|
| 1 | Caprolactama poliéster | 0.7 | 4 |
| 2 | Pivalactona poliéster | 0.1 | 0 |
| 3 | Polietileno succinato | 0.24 | 4 |
| 4 | Politetrametileno succinato | 0.59 | 1 |
| 5 | Politetrametileno succinato | 0.08 | 4 |
| 6 | Polihexametileno succinato | 0.91 | 4 |
| 7 | Polihexametileno fumarato | 0.25 | 2 |
| 8 | Polihexametileno fumarato | 0.78 | 2 |
| 9 | Polietileno adipato | 0.13 | 4 |
| 10 | Polietilentereftalato | Alta | 0 |
| 11 | Policiclohexanodimetanol tereftalato | Alta | 0 |
| 12 | Polibisfenol A carbonato | Alta | 0 |

5.5.3 Propiedades físicas.

La biodegradación de los plásticos es influenciada por la repelencia al agua, impermeabilidad y carencia de porosidad natural. Con tales materiales la degradación puede iniciarse en la superficie y por lo tanto el estado de subdivisión de un material plástico es un factor importante.

El proceso de biodegradación se inhibe por una gran variedad de agentes, presumiblemente debido a la interacción entre éstos con las enzimas microbianas. Los aditivos, impurezas y algún producto intermedio de la biodegradación, pueden retardar o prevenir la biodegradación. [41]

5.5.4 Morfología del polímero.

La morfología, es decir, la forma y distribución de los elementos en una estructura, y la flexibilidad del polímero son factores importantes para la biodegradación. La naturaleza cristalina de materiales tales como el polietileno tiende a reducir la accesibilidad, limitando la degradación a las regiones amorfas del polímero, de hecho una estructura cristalina inhibe la biodegradación.

Las cadenas de los polímeros pueden ser flexibles al ataque en el sitio activo de la enzima. Se ha demostrado que la flexibilidad de los poliésteres alifáticos los hace realmente degradables mientras que los aromáticos más rígidos, tal como el polietilentereftalato son inertes (la unidad repetitiva $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-$ en el polímero muestra un carácter aromático). Los enlaces entrelazados limitan el movimiento de las cadenas del polímero y en consecuencia un ataque a los enlaces hidrolizables. [28,43]

5.5.5 Influencia de la hidrofobicidad.

La hidrofobicidad es frecuentemente registrada como el mayor obstáculo al ataque microbial sobre los polímeros. La adición de surfactantes en estudios de degradación en polietileno muestra un considerable incremento en la velocidad de biodegradación comparada con muestras sin surfactantes.

En base a la observación que los polímeros naturales en sistemas biológicos son hidrolizados previa oxidación, se supone que la presencia de enlaces hidrolizable es importante para la biodegradación. No solamente el carácter hidrófilico (sustancia que absorbe el agua), sino también el carácter hidrofóbico (sustancia que no absorbe agua) de los polímeros tiene influencia en la biodegradabilidad. Se ha demostrado que un polímero con ambos segmentos hidrófilico e hidrofóbico se degrada más eficientemente que un polímero conteniendo solamente una estructura.

En estudios con polietileno se ha observado que éste absorbe una cantidad apreciable de agua debido a la presencia de una alta concentración de ácidos carboxílicos en la matriz (productos de un mecanismo de degradación de la cadena del polietileno, previa oxidación de la misma), y si estos grupos ácidos se titulan con una solución básica, el producto fragmentado pasa a dispersarse en el agua. Este es un ejemplo de cambio en un material de hidrofóbico a hidrófilico que permite a los microorganismos entrar a la estructura del polímero ocasionando su degradación, en todo caso un material más hidrofóbico se degrada más rápido. Se ha informado que el *Bacillus cereus* con una superficie hidrofóbica se adhiere más fácilmente a superficies hidrofóbicas tales como las del silicon, politetrafluoruro de etileno y polietileno de baja densidad. [28,38,43,44]

5.5.6 Efecto del área superficial.

El sustrato, es decir, los materiales poliméricos pueden ser atacados siempre que tengan una alta relación de superficie a volumen. La superficie específica, la cual es baja en muchos plásticos, se puede incrementar con la trituración, aumentando la superficie específica y ocasionando una aceleración de la velocidad de crecimiento microbioal. [38,40]

5.5.7 Ramificación y peso molecular.

La biodegradación es fuertemente influenciada por la longitud de la cadena y presencia de ramificaciones. Esto se debe a la acción específica de la enzima con respecto a la configuración y estructura química. En la descomposición enzimática de polisacaridos, ciertas enzimas son incapaces de atacar unidades terminales repetidas con ramificaciones y otras solamente atacan las cadenas del polisacarido en la base de la unidad terminal. En el

caso de los polímeros sintéticos, éstos son más atacados en las partes terminales de la cadena. Debido a la preferencia terminal de muchos polímeros sintéticos, las velocidades de degradación son bastantes bajas, esto se debe a que las cadenas finales están a menudo completamente ocultas en la matriz polimérica y no decaen o decaen muy lentamente, siendo poco accesibles al ataque enzimático. Se ha propuesto que cinéticamente, la digestión enzimática de grandes cadenas de polímeros es un proceso de un paso (no hay reacción en la cadena) consistiendo de muchas reacciones consecutivas elementales. En cada reacción elemental se separan una o dos unidades base, en consecuencia, el peso molecular y las propiedades físicas correlacionadas de una muestra decaen muy lentamente solamente con la reacción enzimática. Pero si la cadena del polímero es atacada arbitrariamente, es decir, si la enzima involucra funciones a los modos de acción "endo"(intracelular) y no a la "exo" (extracelular), se presenta un decaimiento acelerado.

Los polímeros resistentes a la biodegradación pueden cambiar a susceptibles al reducir el tamaño de la cadena ya sea por fotodegradación u otro proceso degradativo y si la distribución y tamaño de las cadenas es lineal y cortas son más susceptibles a un ataque microbial

En 1971, Potts, observó que en general un peso molecular bajo en las parafinas normales ocasiona que sean fácilmente utilizadas por microorganismos, mientras que sus isómeros ramificados no. La biodegradabilidad de algunas muestras de hidrocarburos lineales con un peso molecular entre 170 y 620 se muestran en la tabla 5.6. Hasta un peso molecular de 451 (C_{32}) se obtuvo una clasificación de crecimiento de 4, aplicando la prueba ASTM G 21-90. Arriba de este punto se observó una clasificación de 0.

La biodegradabilidad de algunos plásticos ramificados se muestra en la tabla 5.7. Todas estas muestras tienen un peso molecular menor de 450 y dan una clasificación de crecimiento de 0 mientras que sus análogos lineales dan una clasificación de 4.

En la tabla 5.8 se ilustra el efecto en la biodegradabilidad para varios pesos moleculares sobre el polietileno de baja y alta densidad. Los resultados tuvieron ciertas anomalías, debido principalmente a que las muestras usadas eran moléculas con diferentes morfología y estructura geométrica.

Las muestras de polietileno (PE) fueron pirolizadas a una temperatura entre 400 y 535 °C y

TABLA 5.6 Biodegradabilidad de hidrocarburos con cadenas lineales

| Compuesto | Formula | Peso molecular | Clasificación ASTM G 21-90 |
|-------------------|----------------|----------------|-------------------------------|
| Dodecano | $C_{12}H_{26}$ | 170 | 4 |
| Hexadecano | $C_{16}H_{34}$ | 226 | 4 |
| Octadecano | $C_{18}H_{38}$ | 255 | 4 |
| Docosano | $C_{22}H_{46}$ | 311 | 4 |
| Tetracosano | $C_{24}H_{50}$ | 339 | 4 |
| Octacosano | $C_{28}H_{58}$ | 395 | 4 |
| Dotriacontano | $C_{32}H_{66}$ | 451 | 4 |
| Hexatriacontano | $C_{36}H_{74}$ | 507 | 0 |
| Tetracontano | $C_{40}H_{82}$ | 563 | 0 |
| Tetratetracontano | $C_{44}H_{90}$ | 620 | 0 |

TABLA 5.7 Efecto de la ramificación en hidrocarburos sobre la biodegradabilidad

| Compuesto | Formula | Peso molecular | Clasificación ASTM G 21-90 |
|--------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------|
| 2,6,11 trimetildodecano | $C_{15}H_{32}$ | 212 | 0 |
| 2,6,11,15 tetrametilhexadecano | $C_{20}H_{42}$ | 283 | 0 |
| Escualano | $C_{30}H_{62}$ | 423 | 0 |

examinadas con respecto a su biodegradabilidad con los resultados mostrados en la tabla 5.9. El polietileno de alta densidad, exhibe biodegradabilidad cuando el pirolizado da un peso molecular de 3,200 o menos. La tabla 5.10 corresponde al polietileno de baja densidad (PEBD) pirolizado mostrando, una biodegradabilidad para un peso molecular de 2,100. En ambos casos el ataque es más probable en aquellas moléculas con un peso molecular menor de 500 presentes en la distribución de pesos moleculares.

Las muestras preparadas de poliestireno variando su peso molecular desde 600 a cerca de 200,000 no presentan indicios de un ataque microbioal en base a la prueba realizada. Los datos se muestran en la tabla 5.11. El poliestireno fue pirolizado hasta un peso molecular de 4000 y la susceptibilidad de las muestras al ataque de microorganismos no se incrementó (tabla 5.10). En términos de longitud de cadena, un peso molecular de 4000 de poliestireno es comparable a un peso molecular de 1000 de polietileno.

En general cuando la longitud del polímero excede 24 átomos de carbono, ocurre una degradación muy lenta en plásticos tales como: parafinas y polietilenglicol lineales. Los plásticos basados en alcanos con peso molecular mayor a 500 (mayor de 30 átomos de carbono) pueden ser degradados a moléculas más pequeñas por medios fotoquímicos, químicos u otros medios biológicos antes de la biodegradación. Para propósitos comparativos el polietileno con un peso molecular promedio de 150,000 contiene cerca de 11,000 átomos de carbono. El decremento de las moléculas de este tamaño a dimensiones aceptables biológicamente, requiere destrucciones extensivas de la matriz de polietileno. Esta destrucción puede ir acompañada, de mezclas de polietileno y polímeros naturales biodegradables por la acción de macroorganismos tales como ciempiés, grillos, babosas, caracoles, cucarachas, etc. [38-40]

5.6 Aditivos.

A los polímeros sintéticos se les agregan varios compuestos orgánicos para diversos propósitos tales como: inhibidores de la oxidación, plastificantes (compuesto agregado con el fin de reducir la temperatura de transición vítrea, con lo que se disminuye su rigidez y se facilita el moldeo), lubricantes, colorantes, estabilizadores U. V., agentes antiestáticos y algunos otros. Algunos de estos compuestos son biodegradables y otros son inertes.

TABLA 5.8 Efecto del peso molecular en la biodegradabilidad de polietileno

| Número de la muestra | Tipo de producto | Peso molecular | Clasificación ASTM G 21-90 |
|----------------------|------------------|----------------|----------------------------|
| 1 | PEAD | 10,970 | 2 |
| 2 | PEAD | 13,800 | 2 |
| 3 | PEAD | 31,600 | 0 |
| 4 | PEAD | 52,500 | 0 |
| 5 | PEAD | 97,300 | 1 |
| 6 | PEBD | 1,350 | 1 |
| 7 | PEBD | 2,600 | 3 |
| 8 | PEBD | 12,000 | 2 |
| 9 | PEBD | 21,000 | 1 |
| 10 | PEBD | 28,000 | 0 |

TABLA 5.9 Biodegradabilidad de polietileno de alta densidad pirolizado

| Temperatura de pirólisis, °C | Peso molecular promedio | Clasificación ASTM G 21-90 |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Control | 123,000 | 0 |
| 400 | 16,000 | 1 |
| 450 | 8,000 | 1 |
| 500 | 3,200 | 3 |
| 535 | 1,000 | 3 |

TABLA 5.10 Biodegradabilidad de polietileno de baja densidad pirolizado

| Temperatura de pirólisis, °C | Peso molecular promedio | Clasificación ASTM G 21-90 |
|------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| Control | 56,000 | 0 |
| 400 | 19,000 | 1 |
| 450 | 12,000 | 1 |
| 500 | 2,100 | 2 |
| 535 | 1,000 | 3 |

TABLA 5.11 Biodegradabilidad del poliestireno sintético

| Peso molecular promedio | Clasificación ASTM G 21-90 |
|-------------------------|-------------------------------|
| 214,000 | 0 |
| 62,000 | 0 |
| 44,000 | 0 |
| 19,000 | 0 |
| 14,000 | 0 |
| 5,900 | 0 |
| 2,100 | 0 |
| 600 | 0 |

TABLA 5.12 Biodegradabilidad de poliestireno pirolizado

| Temperatura de pirólisis, °C | Peso molecular promedio | Clasificación ASTM G 21-90 |
|------------------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Control | 220,000 | 1 |
| 400 | 93,000 | 1 |
| 450 | 68,000 | 0 |
| 500 | 26,000 | 0 |
| 535 | 4,000 | 0 |

El crecimiento microbial detectado en muestras de plásticos comerciales que contienen aditivos, es frecuente debido a la interacción inicial de microorganismos con plastificantes, estabilizadores, etc., antes que con la macromolécula.

En las pruebas de biodegradabilidad es necesario que el efecto de los aditivos sea reconocido y entendido. En muchas situaciones, la posible ambigüedad puede resolverse eliminando los aditivos a través de la extracción con algún solvente, con objeto de purificar el polímero.

Usando varias especies de hongos se ha demostrado que los ésteres del ácido ftálico son generalmente inertes, los derivados de ácidos tricarbóxicos, tales como el ácido cítrico y acónítico son resistentes, mientras que monoésteres tales como acetatos, butiratos y oleato son muy activos a los hongos. Los aceites que contienen ácidos grasos tales como: linaza, ricino, semilla de algodón y secantes en general son susceptibles. Generalmente los derivados glicólicos conteniendo cadenas alifáticas abajo de 10 átomos de carbono son resistentes a estos microorganismos.

Algunos resultados se muestran en la tabla 5.13. Muchos de los aditivos son fácilmente asimilables por microorganismos. [45]

5.7 Microorganismos, [28,37,44,46].

La degradación causada por microorganismos puede ser de tres tipos diferentes; todas factibles teóricamente, pero ninguna ocurre sola en la naturaleza como un fenómeno simple.

(a) Un efecto biofísico, en el cual el crecimiento de la célula puede causar daños mecánicos.

(b) Un efecto bioquímico, en el cual las sustancias liberadas por los microorganismos pueden actuar sobre el polímero.

(c) Una acción enzimática directa, en la que las enzimas provenientes de los microorganismos atacan a los componentes del producto plástico, conduciendo a una escisión o desdoblamiento por oxidación.

Las consecuencias macroscópicas o mecánicas observables de los efectos pueden ser expresadas en muchas vías, como erosión, abrasión, deterioración, decremento de la

TABLA 5.13 Aditivos comunes usados en plásticos

| Identificación o nombre comercial | Nombre químico o tipo | Clasificación en base a ASTM G 21-90 |
|-----------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| <i>Antioxidantes</i> | | |
| Hidroxitolueno | fenol impedido estericamente. | 0 |
| Santonox R | fenol o tioéter, impedido estericamente. | 0 |
| Dilauril tiodipropionato | éster-tioéter | 4 |
| <i>Agentes antiobstrucción</i> | | |
| Erucamida | C ₂₂ amida primaria insaturada | 4 |
| Oleamida | C ₁₈ amida primaria insaturada | 4 |
| Estearamida | C ₁₈ amida primaria saturada | 4 |
| Behenamida | C ₂₂ amida insaturada | 4 |
| <i>Plastificantes</i> | | |
| Flexol DOP | di(2-etilhexil)ftalato | 0 |
| Flexol TCP | tricresil fosfato | 1 |
| Flexol EPO | aceite de soya epoxidado | 4 |
| <i>Lubricantes</i> | | |
| Mecon blanco | cera microcristalina | 2 |
| Hoechst HTA | cera hidrocarbonada | 2 |
| <i>Estabilizadores para calor</i> | | |
| Vanstay SD | fosfito | 0 |
| <i>Absorbedores UV</i> | | |
| Eastman DOBP | 2-hidroxil-4-dodeciloxi- benzofenona | 0 |

fuerza de tensión, agrietamiento, ruptura, etc.

Hay sistemas poliméricos tales como caprolactama y el polihidroxibutirato (PHB) que son sujetos a ataque enzimático directamente.

En los trabajos realizados por Scott en 1975 se concluyó que el ataque por microorganismos es frecuentemente un proceso secundario, apoyado en las observaciones de que la velocidad en la que el polietileno degradable regresa al ciclo biológico depende de la velocidad del proceso de oxidación, el cual reduce el peso molecular a un valor requerido para que la biodegradación ocurra. Aun en ausencia de algún ataque biodegradativo, los ácidos carboxílicos producidos pueden terminar oxidándose a CO_2 y H_2O .

El paso inicial en la oxidación puede compararse con el paso inicial en la degradación de la lignina, con el de los productos naturales inertes tales como hule y el que se lleva a cabo en los basureros.

En los materiales basados en polímeros la oxidación no es uniforme en contacto con la luz. Algunos trabajos sobre polietileno de baja densidad (PEAD), muestran que la oxidación ocurre en la superficie del polímero, formándose productos asimilables de bajo peso molecular. Estos factores cuentan para la cinética observada en la preoxidación de polímeros. En el caso de la exposición ambiental, la oxidación y bioerosión ocurren ambas interactuando tal que su efecto combinado es mayor que la suma de sus efectos individuales.

En el proceso de oxidación, los fragmentos de partículas decrecen en tamaño y la velocidad de autooxidación y biooxidación se incrementa comúnmente, es decir es autoacelerado.

Griffin ha resumido la evidencia para la cadena principal de polímeros sintéticos en el medio ambiente especialmente bajo la influencia de organismos vivos, revisando el impacto microbio y macrobiótico así como la resistencia y biosensibilidad. También analizó la penetración de hongos filamentosos en poliuretano y en mezclas almidón/acetato de vinilo (EVA). La penetración puede deteriorar alguna estructura inorgánica u orgánica por efectos mecánicos a microescala; introducir exudaciones químicamente activas en los alrededores (principalmente ácidos orgánicos); alterar el proceso de oxidación-reducción y por la gran variedad de enzimas (muchas

extracelulares) las cuales son las depuradoras de la naturaleza, conducir a una total mineralización de todos los residuos orgánicos y muchos inorgánicos. El ataque de microbios, especialmente hongos filamentosos, micomycetos y bacterias semejantes a actinomycetos, sobre los polímeros naturales de alto peso molecular con una estructura sólida es una regla, no una excepción, como es ilustrado en el moho esparcido en cuero, textiles, frutas o pieles de animales.

En muchos basureros, especialmente a una profundidad de 1 ó 2 metros de la superficie, o en rellenos sanitarios profundos pueden desarrollarse condiciones anaeróbicas con esto decrece la oxidación inicial de los polímeros. Ciertos microorganismos pueden sin embargo utilizar oxígeno enlazado químicamente de nitratos, sulfatos, carbonatos, aniones fumarato y también probablemente, de iones férricos vía anaeróbica sin oxígeno gaseoso. En ausencia de oxígeno, el hierro, el acero y el magnesio pueden polarizarse en el agua o en el suelo húmedo a través de la presencia de factores como: clima, sol, nutrientes inorgánicos, entre otros. Normalmente el hidrógeno formado por este camino se adhiere a la superficie metálica, como una capa delgada y protege a ésta de la corrosión oxidativa.

Sin embargo, en situaciones donde los aniones sulfato y sulfito anaeróbico reductores de bacterias están presentes en el suelo, como es frecuentemente el caso del hierro, éste puede ser precipitado después de una despolarización catiónica y reducido de sulfato férrico a sulfito e hidróxido ferrosos como productos finales. En un estado más avanzado, el sulfato puede ser reducido a sulfito de hidrógeno. El acceso de oxígeno en un escenario de eventos posterior puede conducir a la conversión del hidróxido ferroso a la forma férrica, el cual puede ser reducido por otra bacteria (también reductora de nitratos). Con el paso del tiempo y la difusión de productos químicos en el microambiente, todas estas conversiones pueden también ocurrir en las cercanías de las estructuras del polietileno y así proveer a la superficie del plástico con algo de oxígeno en un escenario transitorio. Tal oxígeno, si es generado, puede contribuir a un incremento de peróxidos y radicales carbonilo en un polímero inerte y dar alcanos utilizables por microorganismos propiciando una oportunidad de atacar la superficie externa de la estructura del plástico; por ejemplo, las películas de polietileno significativamente oxidadas, cuando son

expuestas a bacterias, muestran la formación de grupos hidroxilo terminales así como cetonas intrínsecas y grupos éster.

En el caso de los biopolímeros pueden ser recalcitrantes a la biodegradación, especialmente con la ausencia de oxígeno, o porque estén presentes moléculas inertes tales como lignina y alcanos superiores (querosenos, ozoquerita).

Los rearrreglos térmicos especialmente reductivos, realizados a productos poco reactivos de biopolímeros tales como: hules, proteínas particulares(caseína, piel) y derivados celulósicos son candidatos para una diversidad de procesos tecnológicos. Así tal distinción puede reflejar la diferencia entre estructuras moleculares en vez de las fuerzas y tiempos geológicos de producción. Las enzimas necesarias para la biosíntesis y la biodegradación son proporcionadas por la naturaleza asegurando el reciclado de los elementos básicos de la vida (C, H, O, N, S, P, etc.) y solamente se consideran algunas pequeñas modificaciones por parte de algunos investigadores, siendo factible también la mutación de genes.

5.8 Mecanismo de biodegradación

Los trabajos pioneros hechos por Walhaeusser, demuestran que la primera vía de ataque dentro de los basureros es microbial. La consideración se atribuye a la rápida mutación natural de microorganismos los cuales durante un cierto período de tiempo, pueden secretar enzimas.

La biodegradación de plásticos involucra la acción de una "enzima extracelular"(aquella enzima que se difunde fuera de la célula) la cual es transportada de la célula microbial al plástico por medios acuosos. Esta enzima ataca las grandes moléculas del polímero y las transforma en productos bastante pequeños como para introducirse a la célula en donde pueden ser más digeribles por el microorganismo, como lo muestra la figura 5.1. Sin embargo, este proceso no funciona bien en un ambiente extracelular, debido a que las moléculas del plástico son demasiado grandes para introducirse en la célula. Este problema no afecta a las moléculas naturales tales como almidón y celulosa, porque la conversión a compuestos de bajo peso molecular vía enzimática ocurre fuera de la célula microbial.

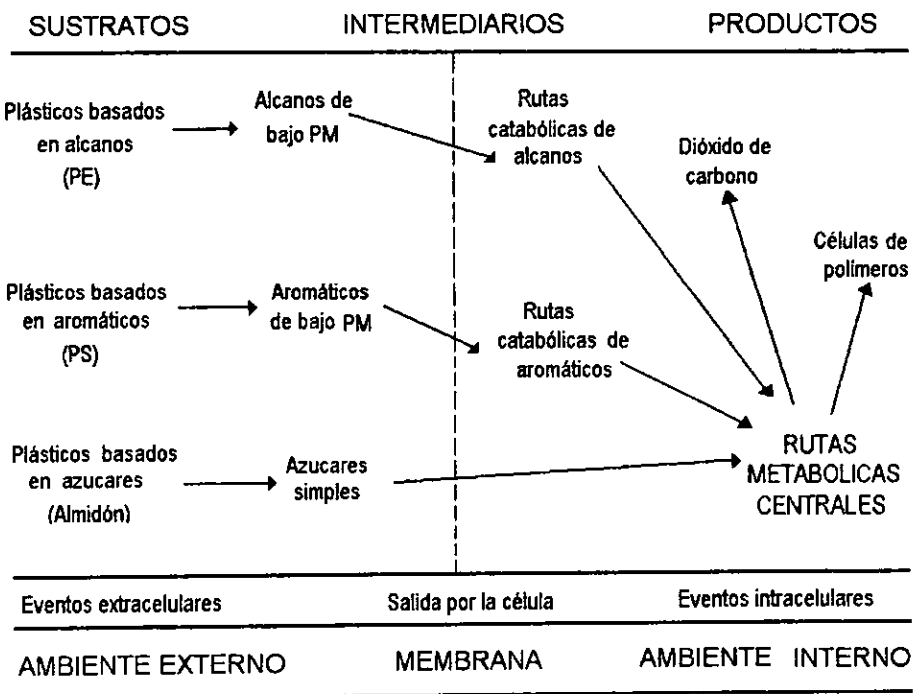
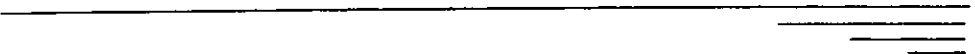


Fig. 5.1 Rutas para la biodegradación de polímeros

Diversos procesos de degradación pueden ocasionar un decaimiento en el peso molecular a un punto tal que pueda proceder el ataque microbial, por ello la accesibilidad del sustrato (plástico) a sistemas enzimáticos en medio acuoso es virtualmente importante. [40,41,47]

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

EL PHB Y SUS COPOLIMEROS COMO PLASTICOS BIODEGRADABLES



6. EL PHB Y SUS COPOLÍMEROS COMO PLÁSTICOS BIODEGRADABLES

En el presente siglo la tendencia de la ciencia de los polímeros ha sido enfocada al desarrollo de plásticos sintéticos para reemplazar a los productos naturales existentes. En muchos casos este proceso no se da porque los polímeros naturales no llegan a satisfacer las necesidades de servicio. Por ejemplo: el "nylon" fue llamado "seda artificial" y el policloruro de vinilo (PVC) plastificante "tela de piel". Sin embargo, otros pasaron al olvido, tales como: "Erinoid" (plástico de caseína), "Lactoid" (plástico de caseína-formaldehído a partir de caseína cuajada), "Sclerolac" y también los nombres de algunos polímeros naturales tales como caseína, zeína, y rosina (resina de pino).

En la actualidad hay tres razones principales para que exista un dominio en los plásticos sintéticos. Primera, las fibras de las plantas y las proteínas animales son sujetas a fluctuaciones dramáticas en calidad y disponibilidad. Segunda, la industria petroquímica ha asegurado que en el presente los polímeros derivados del petróleo sean más baratos que sus contrapartes naturales. Esto en algunos países en desarrollo se aplica poco debido a que los polímeros naturales nativos son frecuentemente preferidos a los plásticos, por lo general importados.

El tercer argumento y el más importante es la relativa facilidad con la cual los plásticos sintéticos pueden prepararse y ser procesados en comparación con los polímeros naturales. Los métodos para transformar los polímeros base en artículos finales han sido definitivos, esto se puede apreciar si se compara un proceso moderno de hilado de fibras con el cultivo de gusanos de seda o con la extracción de intestinos de bovinos en la manufactura de cuerdas de tripa.

Los polímeros naturales se usan ampliamente y tienen varias ventajas sobre los sintéticos. Algunas de éstas derivan de efectos inequitativos, por ejemplo el "afecto" de la madera, el "revestimiento" de la seda y la "resistencia" de una cuerda; pero todos los polímeros naturales tienen la ventaja fundamental de ser un recurso renovable, además de que se pueden desechar después de usarse con una clara conciencia de que son biodegradables y no contribuyen al conocido problema de los desechos sólidos.

El proceso de fermentación microbiana se ha usado recientemente para aprovechar los termoplásticos degradables, producidos de cepas alimentadas con recursos naturales como melaza, jarabes de semillas hidrolizadas, entre otros. [48]

6.1 Plásticos biodegradables contra plásticos clásicos.

Los materiales sintéticos producidos por organismos vivos, tales como almidón, polisacaridos, quitina, quitosan, ácidos polihidroxicanoatos (PHAs), celulosa y sus derivados; son biodegradables. A la inversa, materiales sintetizados por procesos petroquímicos en la industria química, tales como polietileno, policaprolactama, polietilenglicol, policloruro de vinilo y poliestireno, son generalmente diseñados para ser altamente resistentes a la biodegradación. Aunque, muchos de estos polímeros pueden ser modificados químicamente o combinados con otras sustancias incrementando su degradación por factores abióticos (medio constituido por factores no biológicos tales como: clima, nutrientes inorgánicos, geología, topografía y el sol) y/o bióticos (ambiente asociado con la actividad de organismos vivos, incluyendo a plantas y animales, por ejemplo los microorganismos). [49]

6.2 Polihidroxicanoatos.

Los organismos vivos producen numerosos polímeros biológicos, tales como polinucleótidos, polipéptidos, polisacaridos, polifosfatos, polihidroxicanoatos (PHAs) y poliésteres. El PHA microbiano, es una familia de poliésteres los cuales son sintetizados y acumulados dentro de las células en una gran variedad de microorganismos tales como bacterias.

Los polímeros son formados como partículas pequeñas dentro de la célula, que normalmente constituyen una forma de alimento almacenado, pero no vital para los procesos biológicos. Además se requieren condiciones controladas de crecimiento; esto es, en presencia de un exceso de fuentes de carbono o energía o con una limitación en nutrientes o factor de crecimiento. A causa de las condiciones desbalanceadas de crecimiento y una reducción de nutrientes, se originan procesos químicos de oxidación en

la célula, cuyos productos son desechados en agua e incapaces de ser disueltos en otra sustancia, o químicamente o vía osmótica, bajo la siguiente fórmula estructural:

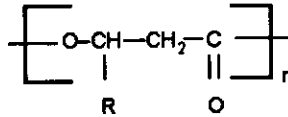


Fig. 6.1 Estructura de PHAs

Donde: R = Grupo ramificado alquil de longitud de cadena variable.

- Si:
- R= metil es HB, hidroxibutirato
 - R= etil es HV, hidroxivalerato
 - R= n-propil es HC, hidroxicaproato
 - R= n-butil es HH, hidroxihexanoato
 - R= n-hexil es HN, hidroxinonanoato
 - R= n-octil es HUD, hidroxidodecanoato

La variedad de PHAs producidos por microorganismos incluye numerosos grupos toxicológicamente hablando, debido a que son muy flexibles, no solamente con respecto a la cadena ramificada, sino también con respecto a la columna carbono-carbono de la molécula sintetizada del poliéster. Muchos de los organismos son capaces de acumular PHA desde 30 hasta 80% de su peso celular seco.

Estos poliésteres atrajeron mucho la atención en los '80s debido a que son termoplásticos y se obtienen a partir de recursos renovables.

La acumulación del PHA ha sido observada en muchas bacterias, tal y como lo muestra la tabla 6.1 y solamente un pequeño grupo de bacterias (como la bacteria de ácido láctico o la bacteria metanogénica) son incapaces de sintetizar PHA.

El poli(3-hidroxibutanoico), PHB es el material de PHA más estudiado y probablemente el más abundante en el ambiente. [49-51]

TABLA 6.1 Acumulación de PHAs en varios microorganismos

| Genero | Máximo contenido de PHA (% peso seco) | Sustrato |
|-----------------|------------------------------------------|--------------------------|
| Acinetobacter | <1 | Glucosa |
| Alcaligenes | 96 | Fructuosa |
| Azospirillum | 75 | Malato |
| Azotobacter | 73 | Glucosa |
| Bacillus | 25 | Glucosa |
| Beggiatoa | 57 | Acetato |
| Chromobacterium | 37 | Glucosa/peptona |
| Derxia | 26 | Glucosa |
| Halobacterium | 38 | Glucosa |
| Pseudomonas | 67 | Metanol |
| Synthrophomonas | 30 | Crotonato |
| Thiosphaera | No determinado | Acetona, CO ₂ |

6.3 Proteínas de células simples (PCS).

Durante los últimos 25 años numerosas industrias y laboratorios académicos han estudiado la tecnología de proteínas de células simples. Algunos de estos trabajos han investigado el diseño de plantas para manufacturar productos comerciales usados como forrajes.

Los laboratorios de la empresa Imperial Chemical Industries (ICI) trabajan la tecnología proteínas de células simples desde 1968 y en sus investigaciones seleccionaron al metanol como sustrato para la fermentación bacteriana, y al *Methylophilus metrylotrophus* como el organismo productor. En 1973 diseñaron una planta piloto con una capacidad de 1000 t/año del producto en la forma de microorganismos secos, además de la facilidad para separar dicho producto por flotación o centrifugación.

El producto que se elaboró de la planta piloto fue llamado "Prutten", el cual presentó características interesantes tales como: seguro, producto altamente nutricional, favorecido por una gran variedad de animales de rápido crecimiento y teniendo en su perfil un amino ácido parecido a las proteínas de los peces.

El producto "primitivo" R & D, fue lanzado en la primera planta comercial diseñada para producir 50,000 t/año, empezando a operar en 1979. [52]

6.4 El PHB como un termoplástico bacteriano.

La empresa Imperial Chemical Industries (ICI) en el Reino Unido trabajó el PHB desde que fue hecho publico en Abril de 1981 en la conferencia de biotecnología impartida por Peter King, aprovechando un nuevo material plástico que combina las ventajas de los polímeros naturales y sintéticos: es biodegradable y derivado de una materia prima renovable pero puede ser procesado en grandes cantidades en una planta química y al ser termoplástico se puede moldear, elaborar películas e hilar en equipos convencionales de fundición. Esto es porque el polímero, un poliéster alifático ópticamente activo llamado poli(3-hidroxi-butanoico) o PHB en corto, no es elaborado por animales, plantas o insectos pero si por un número de microorganismos especiales. Estos microorganismos son bacterias las cuales pueden crecer en tanques en una gran variedad de sustratos, incluyendo azúcares naturales, etanol y mezclas gaseosas de dióxido de carbono e hidrógeno.

Las bacterias son microorganismos unicelulares que constan de una delgada membrana la cual determina los límites de salida de la célula, siendo al mismo tiempo la pared de la célula. Dentro de la célula se encuentra una solución coloidal conocida por citoplasma. En su interior se albergan: ribosomas, núcleo y en algunas cepas bacterianas inclusiones y orgánulos. Las inclusiones son acúmulos de sustancias orgánicas o inorgánicas, rodeadas o no de una envuelta limitante de naturaleza proteínica, que se originan dentro del citoplasma bajo determinadas condiciones de crecimiento. Constituyen reservas de fuentes de C o N (inclusiones orgánicas: inclusiones polisacáridas, inclusiones de hidrocarburos, gránulos de PHB) y de P o S (inclusiones inorgánicas: gránulos de polifosfato, glóbulos de azufre). Cuando determinadas bacterias crecen en medios con limitación de fuente de N, pero donde aun sean abundantes las fuentes de C y energía. En esta situación se detienen prácticamente la síntesis de proteínas y de ácidos nucleicos, y la mayor parte del C asimilado se convierte rápidamente en estos materiales de reserva. Estas inclusiones actúan como sistemas de almacenamiento de carbono osmóticamente inertes.

El polímero es acumulado como gránulos discretos dentro del microorganismo en el citoplasma, cada célula tiene un número variable de gránulos de polímero que en promedio está en un rango de 8 a 12, que miden unos 0.2-0.7 μm de diámetro. Cada gránulo está rodeado de un lípido y la membrana de la proteína. La figura 6.2 ofrece una fotografía tomada a través de una sección de un cultivo bacteriano. Se observan los microorganismos individuales y cada uno lleno de gránulos blancos de polímeros.

El PHB es relativamente abundante en el medio ambiente y puede encontrarse en bacterias del suelo, microflora estuario (flora presente en la desembocadura de un río caracterizado por una amplia abertura por donde el mar penetra tierra adentro), algas verde-azules y microbially en aguas residuales tratadas. Las familias donde este poliéster es un mayor constituyente incluyen *Athiorhodaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Spirillaceae*, *Rhizobiaceae*, *Bacillaceae* y *Azobacteriaceae*. Un ejemplo notable es el *Rhodospirillum rubrum* de la familia *Athiorhodaceae*.

El porcentaje de PHB en estas células es normalmente bajo, entre 1 y 30% pero bajo una fermentación controlada con carbono en exceso y limitación de nitrógeno, se puede

alcanzar una sobreproducción de polímero incrementando su rendimiento a cerca del 70% en peso del microorganismo. El polímero puede extraerse del microorganismo utilizando una variedad de técnicas las cuales incluyen el uso de solventes orgánicos tales como cloroformo, dicloro etileno, cloruro de metileno y piridina. [48,53-55]



Fig. 6.2 Vista a microscopio óptico mostrando células microbianas conteniendo gránulos de PHB

6.4.1 Historia.

El polímero fue aislado primeramente por Lemoigne en el Instituto Pasteur en París. Desde entonces ha sido estudiado extensamente, concluyéndose que la acumulación del PHB es una reserva de energía en el microorganismo de la misma manera que los mamíferos acumulan grasa. Inicialmente fue enviado a la academia de curiosidades por W. R. Grace & Co. en los E. U. elaborando pequeñas cantidades para evaluarlo comercialmente en los años '50s y '60s. La producción realizada en la academia fue baja y el método de extracción usado fue fastidioso y caro, además, que la producción del polímero fue contaminada con residuos bacteriales y dificultó el proceso de fundición. Cierta interés comercial colocó al producto como latente durante una década hasta que la empresa Inglesa Imperial Chemical Industries (ICI) tomó lugar en el cambio. Este producto tuvo un seguimiento desde el desarrollo de un producto comercial para alimentar animales conocido como Pruteen hasta aplicarlo en la elaboración de PHB. Todos los requerimientos del

proceso a gran escala fueron posibles en la división de agricultura, se mejoró en el departamento de procesamiento de polímeros y evaluado en la división de plásticos de ICI. Actualmente la producción del polímero la lleva a cabo la compañía Monsanto Company.

6.4.2 Propiedades generales.

El polímero es un termoplástico con una cristalinidad del 80 %. La cristalinidad se define como una disposición regular de las moléculas entre sí. La cristalinidad de un polímero es más elevada cuando mayor es la regularidad estructural de las moléculas que lo componen. Algunos polímeros poseen una cristalinidad muy elevada, por ejemplo el polietileno y el polipropileno, en cambio otros poseen una muy baja, por ejemplo el poliestireno.

La estructura cristalina del PHB consiste de cadenas arregladas como hélices compactas de lados rectos con 2 ejes fijos.

El polímero presenta un punto de fusión cercano a los 180 °C. El polímero puede ser templado a un estado cristalino con una temperatura de transición vítrea de 5 °C o precipitarlo de soluciones diluidas produciendo cristales laminares delgados.

El polímero es un material bastante quebradizo, relativamente duro y térmicamente inestable. El carácter quebradizo es debido a su alta cristalinidad. La inestabilidad térmica proviene debido a que el polímero empieza a descomponerse bruscamente 10 grados arriba de su punto de fusión.

El módulo de Young del PHB a una temperatura ambiental es relativamente alto (aproximadamente igual a 4 GPa), lo que ocasiona que el material sea duro y quebradizo. El módulo de Young en términos mecánicos es una constante utilizada para medir la rigidez de un material. Como ejemplo de comparación entre algunos materiales tenemos el acero el cual tiene un módulo de Young de 200 GPa, el Aluminio de 71 y en el caso de plásticos el nylon es de 3 y el del polietileno presenta un módulo con un valor igual a 0.4 GPa. Observándose que mientras más alto sea el valor del módulo el material será más rígido, por la relación que tiene la constante entre el esfuerzo y la deformación, es decir un gran esfuerzo produce una deformación pequeña dando una constante alta y por consiguiente un material rígido.

El PHB se compara abiertamente con el polipropileno y PET en sus propiedades físicas debido a que tienen punto de fusión, grado de cristalinidad y temperatura de transición vítrea-caucho similares, la tabla 6.2 muestra dichas propiedades. Esta analogía es útil para visualizar el tipo de producto que puede ser manufacturado del PHB. Por ejemplo cada uno es familiar en artículos tales como: palanganas, paquetes frágiles y cuerdas de propileno, pudiéndose elaborar estructuras similares del PHB. En general el PHB es rígido y más brillante que el polipropileno. Sin embargo, las propiedades químicas del PHB son completamente diferentes, el PHB tiene menor resistencia a solventes pero mejor resistencia natural a exposición ambiental y efectos a los rayos UV. Debido a su escasa resistencia a los solventes, el PHB no puede ser usado en aplicaciones donde esté en contacto con solventes. Sin embargo, la mayor desventaja del polímero es su baja fuerza al impacto, es decir, es frágil, aun con estos límites es útil como sustituto biodegradable para otros plásticos clásicos

Existen algunas razones para desarrollar el PHB como un plástico en grandes cantidades, una de éstas incluye el hecho de que el polímero puede llegar a tener un peso molecular en el intervalo de 10,000 a 1,000,000.

El producto es excepcionalmente puro como resultado de un proceso de biosíntesis, extracción basada en solventes y procedimientos de purificación. A diferencia de los termoplásticos convencionales, los residuos de catálisis en el polímero son casi nulos, las mayores impurezas son nitrógeno inorgánico, fósforo y compuestos conteniendo azufre.

Durante su evaluación se elaboraron moldes, extrusiones, películas y fibras. Las propiedades encontradas fueron satisfactorias o incluso muy buenas pero no espectaculares. Las películas para envasado tienen excelentes propiedades de barrera a gases y son tan fuertes como las películas de polipropileno pero no tan fuertes como el polietilentereftalato. Algunos vasos moldeados con PHB reforzado son rígidos y más fuertes que partes similares de nylon pero su resistencia al calor es inferior en algunas especificaciones de ingeniería.

Desde un punto de vista estructural el PHB está compuesto por moléculas de 3-hidroxi-butanoico con un grupo ácido en un extremo y un hidroxilo en el otro. Las moléculas reaccionan cabeza-cola formando un enlace éster, y como esta reacción se repite, la

TABLA 6.2 Comparación de PHB con homopolímero de polipropileno

| | PHB | PP |
|---------------------------------------|--------------------|--------------------|
| Punto de fusión (°C) | 180 | 176 |
| Cristalinidad (%) | 80 | 70 |
| Peso molecular (Daltons) | 5 *10 ⁵ | 2 *10 ⁵ |
| Temperatura de transición vítrea (°C) | 15 | -10 |
| Densidad (g/cm ³) | 1.25 | 0.905 |
| Módulo de Young (GPa) | 3.5 | 1.7 |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 40 | 38 |
| Extensión a romperse (%) | 8 | 400 |
| Resistencia Ultravioleta | Buena | Pobre |
| Resistencia a solventes | Pobre | Buena |
| Resistencia a ácidos diluidos | Regular | — |
| Resistencia a alcoholes | Regular | — |
| Resistencia a bases | Pobre | — |
| Resistencia a grasas y aceites | Buena | — |

cadena crece hasta contener miles de unidades enlazadas para formar un polímero. La figura 6.3 ilustra el esquema del PHB. La cadena puede ser modificada añadiendo otro hidroxiaácido por ejemplo el hidroxipentanoico. De estas manera las propiedades pueden ser modificadas para hacerlo adecuado para diversos artículos. [28,33,46,48,53,54,56,57]

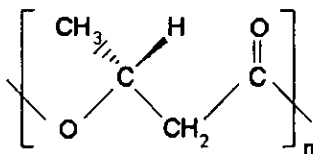


Fig. 6.3 Estructura del PHB

6.5 Copolímeros.

Las bacterias *Alcaligenes eutrophus* y *Bacillus megaterium* entre otras teniendo como fuente de carbono el ácido propiónico o ácido valérico pueden ser conducidas para obtener copolímeros basados en el monómero usual 3-hidroxibutanoico y un nuevo monómero 3-hidroxipentanoico. Este es normalmente referido por el nombre trivial ácido 3- hidroxivalérico (HV) y la estructura general de este copolímero está dada en la figura 6.4. El copoliéster mostró tener estadísticamente una distribución aleatoria de unidades de 3HB y 3HV.

El copolímero polihidroxibutirato/hidroxivalerato (PHBV) se produce con un contenido de HV desde un 5 a 20 % en forma de polvo o gránulos. Además, puede ser plastificado, rellenado, entre otros, como muchos polímeros convencionales.

Los copolímeros pueden mezclarse muy bien con polímeros conteniendo algún grupo polar tal como el policloruro de vinilo, policarbonato, polietileno clorado, nylons de bajo punto de fusión y aleaciones de estas resinas.

El copolímero es más pesado que el agua con una densidad aproximadamente de 1.25 g/cm³ y tiene propiedades de barrera a gases comparables al polietilentereftalato. Los copolímeros de PHB tienen un excelente perfil toxicológico, por ejemplo no se presentan signos de irritación en la piel y los ojos si se utiliza en aplicaciones médicas. [46,48,51]

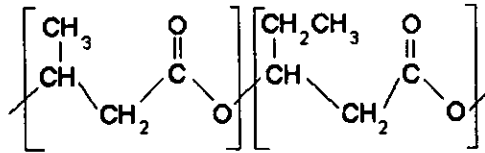


Fig. 6.4 Estructura del copolímero PHB-PHV

6.5.1 Propiedades físicas.

Las propiedades físicas de los copolímeros varían con el contenido de 3-hidroxivalerato (PHV) en el polímero. El efecto de incorporar unidades HV dentro de la cadena de PHB reduce el nivel de cristalinidad y el punto de fusión. En términos mecánicos esto origina una disminución en su rigidez pero un incremento en la resistencia del polímero. Esto se representa gráficamente en la figura 6.5, la cual muestra el efecto del contenido del monómero en el módulo de Young (parámetro utilizado para medir la rigidez de un material) y la fuerza al impacto (resistencia). Al incrementar el contenido de HV del copoliéster desde 0 a 30% baja el punto de fusión, habilitando el proceso de la fusión a una temperatura más baja reduciendo la degradación térmica. Este es un rasgo importante ya que la temperatura a la cual toma lugar la degradación del peso molecular no decrece en el mismo grado con el contenido de HV. Esto permite ampliar las condiciones para el procesamiento térmico que es aprovechable en homopolímeros, ya que estos son procesados a una temperatura cercana a su temperatura de degradación.

Los copolímeros de PHBV despliegan un punto de fusión mínimo con un contenido de 3HV aproximadamente del 30 % en proporción molar. Para las composiciones cercanas a este mínimo estructuralmente las unidades de 3HV cristalizan en la red de PHB mientras las unidades de 3HB cristalizan en la red de PHV. Esto es porque las estructuras cristalinas del PHB y PHV tienen similar conformación de cadena y producen un mínimo de desviación en la curva del punto de fusión.

En el rango típico de niveles de 3HV en el copolímero de 0 a 20 %, la incorporación adicional de 3HV disminuye el punto de fusión desde el valor similar del polipropileno a uno del polietileno.

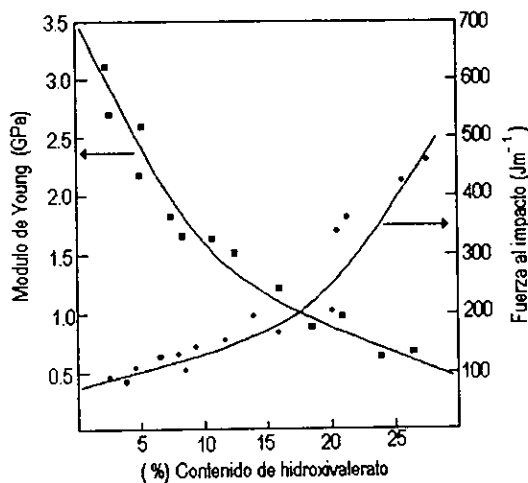


Fig. 6.5 Efecto del contenido del HV en el módulo de Young y fuerza al impacto en copolímeros

TABLA 6.3 Propiedades físicas de copolímeros

| Propiedades físicas | Porcentaje del contenido del monómero HV | | | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 0 | 3 | 9 | 10 | 14 | 20 | 25 |
| Punto de fusión (°C) | 180 | 170 | 162 | 155 | 150 | 145 | 137 |
| Resistencia a la tensión (MPa) | 40 | 38 | 37 | 36 | 35 | 32 | 30 |
| Módulo de Young (GPa) | 3.5 | 2.9 | 1.9 | 1.7 | 1.5 | 1.2 | 0.7 |
| Extensión a romper (%) | 8 | — | — | 20 | — | 50 | — |
| Transición vítrea (°C) | 10 | 8 | 6 | 5 | 4 | -1 | -6 |
| Resistencia al impacto (J/m) | 50 | 60 | 95 | 110 | 120 | 200 | 400 |

La fuerza al impacto, módulo de Young, y cristalinidad pueden ser regulados con el cambio de la cantidad de monómero HV en el copolímero PHBV.

El módulo de Young disminuye con el incremento del contenido de HV. Un módulo más alto hace un material duro y más quebradizo. Una disminución en el módulo empobrece el material siendo más tenaz y flexible. La flexibilidad y dureza se pueden mejorar con el incremento del contenido de 3HV. La flexibilidad aumenta de un valor menor que el polipropileno a uno similar al polietileno. De manera similar la fuerza de tensión del copolímero muestra un rango de valores, incluyendo el del polietileno y polipropileno, correspondiendo al contenido de 3HV del polímero, logrando aumentar la dureza. Además, con el incremento de HV al copolímero de 0 a 20 % mol, el porcentaje de la extensión a romperse, se incrementa desde 8 a 50%. Algunos valores de las propiedades físicas de los copolímeros se muestran en la tabla 6.3.

En general la bacteria es capaz de producir varios polímeros termoplásticos los cuales con la incorporación de un contenido bajo de monómeros son fuertes y brillantes parecidos al policloruro de vinilo(PVC) o poliestireno. En el rango medio tienen un buen balance de rigidez y firmeza parecidos a los copolímeros de polipropileno y con altos niveles de HV el polímero llega a ser blando y resistente con una sensación parecida al polietileno. Estas analogías solamente representan la sensación general de los copolímeros moldeados, elaborados en forma de fibras o películas de PHBV a una temperatura ambiental.

En la práctica estas propiedades pueden ser aprovechadas, considerando por ejemplo la fabricación de una botella hecha de copolímeros. El soplado en el moldeado del cuerpo de la botella necesita ser flexible y totalmente resistente al agrietamiento o ruptura cuando se deja caer. En cambio la tapa necesita ser más rígida cuando se acomode en el enroscado y permita un buen cierre(figura 6.6).

Estas propiedades requeridas se satisfacen usando contenidos más altos de 3HV como el componente inicial de la formulación en el cuerpo de la botella, mientras un bajo contenido del copolímero se usa para formar la tapa. Las propiedades físicas del rango de copolímeros se pueden reforzar más con el uso de aditivos normales tal como modificadores y rellenos. [29,48,54,58,59]

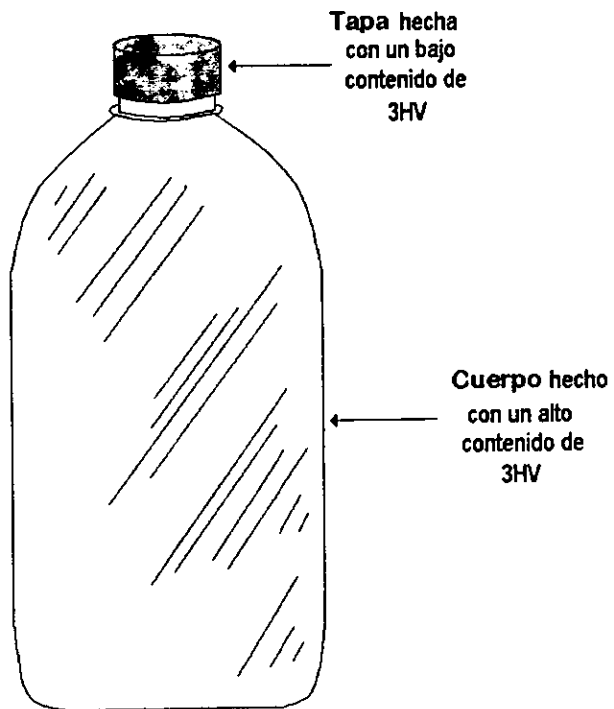


Fig. 6. 6 Esquema de una botella procesada con copolímeros

6.5.2 Copolímero 3HB-4HB.

Recientemente, se ha encontrado que la bacteria *Alcaligenes eutropus* produce un nuevo tipo de copoliéster aleatorio de 3HB y 4HB cuando se usa el ácido 4-hidroxi-butírico como fuente única de carbono. Otras sustancias tales como: ácido 4-clorobutírico, 1,4 butilén glicol y γ -butirilactona, sirven también como fuentes de carbono. Los polímeros a base de 4 hidroxibutírico y 3 hidroxibutírico son más largos, más elásticos y más biodegradables. Las propiedades mecánicas y físicas del copoliéster son reguladas con la composición del copolímero. El copoliéster puede ser procesado en forma de películas, fibras y láminas.[51,60,61]

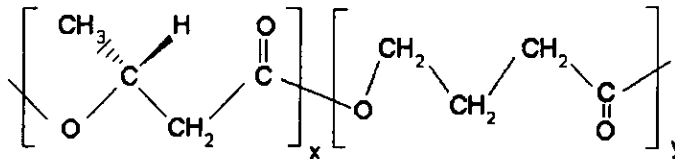


Fig. 6.7 Estructura del copolímero 3HB-4HB

6.6 Procesos de obtención.

6.6.1 Preparación de PHB a nivel de laboratorio.

El PHB puede ser sintetizado por varias bacterias bajo condiciones adecuadas, obteniéndose grandes cantidades del polímero procesado en la célula. La selección de las bacterias depende de: su capacidad de formar este poliéster, que efectúen el deseado cambio bioquímico dentro de un tiempo corto y que logren una producción grande con un mínimo de atención.

Hay dos procesos para aislar el PHB de la bacteria. En uno de ellos el poliéster se extrae con cloroformo de la célula bacteriana seca. Este método da un polímero con propiedades útiles como plástico y producción baja. Un segundo método utiliza hipoclorito de sodio en el secado de las células bacterianas y el residuo insoluble resultante, el PHB, se extrae con cloroformo.

La producción de PHB se incrementa por extracción del poliéster con una solución de un disolvente y la mitad de un agente hidrolizante. Al usar cloruro de metileno y etanol se obtiene además un producto de alta viscosidad.

Las células bacterianas se dispersan en acetona para aumentar la producción de bacterias que crecen en un medio adecuado en nutrientes. Las bacterias se colectan por medios conocidos por ejemplo, centrifugación, y la masa de células húmedas se dispersa en acetona.

Además de la dispersión de las paredes de la célula, la acetona remueve agua, disolventes, lípidos y otros materiales los cuales pueden de otra manera contaminar el producto. El uso de acetona en esta etapa hace que el poliéster sea fácilmente extraíble.

La acetona se elimina y el residuo bacterial se seca obteniéndose un polvo el cual se trata con un solvente contenido un agente hidrolizante como el cloruro de metileno mezclado con etanol.

La solución del poliéster se filtra y éste puede recuperarse del filtrado por varios métodos, por ejemplo evaporando la solución o usando disolventes precipitantes como: éter de petróleo e hidrocarburos de petróleo. Siendo el medio preferido y particularmente adecuado para precipitar el poliéster la incorporación de éter a la solución cloruro de metileno/ etanol.

Otro método para recuperar el poliéster consiste en agregar agua, alcohol y un solvente no polar tal como benceno a la solución solvente/agente hidrolizante. En general los líquidos miscibles en el solvente precipitan al poliéster.

El método en general puede variar dependiendo de la fuente, por ejemplo otros medios en el que la acetona es usada para fragmentar y secar la masa bacterial de la célula para extraer el poliéster, se logra colocando a la masa bacterial bajo vacío o a una temperatura cercana a 105 °C en ausencia de oxígeno. Otro método es mezclar la masa de la célula con un antioxidante y colocarlo a una temperatura cercana a los 105 °C.

Los solventes tales como: cloroformo, 1,4 dioxano y piridina pueden usarse con el solvente del polímero en lugar de cloruro de metileno; y otros agentes hidrolizantes pueden ser utilizados incluyendo alcoholes, ácidos carboxílicos y aminas. Algunos de estos compuestos cuando están presentes en pequeñas cantidades rompen los enlaces del poliéster reduciendo el peso molecular del poliéster y haciendo que se disperse.

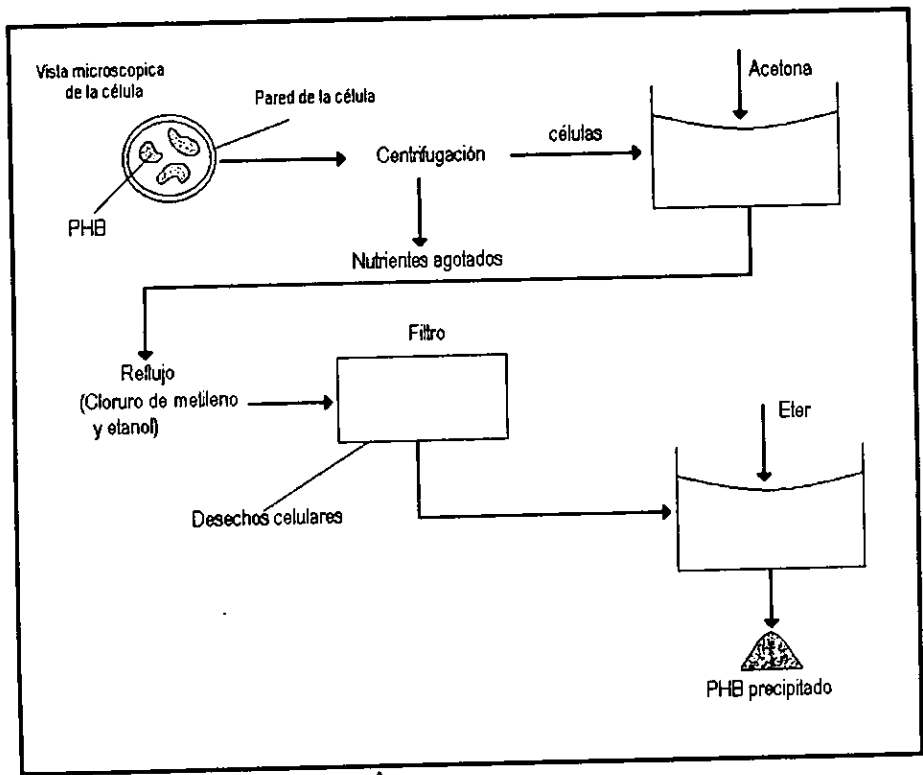


Fig. 6.8 Producción del PHB a nivel laboratorio

La figura 6.8 muestra este proceso, en donde la célula contiene partículas de PHB las cuales son centrifugadas para remover nutrientes agotados y luego lavadas con acetona, cloruro de metileno y etanol para extraer el PHB. Esta corriente se filtra para eliminar restos celulares. Finalmente el PHB se precipita con éter. [55,62,63]

6.6.2 Obtención de polihidroxibutirato (PHB) a escala piloto utilizando *Alcaligenes latus*.

A mediados de los 80's la compañía Chemie Linz AG inició un programa de investigación para producir PHB como plástico biogénético. El programa generado por el departamento de polímeros pasó más tarde a Petrochemie Danubia (PCD). En la Universidad Técnica de Graz se identificó una cepa que puede producir PHB en una fase logarítmica de crecimiento. La Chemie Linz AG patentó la cepa y el departamento de investigación desarrolló un proceso para producir PHB sin la necesidad de limitar los componentes del medio que requieren para la producción como otros procesos.

La Biotechnologische Forschungsgesellschaft mbH (BTF) en Linz, Austria, afiliada con Chemie Linz y otras compañías austriacas, desarrollaron el proceso para producir 20 toneladas anuales de PHB en un fermentador de 15m³, dejándose para los siguientes años un plan para implementar un nuevo prototipo con una capacidad por arriba de 1 tonelada a la semana en el mismo fermentador de 15 m³.

Desde el principio, por razones económicas el desarrollo se concentró en homopolímeros de PHB. A fin de no perder tiempo de fermentación es necesario introducir un solo sustrato. Se utiliza sacarosa (azúcar de remolacha o de caña) porque este sustrato puede producir la cantidad más alta de producto en el más corto tiempo.

El esquema de producción básico se muestra en la figura 6.9. En un matraz se incuba una cepa de *Alcaligenes latus* DSM1124 con un considerable incremento en la productividad, adelantando la producción en gran escala en un fermentador de 300 litros. En el siguiente paso la bacteria es transferida dentro del fermentador de 15 m³ donde las células crecen a alta densidad. Al principio de la fermentación la velocidad de crecimiento del PHB y la biomasa (cantidad de materia perteneciente a organismos vivos) es detectada como un crecimiento de la célula. Esto se incrementa en paralelo a la biomasa y se alcanzan

valores de más de 60 g/l. El PHB se produce en paralelo al crecimiento de las células. Al final de la fase de crecimiento logarítmico la bacteria se inactiva calentando a 80 °C. La biomasa es separada del caldo de fermentación en una primera unidad de separación.

Después del proceso de fermentación se requiere un pretratamiento simple de las células para el proceso de recuperación. Las células se cosechan, purifican mediante un lavado con agua y la suspensión es preparada con una concentración cercana a 200 g/l. Esta suspensión se usa directamente para el proceso de extracción.

El proceso de recuperación se muestra la figura 6.10. En él, la suspensión celular se trata con cloruro de metileno y después del proceso de extracción el disolvente se separa de los otros componentes por centrifugación. En un proceso alterno el PHB disuelto se separa de la fase acuosa y de los desechos de las células precipitándolo con un solvente orgánico. El precipitado se separa en una centrifuga, se colecta y se seca.

El producto final es un polvo blanco, inodoro con un peso molecular cercano a 750,000. Los estudios cromatográficos indican que el producto tiene una pureza cercana al 99 %. La contaminación con metales pesados es menor a 10 ppm y los compuestos nitrogenados menores de 100 ppm. El contenido de solvente o monómeros es menor de 1 ppm. Estos valores son válidos para una calidad de grado técnico. Una ventaja del proceso es que la biomasa puede recuperarse después del proceso de extracción. En un proceso adicional el producto se mezcla con un agente de nucleación biológicamente inerte y dependiendo del uso final, con un plastificante degradable. El objetivo del agente de nucleación es de tener más alternativas para la fusión, usando agentes como: nitrato de boro, talco o yeso. Un agente de nucleación forma cristales por condensación sobre cantidades diminutas de sustancias que actúan como núcleos de crecimiento de cristales posteriores. Las mezclas son extruidas en forma de trozos los cuales pueden ser moldeados por inyección en máquinas estándares de plásticos. [59]

6.6.3 Producción industrial de copolímeros.

La empresa Imperial Chemical Industries (ICI) se empezó a involucrar con el PHB en 1976 motivada por la predicción de que el precio del petróleo excedería los 100 U.S.Dll por barril en los 80's.

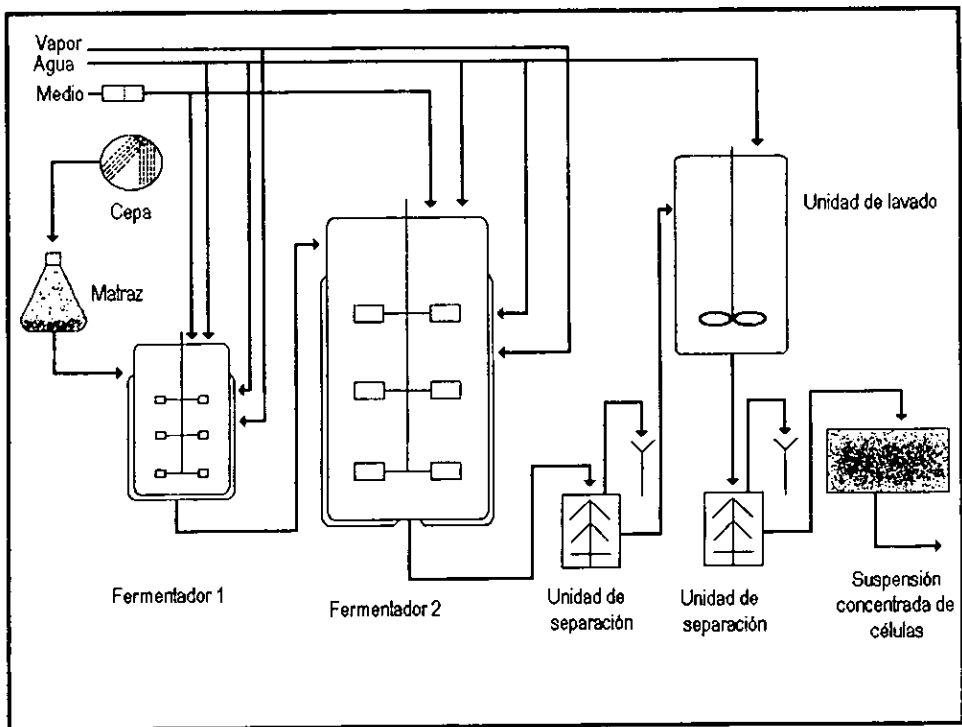


Fig. 6.9 Esquema del diagrama del proceso de fermentación

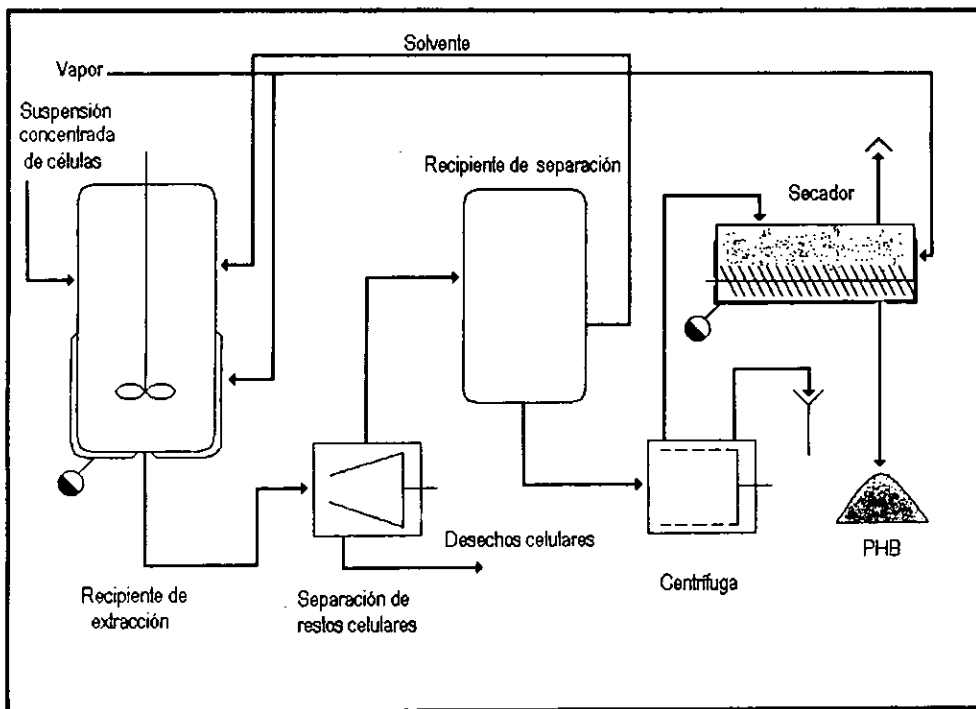


Fig. 6.10 Esquema del diagrama del proceso de recuperación

Para la producción del PHB se evaluaron organismos candidatos incluyendo el *Azotobacter*, *Methylotrrophus* y *Alcaligenes eutrophus*. El *Azotobacter* se rechazó porque produce polisacaridos lo cual reduce la producción específica del PHB y ocasiona problemas de procesamiento. El peso molecular del polímero con el *Methylotrrophus* fue bajo y dificultó el proceso. El microorganismo *Alcaligenes eutrophus* produce el polímero de más alto peso molecular, es relativamente fácil de extraer y el más adaptable para la producción.

El proceso tecnológico permitió la producción masiva del polímero por la compañía subsidiaria Marlbrough Biopolymers Ltd. (MBL), y la fabricación de artículos útiles se desarrolló en colaboración con un gran número de compañías externas.

Organismo.

El organismo usado para la producción es *Alcaligenes eutrophus*. Actualmente se utiliza un mutante de la cepa original y glucosa. El organismo acumula de 70 a 80 % del polímero. El polímero es sintetizado en condiciones desbalanceadas de crecimiento, se usa una limitación en fosfatos, aunque se puede limitar en nitrógeno u otra variable. En estas condiciones se detiene la síntesis de ácidos nucleicos, y la mayor parte del C asimilado se acumula a la espera de su utilización para esta síntesis de nucleicos, cuando aparezca el nutriente originalmente limitante.

Proceso.

El proceso se opera con alimentación intermitente (figura 6.11). La fermentación empieza con la inoculación dentro de una muestra de sales y glucosa. Este medio de cultivo contiene un exceso de todos los nutrientes excepto fosfatos. Estos se dosifican cuantitativamente para alcanzar una concentración de organismos determinada. La fermentación procede y para un consumo de fosfatos dado se alcanza una producción calculada.

En este punto el sustrato carbono convertido se bombea a fin de mantener un pequeño exceso de alimentación sobrenadante, es decir esa capa superior de fluido que queda después de la centrifugación del componente sólido, la cual se continúa dosificando hasta que se alcanza el contenido deseado de polímero.

Estas dos etapas de fermentación generalmente toman cerca de 100 a 120 horas. La primera etapa, la fase de crecimiento, se completa en 40 a 60 horas y la alimentación continúa por el resto del tiempo. La operación se lleva a cabo en fermentadores con inyección de aire y convencionales agitados en una escala por arriba de 220 m³. El peso total alcanzado de células poliméricas es de 100 g por litro.

Para producir el copolímero hidroxibutirato/hidroxivalerato (HB/HV) se utiliza una mezcla de glucosa y propionato como alimentación. El contenido de HV se controla ajustando la relación de los dos sustratos en la alimentación. La proporción molar de HV en los copolímeros obtenidos es de 0 a 30 %.

Separación de polímeros.

En la literatura se describen varios métodos de extracción de copolímeros incluyendo la digestión con hipoclorito, este procedimiento incluye el someter una cantidad de materia al calor y a la humedad con objeto de extraer el copolímero; pretratamiento con surfactantes, es decir, utilizar un tensoactivo que sea adecuado en el lavado, seguido de digestión con hipoclorito o extracción constante. Este último método, usaba cloroformo o cloruro de metileno como solventes tal como fue originalmente planteado en el desarrollo de copolímeros, pero eventualmente fue rechazado a causa del volumen tan grande de disolventes requeridos y la alta inversión para recuperar el solvente gastado en el proceso.

En lugar de la extracción con solventes, se desarrolló un proceso de extracción acuosa para copolímeros, el cual evita los problemas asociados con la manipulación de grandes volúmenes de disolventes. El proceso actual usa una serie de enzimas y detergentes lavadores para suavizar los componentes de la célula y retener agua insoluble purificando el polímero. Las células producidas se tratan por el proceso descrito anteriormente alternando ciclos de calor y floculación con el cual se obtienen copolímeros que aunque muestran intervalos estrechos en su composición, al mezclarse dan el contenido de HV requerido.

El polvo se funde, extruye y procesa en forma de trozos y con él se fabrican artículos comerciales en equipo convencional de procesamiento de polímeros. El copolímero producido presenta un peso molecular cercano a 600,000. [37,54,59]

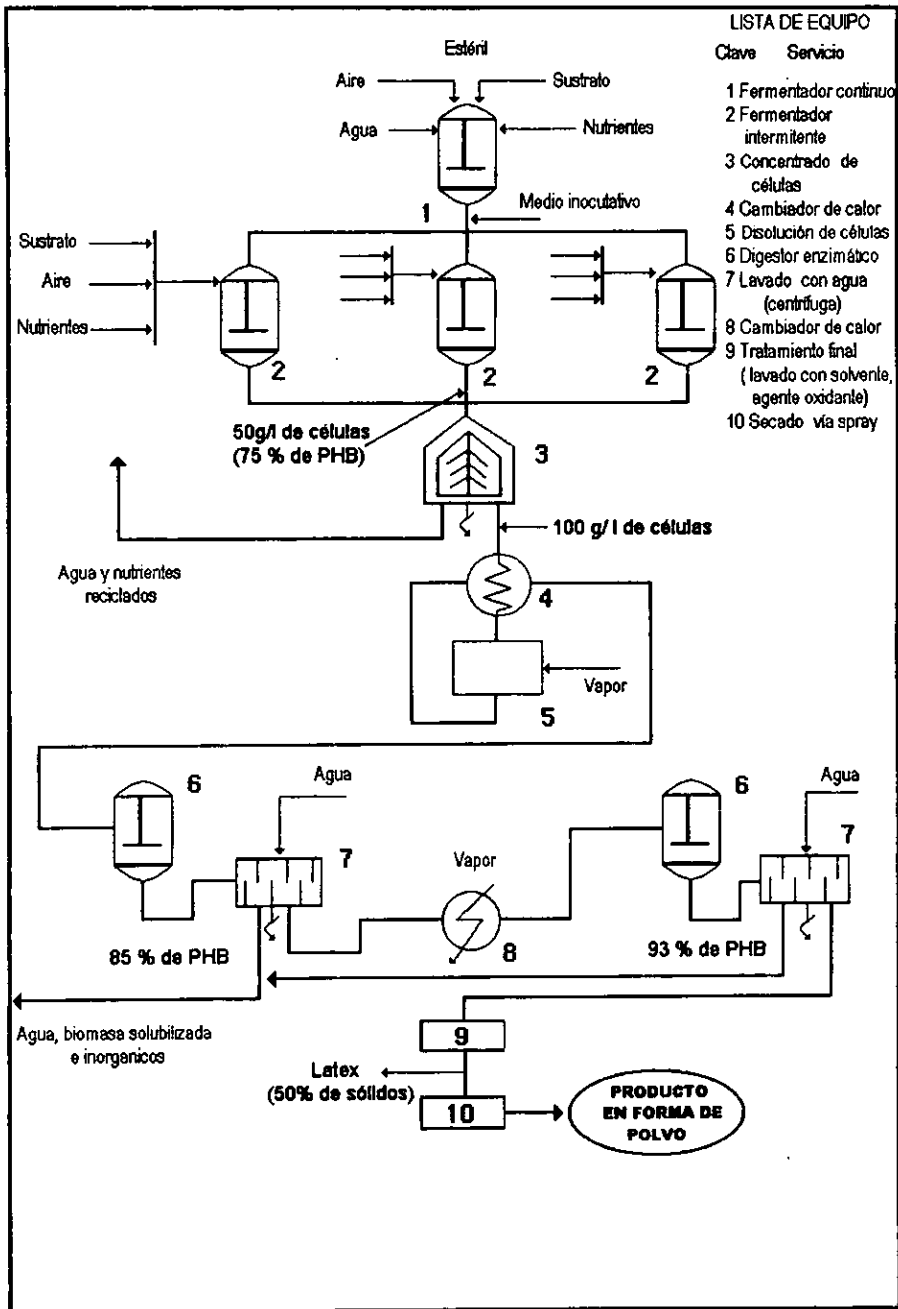


Fig. 6.11 Esquema del diagrama de producción del PHB a escala industrial

6.6.4 Uso de mutantes.

En el contexto industrial la producción de un sustrato dado es un factor clave en la economía de un proceso.

Tanto la investigación de laboratorio como la producción en fermentadores indican que solamente cerca de una tercera parte de las unidades C₃ adicionadas como propionato finalizan como hidroxivalerato en el polímero. El resto se metaboliza a CO₂ o fue encontrado como hidroxibutirato en el polímero. El propionato es un sustrato relativamente caro y se malgasta en su uso para proporcionar monómeros hidroxibutanoico, en consecuencia se aisló un mutante el cual es más eficiente en la asimilación del propionato. El mutante seleccionado es incapaz de crecer en propionato pero puede crecer en acetato o glucosa y es todavía capaz de acumular copolímeros. Para enriquecer el fenotipo requerido (características de un microorganismo como resultado de la influencia hereditaria y de los factores ambientales) se usó penicilina y luz U.V. con el mutágeno.

El hecho de que el mutante no crezca en propionato es irrelevante debido a que este se adiciona en la fase de acumulación de la fermentación donde no existe un crecimiento del polímero.

De esta forma se aisló el mutante denominado PS-1, con el fenotipo requerido para aumentar significativamente el propionato dirigido a hidroxivalerato y presente en el polímero, teniéndose además un nivel de sólidos más alto en el cultivo sobrenadante después que el polímero fue sintetizado por células de PS-1 que con células de la cepa normal de producción.

Se estima que aproximadamente un 80% o una cantidad más alta del propionato adicionado aparece como monómero HV en el polímero.

El propionato está presente en el medio solamente durante la fase de fermentación donde no existe un crecimiento del organismo. El mutante es en consecuencia un beneficio práctico y se usa en la producción a gran escala. [37,54,59]

6.7 Biodegradabilidad.

6.7.1 Biodegradabilidad ambiental del PHB.

El PHB es verdaderamente biodegradable convirtiéndose completamente en compuestos como CO_2 y en energía, por microorganismos tales como bacterias, hongos y algas. La biodegradación sigue una ruta en donde un hongo excreta una enzima extracelular solubilizando la superficie del PHB en la cual está creciendo. La degradación da productos solubles que son absorbidos a través de las paredes de la célula y metabolizados. Esto distingue al PHB de muchos polímeros llamados biodegradables, los cuales son meramente hidrolizables y degradados en monómeros solubles con la intervención de especies biológicas.

Otra ruta sugiere que cuando están presentes microorganismos tales como bacterias, la biodegradación es activada de tal manera que éstas son capaces de ocasionar una rápida despolimerización. Las enzimas involucradas en una despolimerización bacteriana son de dos clases distintas. La primera enzima degrada el alto peso molecular de un polímero a un segmento y la segunda despolimeriza hasta pasar a un monómero. Como la velocidad de la polimerización y la despolimerización son altas se ha sugerido que las enzimas de ambos procesos son iguales bajo condiciones diferentes.

El primer paso en el proceso de biodegradación del PHB es una modificación de la superficie de la película vía hidrólisis. Esto da un incremento en el número de $-\text{OH}$ y COOH sobre los sitios activos de la superficie. La colonización de las bacterias empieza con cierta velocidad de crecimiento dependiendo de la temperatura y pH. En aplicaciones de trasplantes *in vivo*, por ejemplo, el PHB se degrada en ácido 3-hidroxibutanoico, el cual es metabolizado en la sangre humana. Este PHB es procesado y biocompatible con respuestas no tóxicas. La velocidad de degradación es más alta incrementando la alcalinidad y temperatura, surgiendo la hidrólisis de los ésteres como el mecanismo de degradación.

La velocidad de biodegradación depende de muchos factores, notablemente está relacionada a la facilidad de colonización microbiana. El área superficial es importante pero también lo es la textura de la superficie en medios donde las nacientes colonias bacterianas

pueden ser eliminadas físicamente de las superficies lisas. Son esenciales también los factores ambientales tales como demanda biológica de oxígeno y el suministro de otros nutrientes esenciales para el crecimiento microbial, por ejemplo nitrógeno y fósforo.

Los medios en los cuales el PHB se degrada son en orden de velocidad de biodegradación y empezando con el más activo: lodos anaeróbicos, pozos para riego de tierras, sedimentos de agua de mar, lodos activados aeróbicos, estómago del ganado vacuno, agua de mar, *in vivo* (por ejemplo subcutánea o intravenosa) y finalmente una velocidad lenta de biodegradación del PHB en presencia de la humedad del aire (en consecuencia, su vida de estante puede ser aceptable). El PHB es también biodegradable en sistemas de tratamiento de efluentes domésticos y en las periferias olvidadas ya que son sistemas de digestión anaeróbica.

En un experimento con películas hechas de PHB las cuales fueron enterradas en un jardín, se observó que dependiendo del espesor de las películas y del tipo de suelo, la velocidad de degradación varía. Las películas de 1mm de espesor son degradadas un 30% en el jardín después de 30 días y un 70 % después de 80 días. [40,48,59]

6.7.2 Biodegradabilidad ambiental de copolímeros.

Una propiedad única de los copolímeros es que son biodegradables en ambientes microbialmente activos tanto anaeróbico como aeróbico (composta, aguas residuales aeróbicas y anaeróbicas, sedimento estuarino, suelo, agua de mar y de río). Desde que el copolímero es sintetizado por microorganismos como materiales de reserva de carbono y energía, muchos microorganismos producen enzimas capaces de biodegradar el copolímero. La biodegradación ocurre con la colonización de la superficie del copolímero por bacterias, hongos y algas, los cuales secretan enzimas extracelulares que degrada y solubiliza el polímero en las inmediaciones vecinales de la célula. La degradación involucra un incremento en la retención de agua y una disminución en el peso seco. Los productos solubles de la degradación se absorben a través de la pared de la célula y metabolizan. Aparte de una pequeña cantidad de material biológico los productos finales de degradación son CO₂ y agua en condiciones aeróbicas y en condiciones anaeróbicas metano y algo de CO₂.

La velocidad de degradación depende de factores tales como medio ambiente, temperatura, pH, concentración de oxígeno, área superficial, peso molecular y grado de cristalinidad. Como muchos de estos factores pueden cambiar durante el curso de la biodegradación de una estructura particular o artículo, es difícil definir completamente la velocidad de biodegradación. El contenido de 3HV en el polímero tiene pequeños efectos sobre la velocidad de biodegradación. Una variable más importante es el peso molecular ya que con el incremento de la velocidad disminuye el peso molecular inicial. Otro factor importante incluye la actividad microbial de la disposición ambiental, nivel de acidez, temperatura, nivel de humedad y la presencia de materiales nutrientes.

A continuación se dan algunos resultados de experimentos en donde se realizó alguna prueba con copolímeros de PHBV. Como ejemplo, una muestra de PHBV enterrada en un laboratorio de pruebas, en 32 semanas se perdió el 90 % del peso inicial.

Algunas pruebas con barras y artículos fabricados tales como botellas, demuestran que se biodegradan en un periodo de semanas, perdiéndose aproximadamente el 50 % del peso total en artículos tales como botellas en basureros ambientales durante una exposición de 27 semanas.

Otro experimento incluye el uso de una barra colocada en aguas residuales durante un lapso de 12 semanas mostró una pérdida del 90 % en peso. Otra película inmersa en aguas residuales anaeróbicas se degrada en aproximadamente 1 semana. Las muestras del copolímero colocadas en aire húmedo son inertes, demostrando que la ausencia del ambiente microbialmente activo en el copolímero es bastante estable.

Tres muestras en forma de películas se enterraron durante 6 semanas a una temperatura entre 20 a 25 °C en el suelo. La velocidad de biodegradación decreció en el siguiente orden:

$P(3HB-co-9\%4HB) > PHB = P(3HB-co-50\%3HV)$.

Los datos comparativos de muestras de copolímeros en diferentes ambientes se dan en la tabla 6.4. [29,51,54,59,61,64]

TABLA 6.4 Biodegradación de copolímeros en varios ambientes con un molde de 1mm

| Ambiente | Tiempo para que se observe un 100% de pérdida en peso (semanas) | Velocidad promedio de superficie erosionada por semana (μm) |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Aguas residuales anaeróbicas | 6 | 100 |
| Sedimento estuario | 40 | 10 |
| Aguas residuales aeróbicas | 60 | 7 |
| Suelo | 75 | 5 |
| Agua de mar | 350 | 1 |

6.7.3 Propiedades del material.

Contenido de HV.

Aunque la biodegradación de los copolímeros no parece depender del contenido del monómero HV, la velocidad de biodegradación del copolímero es más rápida en el copolímero PHBV, debido a un incremento en regiones amorfas, comparado con el homopolímero PHB en ciertos ambientes. Los copolímeros conteniendo 10 y 24% de HV presentan un aumento ligero en la velocidad de biodegradación comparados con los homopolímeros en forma de barras moldeadas de 4mm de espesor en un ambiente de aguas residuales aeróbicas y agua de río en una relación 1:1. Los dos copolímeros exhiben velocidades de biodegradación similares.

En aguas residuales anaeróbicas un contenido del 18 % de HV en el copolímero exhibe un 100% de pérdida del peso después de 14 días, considerando que el homopolímero solo presenta un 30 % de pérdida del peso en el mismo período de tiempo.

Peso molecular del polímero.

Como para otros polímeros, las propiedades mecánicas varían poco arriba de cierto peso molecular del copolímero. Para el copolímero, este peso molecular promedio mínimo es aproximadamente 400,000. Por abajo de éste las propiedades mecánicas son reducidas significativamente y a un peso molecular promedio de 200,000 el material es bastante quebradizo.

La velocidad de biodegradación con un 17% de HV en una película del copolímero en una mezcla de tierra:arena:agua a 28 °C en una relación 90:10:50 es más grande para la muestra de más bajo peso molecular inicial (peso molecular promedio igual a 158,000) que el más alto (peso molecular promedio igual a 1,490,000) indicando que la velocidad de biodegradación del copolímero aumenta con el decremento del peso molecular inicial. El peso molecular seccionado debe asegurar las propiedades mecánicas para la aplicación, de manera que no se pueda dar una reducción en el peso molecular con una rápida velocidad de degradación.

Área superficial.

El mecanismo de erosión de la superficie así como la velocidad de biodegradación del copolímero se favorecen con un área superficial grande. En el suelo una película de 50

μm de espesor se degrada más rápido que un molde de inyección de 2mm. Una película de PHB de 75 μm presenta una pérdida del 100% de peso en una semana en un sistema de aguas residuales aeróbicas, comparado con seis semanas para un molde de inyección con 1mm de espesor. Algunas pruebas de biodegradación en películas con copolímeros de varios espesores indican un incremento en la velocidad de biodegradación con una disminución en el espesor de la película.

En una aplicación dada la razón área de superficie/espesor dependerá de las propiedades mecánicas y de barrera requeridas, de manera que la optimización en la velocidad de biodegradación para ésta tendrá limitaciones. [29,40]

6.8 Efecto de reciclar el PHB.

El interés común del PHB se basa en su biodegradabilidad, el considerar un gran volumen de reciclado de este polímero es ignorar una de sus propiedades más importantes, sin embargo, es útil considerar los efectos potenciales del PHB como un contaminante en una corriente de reciclado de polímeros sintéticos convencionales, tales como poliolefinas. El tratamiento térmico causa efectos químicos y mecánicos con una pérdida en el peso molecular del PHB. Este puede producir ácidos crotónicos libres, a partir del hidroxibutirato y los dobles enlaces al final de las cadenas del PHB. También pueden resultar entrecruzamientos debido al carácter vinílico de este sistema. Si la cantidad del PHB no es grande, no causa algún problema significativo en una mezcla de reciclado. Para grandes cantidades de PHB, las metodologías comunes de reciclado usadas en polímeros sintéticos no son convenientes, en este caso, es más viable un composteo o sistema de disposición apropiado tal como un relleno sanitario controlado. [37]

6.9 Aplicaciones.

6.9.1 Médicas.

El PHB se usa en fármacos controlados lo cual abre las aplicaciones en la medicina humana. El polímero se utiliza en forma de cápsulas, las cuales son inyectadas subcutáneamente como una suspensión o dentro de una píldora administrada oralmente.

Las cualidades más importantes del PHB en aplicaciones médicas son: que es biocompatible, produciendo una excepcional respuesta benigna a un cuerpo extraño, y que la velocidad de biodegradación es lenta, por ejemplo un monofilamento de suturas quirúrgicas requiere varios años para ser totalmente absorbido por el cuerpo, afortunadamente, el tiempo tomado para la biodegradación se relaciona al área superficial y la sutura multifilamento o las cápsulas se reabsorben mucho más rápidamente. Algunas aplicaciones del PHB en hospitales podrían ser en la manufactura de alfileres quirúrgicos, suturas quirúrgicas, tapones quirúrgicos, vendajes para heridas y en forma de polvo fino como lubricante para guantes de cirujano. Básicamente hidrofóbicas, las fibras de PHB pueden tratarse para hacer productos de algodón más absorbentes.

Estas fibras presentan la ventaja de que si se olvidan porciones extrañas ya sea de telas absorbentes o vendajes en la herida, no exista preocupación ya que son degradables.

El PHB se usa como un injerto vascular de alta tecnología o como vasos de sangre de fibras muy finas arregladas en forma de un tubo impermeable al agua. En servicio éstos pueden actuar como un "andamio" temporal para nuevos tejidos que van creciendo hacia dentro y ser totalmente reemplazado por tejido natural, esto evita completamente el problema de formación de coágulos en los vasos y eventualmente bloqueo en las arterias sintéticas originándose como resultado directo de la respuesta del cuerpo a los materiales extraños no degradables de las paredes de los vasos.

Algunas mezclas entre copolímeros de PHB y otras sustancias son factibles y tienen un amplio potencial, tal es el caso de la mezcla de PHBV y 2-hidroxietil metacrilato la cual presenta interesantes propiedades tales como parcial hidrofiliidad e hidrofobicidad sobre la misma membrana así como una alteración significativa sobre sus propiedades mecánicas. El material tiene aplicaciones potenciales como portador de fármacos y como un parche intestinal. [48,52,65,66]

6.9.2 Envases.

En 1991, la compañía alemana, Wella, lanzó al mercado una botella de shampoo, siendo el primer producto comercial totalmente manufacturado de copolímeros. El proceso incluye un moldeado vía inyección y un moldeado vía soplado(botella).

Las compañías alemanas de shampoo que lo usan en sus frascos han incrementado sus ventas, parece ser que en gran parte como consecuencia de un reclamo "ecologista".

Muchos de los artículos desechables que encuentran su camino dentro de los sistemas domésticos de lodos pueden elaborarse de PHB o de algunos de sus copolímeros. Estos incluyen las películas de barrera a la humedad y toallas sanitarias. Debido a que la velocidad de biodegradación de películas de PHB en sistemas de disposición de lodos puede variar de unas pocas horas hasta pocas semanas, se puede imaginar un uso para estos productos en la eliminación higiénica de efluentes, en casos donde no fluye el agua, por ejemplo en sitios de campamentos, casas de campo para fiestas o las partes de menos desarrollo en el mundo. Algunas soluciones del copolímero PHB disueltas en diferentes solventes son aplicadas a papel, plásticos biodegradables, madera y diversos artículos. Así el copolímero de 3HB-4HB con un peso molecular de 25.5×10^4 y 58.3×10^4 disuelto en CHCl_3 es aplicado a un artículo recubriéndolo con la solución del copolímero y muestra una buena calidad de impresión y una aceptable repelencia al agua. Esto abre la posibilidad de usar esta mezcla para recubrir diferentes materiales tales como papel y cartón.

Otros esfuerzos se han hecho como es el caso de la Toppan Printing Company quien en 1995 desarrolla un proceso de coextrusión para recubrir cartón, para utilizarlos en contenedores y copas usando el copolímero PHBV.

Un compuesto que es útil también para materiales de empaque, contenedores y materiales médicos contiene 100 partes de PHB y de 1 a 300 del homopolímero ácido hidroxicarboxílico o copolímeros de ácido hidroxicarboxílico-ácido láctico. Así un compuesto conteniendo 50% del copolímero ácido láctico-valerolactona y 50% de PHB es disuelto en CHCl_3 , y secado para dar una película con buena flexibilidad. [30,48,67-72]

6.9.3 Agricultura.

El PHB es particularmente adecuado para aplicaciones donde se involucre la biodegradación en el suelo, ya que el microorganismo sintetizado: *Alcaligenes eutrophus*, se aisló inicialmente de una muestra de suelo colectada en las planicies del norte de Alemania.

Los contenedores para semilleros de plantas y envolturas plásticas para proteger retoños son factibles, pero tal vez el área más fascinante es una liberación controlada.

Si se desea proteger al trigo de las plagas del suelo en invierno, se puede incorporar un insecticida adecuado a los gránulos de PHB y éste se siembra junto con el trigo en otoño. La bacteria empezaría a colonizar el PHB y causar liberación del insecticida después de un período de inducción cercano a una semana, el cual es bastante para la germinación de semillas en un medio químicamente libre. La planta y la flora microbiana crecen lentamente durante el otoño, con la liberación del insecticida. Con la llegada del invierno se obtiene un beneficio adicional, la temperatura del suelo disminuye, la acción microbiana se reduce y menos insecticida es liberado. Esto es ideal, porque la actividad de la plaga también disminuye durante el período de invierno y la actividad química no está siendo desechada. Con la primavera las plagas del suelo retoman, la temperatura del suelo se incrementa fomentándose más la degradación microbiana de los gránulos del PHB y el insecticida está listo y esperando.

Hay también usos del PHB como una matriz biodegradable para fármacos relacionados a la medicina veterinaria. Los polímeros se degradan particularmente bien en el estómago del ganado, lo cual no es sorprendente ya que el contenido del estómago vacuno es una sopa bacteriamente activa diseñada para degradar celulosa. Un ejemplo son las grandes esferas de PHB conteniendo fármacos para mantener al animal libre de parásitos durante un año. Esto ayudaría al agricultor a tener su ganado limpio, ahorrando labores de dosificación individual. [48,73]

6.9.4 Pesca.

Algunas fibras biodegradables son procesadas de poliésteres alifáticos y son útiles para herramientas de pescar tales como: cuerdas y redes. Los poliésteres alifáticos usados son 3HB, 4HB, 3HV, 5HV, entre otros. Así las fibras del copolímero 3HB-3HV en relación 92:8% son hiladas para obtener cuerdas, las cuales son usadas en redes para jaulas de cangrejos. Las redes son fuertes y se biodegradan bien en el mar. [74]

6.9.5 Adhesivos.

El PHB con un PM de 1000-10,000 es útil como un adhesivo en las etiquetas de papel y uniones complicadas, etc., para cubrir contenedores de alimentos de polietileno. [75]

6.9.6 Textil.

Una aglutinante biodegradable, es decir, aquella sustancia que fomenta la adhesión entres dos partes, utilizado en fibras de rayón es preparado como una emulsión de 5-200% de sólidos del copolímero PHBV en agua, el copolímero esta formado de 70-100% de 3HB y 0-30% de 3HV.

Un compuesto conteniendo de 10 a 80 partes de PHB y de 20-90 de policaprolactama es preparado a través de un proceso el cual incluye un enfriamiento de las fibras fundidas por líquidos a $-50-15$ °C y secado a $4-55$ °C. De esta manera 80 partes de policaprolactama y 20 de PHB son procesadas, para dar una fibra con 161 monofilamentos denier(unidad para textiles) y una fuerza a la tensión aceptable, la cual tiene aplicación en manufactura de fibras útiles para ropa de vestir, redes, etc. [76,77]

6.9.7 Especialidades.

El PHB es ópticamente activo, cada unidad del monómero hidroxibutanoico, y cada unidad del monómero hidroxivalérico, tienen un centro quiral y cada uno de éstos tiene la configuración D(-) o "R" sus películas y soluciones giran el plano de la luz polarizada que pasa a través de ellos, hecho que puede aprovecharse en cromatografía para separar isómeros ópticos, usando al PHB como una fase fija quiral. El PHB puede también ser hidrolizado para proporcionar monómeros ópticamente puros para usar como bloques quirales en síntesis orgánicas. Además como los monómeros mayoritarios son todos ácido d-hidroxibutanoico, pueden usarse para sintetizar derivados estereoespecíficos.

La peculiar geometría quiral del PHB tiene otras consecuencias. Por ejemplo, el polímero puede usarse potencialmente en cromatografía para separar isómeros ópticos si se encuentra una forma de magnificar la interacción selectiva con el centro quiral del polímero. La configuración D(-), es muy importante y se encuentra comúnmente en la naturaleza. El monómero D(-) 3-hidroxibutanoico es un constituyente normal de la sangre humana. El

trabajo realizado en ciertos hospitales mostró que este material, se obtiene simplemente hidrolizando el polímero el cual puede ser suministrado intravenosa y oralmente, teniendo un número de ventajas clínicas sobre el comúnmente usado goteo de glucosa. Interesantemente a los pacientes obesos que se les aplicaron estos estudios nunca se quejaron de tener hambre.

Muchos fármacos son activos solamente en forma quiral y constituyen la materia prima para realizar sofisticadas síntesis orgánicas de otros compuestos activos. En Japón se ha reportado la síntesis de 6 productos químicos a partir de monómeros de HB incluyendo hormonas sexuales de animales, una hormona de abeja, una sustancia protectora contra escarabajos y S-citronelol, el cual se usa como fragancia.

Otra propiedad que el PHB comparte con un pequeño número de polímeros incluido el polifluoruro de vinilideno (PVDF) es su piezoelectricidad. La piezoelectricidad se presenta en determinados cristales que tiene la capacidad de generar un voltaje cuando son sometidos a tensiones mecánicas, ya sea de tracción o de compresión, o la capacidad para generar una fuerza mecánica cuando esta sujeto a un voltaje.

Las moléculas del polímero están arregladas en cristales ortorrómbicos, los cuales no tienen centro de simetría, de este modo, bajo la influencia de un campo eléctrico, los cristales se expanden en una dirección y se contraen en otra. A la inversa, cuando estos polímeros se comprimen generan un potencial eléctrico a través del cristal. Esta simetría particular de los cristales del PHB es tal que al existir una deformación ya sea bajo presión hidrostática o en respuesta a una expansión térmica, pero no con una simple tensión, se genera un cambio de superficie que a su vez induce un campo electromagnético. Estos efectos se usan en la manufactura de equipos Hi-Fi y otros equipos electrónicos incorporando películas orientadas de PVDF, abriendo la posibilidad de que el PHBV pueda reemplazar a las películas del PVDF, por su semejanza en esa propiedad.

La clave estructural necesaria para que un cristal sea piezoeléctrico es la ausencia de un centro de simetría. Cuando el PHB se sintetiza químicamente, está compuesto de monómeros unidos en una forma aleatoria "d" o "l". Los polímeros biológicos, sin embargo, contienen monómeros todos de la misma configuración, consecuentemente, la estructura no puede tener un centro de simetría.

El efecto piezoeléctrico es típico de muchos polímeros biológicos tal como el poli(γ -metil-L-glutamato) pero éste en un orden de magnitud menor que el poli(fluoruro de vinilideno). Se ha propuesto que esta propiedad se puede usar, por ejemplo en el diseño de un sensor de presión, es decir, diseñar un piezocardiograma, el cual funciona a través de una variación de presión provocada por la pulsación del corazón, donde el PVDF no es adecuado porque las repuestas piezoeléctricas pueden interferir con la fuerza del mismo, debido a su magnitud.

El PHB tiene propiedades piezoeléctricas similares al hueso natural. Además, se conoce que el hueso es fortalecido y reparado por estimulación eléctrica. Entonces, se puede imaginar que en la fractura de un hueso se puede fijar una placa hecha de PHB reforzado con compuestos de propiedades mecánicas semejantes, estimulando el crecimiento del hueso y su cura. La mayor ventaja del PHB sobre los termoplásticos clásicos es que tal placa en el hueso es biodegradable y puede ser desechada en lugar de absorberse lentamente en el cuerpo, no habiendo la necesidad de una segunda operación para removerla.

Mezclas de PHB con otros compuestos se han dado para la producción de películas piezoeléctricas. Un compuesto reportado contiene 70 % de zirconato de titanato en forma de polvo y 30 % de PHB. El zirconato de titanato es mezclado con el PHB, disuelto en un solvente orgánico (CHCl_3). Así una película piezoeléctrica se forma sobre la superficie, la cual es útil en la industria. [48,78]

6.9.8 Artículos personales.

Algunas aplicaciones especiales han aparecido a la fecha como es el caso de la manufactura de laminas plásticas, las cuales son preparadas con el copolímero 3HB-3HV. Este copolímero es preparado extruyendo el copolímero sobre rodillos, enfriándolo a una temperatura de 50-80 °C, causando la solidificación de la lamina y enrollando la laminas alrededor de unos rodillos durante 15 s para formar las laminas. Las laminas son útiles para preparar tarjetas y tarjetas de crédito.

Una de las aplicaciones apoyada en este principio fue lanzada al mercado en Mayo de 1997 es la fabricación de tarjetas de crédito, siendo posible a través de la colaboración entre Greenpeace y el British Co-operative Bank. Esa tarjeta fue desarrollada por la NBS

Card Services, en conjunto con el Co-operative Bank y Monsanto, la cual es el productor del copolímero. La tarjeta es denominada tarjeta Greenpeace Visa, la cual es procesada del copolímero PHBV.

A la fecha la mayoría de las tarjetas son manufacturadas de policloruro de vinilo(PVC), que tiene el inconveniente de ser un contaminante. El punto principal es que el PVC al ser producido y depositado origina productos químicos dañinos al ser liberado en el ambiente. El más importante es la dioxina, la cual es tóxica, causando trastornos hormonales y cancerígenos. Aunque la tarjeta no esta libre de PVC debido a que contiene una tira magnética, una tira para la firma, hologramas y tintas de impresión.

El volumen de tarjetas de crédito en el mundo es enorme, y la mayoría se debe renovar cada año, ocasionado un gran problema en los residuos, además de que existen muchas más tarjetas tales como: tarjeta de tiendas, tarjetas de teléfono y membresías, entre otras. En 1996 en Japón fue lanzado al mercado un rastrillo biodegradable, el cual consta de una doble hoja con cabeza reemplazable. El mango y la cabeza son manufacturadas del copolímero PHBV. Las hojas son de acero inoxidable y el embalaje de papel.

El artículo es procesado a través de una inyección para el mango y un moldeado por inserción para la cabeza del rastrillo. [69,79,80]

6.9.9 Papelera.

Una aplicación con un compuesto de PHB es la elaboración de un toner electrográfico, es decir, aquel compuesto usado en la reproducción de imágenes por medio de la electricidad, por ejemplo vía fotocopiadoras. El compuesto contiene una resina aglutinante y un agente colorante, la resina aglutinante contiene una resina biodegradable por ejemplo el copolímero 3HB-4HB. El toner produce una buena calidad en imágenes y el toner consumido no es contaminante. [81]

6.10 Economía.

El principal factor para producir a gran escala el PHB y sus copolímeros es el costo. Con los niveles de producción actuales (300,000 kg./año) el precio es de 17.5 a 22 U.S.Dll/kg, se proyecta bajar a 9 U.S.Dll/kg en los siguientes años, cuando empiece a trabajar una

nueva planta capaz de producir 4.5 a 9 millones kg./año. El precio hace difícil competir con plásticos tal como el polipropileno el cual tiene un costo de 0.66 a 1.00 U.S.Dll/kg. Existen ejemplos donde se da un mejoramiento tecnológico simultáneamente con la reducción económica de materiales nuevos; sin embargo con los precios actuales, la pequeña producción y alto valor de adición, la salida idónea para el PHB y sus copolímeros son las aplicaciones especializadas en lugar de un escalamiento de producción y aplicaciones de plásticos comunes.

El costo de producción de PHBV tiene tres componentes principales: materiales, principalmente la fuente de carbono; el proceso de fermentación, incluyendo aislamiento del polímero y su purificación y cargos de capital relacionados. Las mejoras en la fermentación y tecnología de extracción de polímeros, así como una economía de escala, aumentan la competitividad de estos productos; actualmente el alto costo se debe principalmente al costo del sustrato y el proceso de separación. Una alternativa incluye el uso de otros sustratos tales como metanol, melaza y hemicelulosa hidrolizada. La tabla 6.5 da el costo del sustrato por tonelada métrica de PHB producido, para una variedad de sustratos, tomando en cuenta la variación en rendimiento del PHB con el sustrato. Se observa, que reemplazando la glucosa como sustrato se pueden reducir costos; por ejemplo, usando lactosa y hemicelulosa hidrolizada. Aún con el costo del sustrato alto se pueden usar bacterias fotosintéticas tales como *Rhodobacter* o *Rhodospirillum* para producir el PHB con luz solar; esto sería práctico si se da un mejoramiento sustancial en la productividad. [37,54,82]

6.10.1 Desarrollo comercial.

El desarrollo activo de productos de PHBV ha sido facilitado por la eficiencia de la planta piloto ubicada en Billingham, U.K. El producto se halla disponible como una suspensión concentrada de gránulos(látex), como polvo o en forma de gránulos.

El látex se ha propuesto como una alterativa para uso comercial como aglutinante en aplicaciones de polímeros o revestimiento en papel y en el campo de las fibras. Otra vía novedosa es como protector electrostático de películas directamente revestidas con polvos de PHB en rollos continuos de papel. Las propiedades de barrera a la humedad del

TABLA 6.5 Efecto del costo del sustrato por tonelada métrica sobre el costo total de producción de PHB

| Sustrato | Costo aproximado (U.S.DII/ton.métrica de sustrato. fermentable) | Producción de PHB/sustrato | Costo de sustrato./PHB (U.S.DII/ton.met. de PHB) |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Metanol | 184 | 0.18 | 1,020 |
| Etanol | 502 | 0.50 | 1,005 |
| Ácido acético | 705 | 0.33 | 2,135 |
| Glucosa | 493 | 0.33 | 1,495 |
| Fructuosa | 517 | 0.33 | 1,565 |
| Sacarosa | 790 | 0.33 | 2,395 |
| Melaza de caña | 220 | 0.42 | 524 |
| Lactosa (queso, suero de leche, suero de queso) | 71 | 0.33 | 215 |
| Hemicelulosa hidrolizada | 69 | 0.20 | 345 |
| Ácido láctico (fermentado de suero de queso) | 173 | 0.33 | 525 |

papel recubierto reportadas son aceptables para el látex y los polvos recubiertos, con una retención de la biodegradabilidad y reciclabilidad para las fibras de papel.

La extrusión de los gránulos formulados para el papel recubierto tiene un desarrollo activo para producir artículos biodegradables en el mercado de comida rápida.

Algunos recipientes de envasado para los aceites lubricantes o detergentes líquidos han demorado su presencia en el mercado por razones de costo. El laminado de papel recubierto con PHBV puede ser un atractivo para bajar el costo de aplicaciones de envasado.

Después del desarrollo del PHBV como un termoplástico, la principal causa para demorar su uso masivo se debe factores económicos. Al mismo tiempo, otros termoplásticos semi-biodegradables de más bajo costo rivalizan en el mercado potencial, por ejemplo frecuentemente se encuentran mezclas de almidón gelatinoso con termoplásticos sintéticos como la poli-caprolactama la cual es comparable al PHBV en biodegradabilidad y temoplasticidad, aunque este material es de más bajo peso molecular. [30,37]

A la fecha los productos comerciales de polímeros biodegradables sintéticos de mayor penetración en el mercado son:

BIOPOL (ICI Biological Products and Fine Chemicals, Billingham, Cleveland, UK).

BIOMER (PCD Polymere GesmbH., A-4021 Linz/Austria, St. -Peter-Str.25).

6.11 Perspectivas. El cultivo de los plásticos.

Con el fin de obtener plásticos degradables abundantes y baratos, se estudia la posibilidad de "cultivarlos" en lugar de sintetizarlos. Algunas bacterias ya se pueden usar para producir polímeros plásticos.

Ya se ha logrado transferir los genes que codifican las enzimas productoras de PHB a la *Escherichia coli*, la bacteria mejor conocida y de más fácil manipulación. Esta transferencia modifica la estructura genética de las bacterias, incrementa y facilita el proceso de obtención de los polímeros deseados. Una de las limitaciones más importantes consiste en que una vez que las bacterias han producido los plásticos, quedan aún muchas dificultades por resolver para su obtención.

En el proceso de separación de las mismas se han logrado obtener mutantes que expulsan los polímeros cuando la temperatura aumenta, sin necesidad de usar disolventes perniciosos para las bacterias y para el proceso de producción. Con todo esto se han disminuido significativamente los costos.

Otra perspectiva consiste en realizar una modificación genética de plantas como el maíz para que produjesen plástico en lugar de almidón. El insertar los genes que codifican las enzimas adecuadas para producir los polímeros no es difícil; lo que es difícil es regular su función una vez que están dentro. Es más, puesto que no pueden metabolizar PHB, las semillas no crecerían. Esto podría solucionarse creando híbridos estériles o implantando enzimas que hagan hidrolizable al PHB en las semillas. Sería aún mejor emplear papas en lugar de maíz porque sus raíces son órganos de reserva, no esenciales para su reproducción. [33,83,84]

DISCUSION

7. DISCUSION

El descubrimiento de los polímeros data casi desde la aparición del hombre, desde entonces ha aprovechado las características de los polímeros para satisfacer alguna de sus necesidades, con ese afán de supervivencia y la búsqueda de mejores satisfactores que le permitan tener un nivel de vida más cómodo. Una sustancia puede ser considerada como polímero si posee un peso molecular mínimo de 1,000 o por la menos contener 100 unidades repetitivas, el cual fijara el tamaño de la molécula y determinara sus propiedades tales como punto de fusión, resistencia, etc.

La clasificación de los polímeros es muy amplia, pero la más utilizada es basada en su uso final. En ésta se incluyen una serie de términos como elastómeros, adhesivos, fibras y plásticos. El caso de más interés son los plásticos, por su amplio rango de aplicaciones. Los plásticos se clasifican en termoplásticos y termofijos, basándose en sus propiedades físicas y químicas. Los plásticos que son más susceptibles de sufrir alguna modificación ya sea a nivel estructural o a nivel de apariencia física son los termoplásticos, por la particular estructura química que presentan (cadenas lineales y enlaces de Van der Waals).

La revolución industrial marca el inicio de la explosión masiva de los residuos sólidos, debido a que se desarrollaron actividades y procesos productivos que generan grandes cantidades de residuos sólidos. En la actualidad algunos organismos internacionales, para un mejor control de los residuos sólidos han clasificado en una serie de categorías a los mismos. Dentro de la clasificación generada se encuentran los residuos sólidos municipales, los cuales tienen una importancia y repercuten de manera relevante sobre el ser humano en la actualidad y a futuro. Estos provienen de diferentes fuentes y están formados por sustancias que se generan en casas-habitación y residuos industriales que derivan de un proceso, entre otros.

Con fines comparativos, algunas dependencias privadas y publicas, han realizado estudios del comportamiento de los residuos sólidos como es el caso de Franklin Associates Ltd., reportó que en los E. U. A. los plásticos representaban un 8.5% de los RSM en 1990, con una clara tendencia a aumentar en los siguientes años, el 61 % de los

plásticos producidos fueron enviados a los RSM, donde solamente el 1.1 % fueron reciclados.

En E. U. existen tres métodos de disposición de residuos que han permitido sacar provecho a los residuos generados y aprovechar los espacios físicos con que cuenta para la disposición. Tal es el caso del método denominado relleno sanitario el cual según lo indica la tabla 3.16 representaba en 1995 el 53% contra el 72.7% que representaba el 1990. Esta disminución se debió principalmente al uso de otras alternativas como el reciclado el cual tubo un aumento porcentual. El composteo reporto el mayor aumento, en 1990 representaba el 0.3 % contra el 24.2 % en 1995, debido al hecho de su aprovechamiento en la agricultura.

En México según los datos reportados en la tabla 3.9 los plásticos tenían en 1994 una participación nacional del 4.6% con una tendencia a aumentar, fomentada principalmente por el cambio que vive el país de una economía agrícola a industrializada.

Con los datos reportados en las tablas 3.9 y 3.10 realizando un análisis en cifras reportadas para los plásticos con respecto al comportamiento nacional y en específico el de la Cd. de México, D. F. se observa que en el ámbito nacional se desechan 1.29 E09 toneladas/año contra 0.36 E09 toneladas /año del D.F. Esta entidad aporta aproximadamente el 28 % de toda la participación nacional, permitiendo catalogarla como una de las mayores fuentes generadoras de residuos plasticos, la cual deberá buscar otras alternativas de disposición y/o tratamiento ya que estos materiales tiene una vida muy larga, aunado al hecho de la disminución de espacios físicos, altos costos de recolectado, entre otros.

En México, en los últimos años se nota una tendencia a promover una cultura de reciclar algunos materiales con cierto valor económico, pues hasta el año de 1993 los datos revelaban que de la producción total en ese año el 47% se uso en envases como botellas, bolsas, películas, artículos de servicio y vasos desechables, donde solamente el único artículo que se recuperó y se puede recuperar por reciclabilidad son las botellas procesadas con polietilentereftalato y mientras tanto los demás artículos plásticos pasan a engrosar las cantidades de los RSM, procesados principalmente a partir de polietileno, propileno y poliestireno. Otros datos muestran que el sistema más común de disposición

de los RSM en México es el tiradero a cielo abierto, representando en 1994 el 82.84%, del cual se extrae un porcentaje insignificante de plásticos del total producido(0.03%).

El problema de la permanencia de los plásticos al ser depositados en el medio ambiente en el ámbito mundial se la ha combatido con una serie estrategias incluyendo las tecnologías que producen materiales desechables pero que presentan la característica de ser asimilados por la naturaleza después de usarse, en un periodo relativamente corto de tiempo.

Para que un producto llegue a ser asimilable, es decir degradable en cualquier forma, deben presentarse en la cadena principal y ramificadas algunos efectos como son: la escisión de la cadena y la despolimerización, entre otros. El efecto primordial que se manifiesta es la escisión de la cadena principal debido a la cantidad de fuentes o agentes que pueden causarla, tales como: el calor, el ozono, la luz, entre otros, seguido por una despolimerización.

En la actualidad no existe un mecanismo único para la degradación debido a la interacción de algunos factores tales como: el tipo de cadena, los grupos funcionales presentes, los factores ambientales, las características físicas, etc. Ante este problema y para tener un mecanismo que se aproxime más al estudio del proceso analizado, se hace una clasificación de tipos de degradación, esto se logra aislando cada manifestación. Los tipos de degradación más comunes son fotodegradación y biodegradación, el primero basado en el efecto de la luz solar sobre los grupos específicos que pueden asimilar a la misma y romper los enlaces químicos, el segundo requiere la presencia de bacterias u hongos que consuman a la sustancia.

Algunas manifestaciones de degradación a simple vista son: consistencia frágil y quebradiza, pérdida de transparencia, y a un nivel estructural: cambio de la estructura química, pérdida de plastificantes, generación de radicales libres, pérdida de propiedades mecánicas, entre otras. Cabe señalar que no todo es benigno ya que en algunos casos pueden presentarse efectos dañinos producidos por la degradación de una sustancia.

La biodegradación analizada con más detalle se lleva a cabo por vía mecánica o química. La vía química involucra la acción de enzimas, liberadas por bacterias u hongos sobre la sustancia, generando productos como CO₂, agua y ácidos carboxílicos en un medio

aeróbico. Las enzimas son catalizadores biológicos las cuales ocasionan que la velocidad de degradación llegue a cambiar, aunque esto depende de factores tales como pH y temperatura, los cuales marcarán si se presenta una actividad enzimática o no.

Para que se lleve a cabo la biodegradación de una sustancia se deben cumplir algunos requisitos tales como: presencia de un microorganismo y de nutrientes minerales. En ciertas ocasiones otros factores llegan a obstaculizar o favorecer el proceso como es la presencia de ciertos grupos funcionales, tal es el caso de sustancias que poseen enlaces éster, los cuales son más susceptibles a un ataque microbiano. Respecto a este punto se han hecho algunos estudios utilizando pruebas de la ASTM. Por ejemplo el plástico sintético denominado caprolactama es más susceptible según la prueba realizada, por presentar enlaces éster en su cadena, en cambio el poliestireno es menos susceptible con la misma prueba, por la presencia de enlaces aromáticos. Otros factores determinantes son la presencia de ramificaciones y el peso molecular del polímero. El estar ramificada una sustancia ocasiona que sea lentamente asimilada, parece ser que se debe a la acción específica de la enzima con respecto a la configuración y estructura química. En cambio una cadena lineal es más susceptible de ser atacada por el microorganismo posiblemente debido a la tendencia natural de las enzimas de atacar desde tiempos ancestrales solamente cadenas lineales presentes en polímeros naturales como el almidón.

Un peso molecular menor en los polímeros sintéticos ayuda al proceso de biodegradación, por ejemplo el dodecano con un peso molecular de 170 es más asimilable que el tetratetracontano con peso molecular de 620.

Al realizar estudios de biodegradabilidad sobre plásticos sintéticos no debe olvidarse que estos no son totalmente puros, ya que son contaminados durante el proceso, además que se le agregan una serie de aditivos para mejorar su procesado.

El proceso de oxidación es el paso inicial de biodegradación en donde se logra reducir el peso molecular de la sustancia, seguido de una serie de procesos biológicos. En un ambiente anaeróbico parece ser que ciertos microorganismos utilizan algunos elementos químicos de la molécula produciendo una disminución del peso molecular.

En términos generales la biodegradación ambiental procede con la acción de una enzima secretada por microorganismos, la cual es trasladada de la célula al plástico por medios

acuosos. Entonces la enzima ataca la molécula del polímero, transformándola en productos pequeños para introducirse en el microorganismo. En un ambiente donde falte un medio adecuado (humedad, pH, etc.) la biodegradación suele proceder muy lentamente, de ahí la importancia de los factores ambientales apropiados.

Los plásticos biodegradables corresponden a una etapa de desarrollo tecnológico impulsado principalmente por factores económicos en los 80's y retomado nuevamente por el reclamo de la población mundial de conservar y preservar el medio ambiente. El caso más estudiado y relevante es el polímero denominado polihidroxibutirato (PHB), debido a una serie de características propias, tales como: abundancia en el medio, derivado de materia prima asequible, procesable en una planta química, entre otras. El polímero se produce en concentraciones magnificadas a través de una fermentación controlada debido a que en la naturaleza es escaso produciéndose en promedio de 1 a 30% del peso del microorganismo.

El polímero tiene un número de características propias sobresaliendo sus propiedades de tal manera que ha llegado a ser comparado abiertamente con otros polímeros clásicos como el polipropileno y el polietilenterftalato en sus propiedades físicas, aunque sus propiedades químicas sean totalmente diferentes.

Debido a que las cadenas del PHB pueden ser modificadas, se creó una serie de copolímeros, con distintas propiedades físicas las cuales ayudan a que sea más fácilmente procesado. Un factor importante que regula las propiedades físicas es el contenido del monómero HV, por ejemplo si se desea producir una botella para contener líquidos, el contenido de HV del cuerpo de la misma debe ser alto con objeto de producir un material resistente y flexible. En cambio la tapa debe tener un bajo contenido de HV para que sea más rígida.

Hasta la fecha se han desarrollado varias tecnologías que aprovechan a este polímero. El primer proceso implantado industrialmente utilizó el microorganismo *Alcaligenes eutrophus* tanto por su facilidad para extraer el producto como por su mayor contenido de polímero. Durante los seis días de fermentación intermitente se usó glucosa como alimentación. El proceso de extracción usa una serie de digestores enzimáticos y agua

para purificar el producto. El producto final es un polvo, el cual puede procesarse en equipo estándar de elaboración de plásticos.

En un proceso reciente la compañía australiana Chemie Linz AG produce homopolímeros de PHB usando como materia prima la sacarosa y el microorganismo *Alcaligenes latus* que realiza la fermentación. Este proceso opera en dos etapas, en la fermentación se obtiene una suspensión concentrada de células, que posteriormente se utiliza en la etapa recuperación para obtener el producto final en forma de polvo.

Una de las propiedades más fascinantes que presenta el producto es su facilidad a ser asimilado por microorganismos como bacterias y hongos. La ruta de biodegradación parece incluir la acción de enzimas las cuales rompen los enlaces, dando productos solubles que son absorbidos por el microorganismo. Esta rapidez a biodegradarse depende de muchos factores tales como: contenido del monómero hidroxivalerato (HV), el peso molecular, el área superficial, la textura y la presencia de actividad microbiana. Aunque el PHB es casi degradable en todos los medios microbially activos presenta ciertas tendencias preferenciales en algunos de ellos, los experimentos realizados muestran el siguiente orden de velocidad de degradación de mayor a menor: agua residuales anaeróbicas, sedimento estuario, aguas residuales aeróbicas, suelo y agua de mar. Se observa que faltan una serie de medios benignos para la biodegradación, tales como el estomago de diferente ganado como el vacuno, agua de río o in vivo, de los cuales no existen datos suficientes que señalen la velocidad de degradación y comportamiento con respecto a los otros medios.

Una de las tendencias que presentan los plásticos en general es que después de usarse se desechan, ante esto en algunos países se fomenta una cultura de reciclar los materiales plásticos. El querer reciclar el PHB, que es un plástico, no es adecuado porque llegaría a contaminar las corrientes de otros plásticos, causando serios problemas por sus características químicas. Lo más conveniente para su disposición es usar otro método como el composteo.

El producto final tiene un amplio campo de aplicaciones incluyendo las médicas, envases, agricultura, artículos personales y especialidades, entre otros. De éstas las que favorecen su desarrollo son las especializadas, debido a que el PHB y sus copolímeros tienen una

gama muy amplia de propiedades especiales que pueden ser explotadas en pequeña escala con alta expectativa económica por microempresas, siendo particularmente adaptables para todo tipo de desarrollo.

Para desarrollar masivamente un producto no solamente influye el hecho de que sea novedoso, sino también que sea factible económicamente, como factores principales. Uno de los retrasos más fuertes que han obstaculizado la producción a gran escala del PHB es precisamente el costo. Con costos de 1993 se comparó el precio del PHB que tenía un valor de 17.5 a 22 U.S.Dll/kg., contra el del PP con un costo de 0.66 a 1.0 U. S. Dll/kg., es claro que el PHB es casi 20 veces más caro, siendo poco atractivo para producirse y aplicarse en usos comunes por lo general baratos, la salida sería las aplicaciones especiales.

Analizando el proceso de elaboración del polímero los costos que llaman la atención y tienen más influencia sobre el producto final son: el sustrato y el proceso de separación. Por ello las investigaciones actuales trabajan sobre este punto de tal manera que se han propuesto una serie de alternativas que tienden a bajar el costo de producción como es el desarrollo de nuevas tecnologías y la sustitución de sustratos; aunque también es factible la sustitución de los microorganismos, esto parece o poco investigado a la fecha o requerir mucho más tiempo para una investigación de este tipo ya que se involucran necesariamente otros campos especializados como la genética.

CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES

La documentación es una herramienta que apoya el desarrollo profesional de los egresados del área química.

La revisión bibliográfica llevada a cabo permitió compilar la información más relevante que puede caracterizar a un polímero de tipo biodegradable y los factores que pueden afectarlos, además de su impacto como una solución a problemas de nuestro entorno.

La diversidad de polímeros es tan amplia que es necesario realizar una división, los plásticos corresponden a esta clase de sustancias, de éstos solamente los termoplásticos son factibles de modificar en sus propiedades generales por una fuente externa.

En el mundo de hoy los residuos sólidos forman un problema, en donde su solución implica involucrar todas las áreas del conocimiento humano.

En los residuos sólidos sobresalen los plásticos, los cuales tienen la característica general de permanecer en el medio ambiente por siglos sin sufrir cambios en su apariencia y estructura, debido a las consideraciones y propiedades con que fueron diseñados.

El impacto que pueden tener los plásticos en los RSM tanto en México como en el resto del mundo muestran un aumento, ante esta circunstancia se tienen que tomar medidas para abatir este crecimiento. Algunas medidas que se han tomado en otras ciudades del mundo incluyen la legislación en el uso de ciertos materiales desechables que representan un peligro directo al medio y a los animales, aunque en nuestro país apenas se empieza a regular el uso de estos materiales.

Actualmente se manejan una serie de opciones en el control de residuos sólidos como: incineración, composteo, reciclado y uso de productos degradables en el medio ambiente, aunque las dos primeras en nuestro país están pocas desarrolladas, la tercera muestra una muy leve tendencia de crecimiento y la cuarta aunque está poco o escasamente desarrollada tiene un gran potencial por el apoyo social que presenta.

Una molécula -producto- para que sea degradable debe ser susceptible de modificación en la cadena principal como resultado de la ruptura de los enlaces, conduciendo a una reducción del peso molecular y a un cambio en la estructura química.

El identificar los tipos de degradación que suelen manifestarse en el medio ayuda a entender el comportamiento de una sustancia, que aunque se suelen aislar para un mejor estudio están interrelacionados, es decir no existe un tipo de degradación único. Uno de

los casos más relevantes de degradación es la biodegradación, la cual para que se lleve a cabo requiere ciertas condiciones, ya que depende de factores que la favorecen u obstaculizan.

La utilización de productos degradables tiene la particularidad de que son materiales semejantes física y mecánicamente a los materiales convencionales pero después de un período de tiempo son deteriorados en su apariencia y estructura por factores naturales o inducidos. De toda la gama de productos degradables existentes, los plásticos biodegradables son una posible solución al reclamo social de preservar el ambiente, en especial el PHB y sus copolímeros, por su particular propiedad de degradarse en un gran número de medios microbially activos. Una ventaja adicional sobre los plásticos convencionales es que el PHB y sus copolímeros son producidos a partir de recursos renovables y se procesa como un termoplástico convencional, este polímero puede en el futuro ser el sustituto de los polímeros derivados del petróleo.

Este plástico presenta un potencial en muchas áreas de aplicación tecnológica y se espera utilizar en otras áreas. Actualmente el polímero no es utilizado en forma masiva por cuestiones económicas tales como producción en baja escala, alto costo de elaboración aunque se espera que se produzca en forma masiva logrando bajar sus costos. También existen otras líneas de investigación para bajar costos, como modificación de proceso y utilización de otra materia prima, entre otras.

En general utilizar plásticos biodegradables, en especial aquellos que son propicios a la degradación tal como el PHB y sus copolímeros, permitirá reducir el impacto de los plásticos en los residuos sólidos municipales, ayudando a que la capacidad de la naturaleza para disponer cíclicamente sus residuos generados no sea rebasada, ya sea en la atmósfera, en los cursos de agua y sobre el suelo, aunado a que los seres humanos no pueden exceder esta capacidad natural para la disposición de sus residuos indeseables o se impondrá un desequilibrio ecológico sobre la biosfera.



BIBLIOGRAFIA



BIBLIOGRAFIA

- [1] Driver, W. E., Química y tecnología de los plásticos, Ed. CECSA, México, 1991.
- [2] Sperling, L. H., Introduction to Physical Polymers Science, Second Edition, Wiley-Interscience Publication, USA, 1992.
- [3] Seymour, R. B., Introduction to Polymer Chemistry, Mc. Graw-Hill Book Company, USA, 1971.
- [4] Velasco, M. U., y Mehrenberger, P. Y., Los polímeros: síntesis y caracterización, Ed. Limusa, México, 1980.
- [5] Krevelen, D. W., Properties of polymers: their correlation with chemical structure, Third Edition, Elsevier, Netherlands, 1990.
- [6] The Open University, Macromoléculas, Mc. Graw-Hill, Colombia, 1974.
- [7] Billmeyer, F. W., Ciencia de los polímeros, Ed. Reverté, España, 1978.
- [8] Madruga, E. L., ¿Qué es un polímero?, Revista de plásticos modernos, No. 466, (1995).
- [9] Saunders, K. J., Organic Polymers Chemistry: An introduction to the organic chemistry of adhesives, fibers, paints, plastics and rubbers, Second Edition, Ed. Chapman Hall, London, 1988.
- [10] Cowie, J. M. G., Polymers: Chemistry & Physics of modern materials, Second edition, Chapman and Hall, USA, 1991.
- [11] Martínez de las Marías, P., Química y física de los altos polímeros y materias plásticas, Ed. Alhambra, México, 1972.
- [12] Rodríguez, F., Principios de sistemas de polímeros, El Manual Moderno, México, 1984.
- [13] Chaussin, C., Manual de plásticos, Editorial Hispano Europea, España, 1967.
- [14] Meysenbug, C. M. V., Tecnología de plásticos para ingenieros, Vol. IV, Ediciones URMO, España, 1973.
- [15] Bodini, G., Moldes y maquinas de Inyección para la transformación de plásticos, Tomo I Ed. Mc. Graw-Hill, México, 1992.
- [16] Bellido, J. A., Macromoléculas, UNAM, I. de Inv. en Materiales, México, 1981.

- [17] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.18, Third Edition, Wiley-Interscience publication, USA, 1982.
- [18] Tchobonoglouss, G., et. al., *Engineering Principles and Management Issues, Solid Wastes*, Vol. 1, Marcel Dekker, USA, 1985.
- [19] Secretaria de Desarrollo Social-INE, *Informe de la Situación General en Materia de Equilibrio Ecológico y Protección al ambiente 1993-1994*, México, 1994.
- [20] Klemchuk, P. P., *Degradable plastics and the solid waste problem in the United States*, Materials Life, Vol.4, No. 1, 17., (1992).
- [21] Porter, J. W. Ph. D., *Recycling in America: 25% and Beyond*, Solid Waste Technologies, Vol. 10, No. 3, 12, (1996).
- [22] Engel, S., *Small weights, big difference*, Resource Recycling, Vol. 15, No. 10, 20, (1996).
- [23] INEGI, *Estadísticas del Medio Ambiente*, México, 1994.
- [24] D.D.F.-D.G.S.U, Dirección Técnica de Desechos Sólidos, *Memorias de gestión*, México, 1996.
- [25] INAP-Centro de estudios de administración municipal, *Administración de los residuos sólidos en el municipio*, Guía técnica 19, México, 1986.
- [26] Davila, V. A. y Flores, V.V., *Tratamiento y Disposición Final de Residuos Sólidos Municipales*, División de educación continua, Facultad de Ingeniería, UNAM, México, 1993.
- [27] Mark, H. F., et. al., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 4, 2nd. Edition, Wiley-Interscience Publication, USA, 1985.
- [28] Hamid, S. H., et. al., *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, USA., 1992.
- [29] Vert, M., et. al., *Biodegradable Polymers and Plastics*, Royal Society of Chemistry, Francia, 1992.
- [30] Fritscher, C., *Degradable polymers*, Int. J. of Materials and Product Technology, Vol. 9 Nos. 4/5/6, 482, (1994).
- [31] Reich, L. Ph. D., *Elements of Polymer Degradation*, Mc. Graw-Hill Book Co., USA., 1971.
- [32] Mondragon, J. y Cortes, G., *Aspectos generales en fotodegradación de polímeros*, Revista de Plásticos Modernos, No. 455, Mayo, 465, (1994).

- [33] Peñuelas, J., Plásticos degradables, AQEIC Boletín Técnico, Vol. 43, No.2, 75,(1992).
- [34] Laguna, O., et. al., Reciclado de residuos plásticos procedentes de aplicaciones agrícolas, Revista de plásticos Modernos, No. 468, Junio, 561, (1995).
- [35] Bicerano, J., Prediction of polymer properties, Marcel Dekker, USA, 1993.
- [36] Catalina, F., Los polímeros y la radiación ultrasónica, Revista de Plásticos Modernos, No.430, Abril, 433, (1992).
- [37] Griffin, G. J. L., Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers, Blackie Academic & Professional-Chapman Hall, U. K., 1994.
- [38] Schnabel, W., Polymer Degradation: Principles and Practical Applications, Hanser International, Germany, 1981.
- [39] Guillet, J., Polymers and Ecological Problems, Plenum Press, USA, 1973.
- [40] Huang, J., et. al., Biodegradable Plastics, Advances in Polymer Technology, Vol. 10, No. 1, 23, (1990).
- [41] Taylor, L., Degradable plastics: solution or illusion?, Chemtech, Vol. 9, Nos. 7-12, 542, (1979).
- [42] Seymour, R. and Carraher, C. E., Polymer Chemistry an Introduction, Third Edition, Marcel Dekker, USA, 1992.
- [43] Glass, J. E. and Swift, G., Agricultural and Synthetic Polymers Biodegradability and Utilization, ACS Symposium Series 433, USA, 1990.
- [44] Scott, G., Polymer stabilization and controlled degradation: Two sides of the same coin, Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium, No. 55, 3, (1994).
- [45] Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 19, Wiley-Interscience Publication, USA, 1996.
- [46] Barenberg, S. A., et. al., Degradable materials: perspectives, issues, and opportunities, CRC press, USA, 1990.
- [47] ASM International Handbook Committee; Editorial Steering committee, Epel, J. N., et. al., Engineering plastics, ASM International, USA, 1988.
- [48] Holmes, P. A., Applications of PHB -A microbially produced biodegradable Thermoplastic, Phys. Technol., Vol. 16, 32, (1985).

- [49] Steinbüchel, A., Biodegradable plastics, Current Opinion in Biotechnology, Vol. 3, 291, (1992).
- [50] Brandl, H., et. al., Plastics from Bacteria and for Bacteria: Poly(β -Hydroxyalkanoates) as Natural, Biocompatible, and Biodegradable Polyesters, Advances in Biochemical Engineering / Biotechnology, Vol. 41, 77, (1990).
- [51] Mukai, K. and Doi, Y., Microbial Degradation of polyesters, Progress in industrial microbiology, Vol. 32, 189, (1995).
- [52] Howells, E. R., Single cell protein and related technology, Chemistry and Industry, 7 August, 508, (1982).
- [53] Barham, P.J., et. al., Crystallization and Morphology of bacterial thermoplastic: poly-3-hydroxybutyrate, Journal of Materials Science, Vol. 19, 2781, (1984).
- [54] Linddell, J. M., Biopol polyester: ICI's truly biodegradable polymer, Spec. Publ. -R. Soc. Chem. (Chem. Ind. - Friend Environ.), Vol. 103, 10, (1992).
- [55] Baptist, J. N., poly(β -hydroxybutyric acid), U. S. Patent 3,044,942, (1962), to W. R. Grace & Co C. A. 57, 12725d(1962).
- [56] Kumagai, Y., et. al., Enzymatic degradation of microbial poly(3-hydroxybutyrate) films, Makromol. Chem., Vol. 193, 53, (1992).
- [57] Owen, A. J., Some dynamic mechanical properties of microbially produced poly- β -hydroxybutyrate/ β -hydroxyvalerate copolymers, Colloid & Polymer Science, Vol. 263, No. 10, 799, (1985).
- [58] Gebelein, C. G. (ed.), Biotechnology and Polymers, Plenum press, New York, 1991.
- [59] Dawes, E. A. (ed.), Novel Biodegradable Microbial Polymers, NATO ASI SERIES, Series E: Applied Sciences-Vol. 186, Kluwer Academic Publishers published in cooperation with NATO Scientific Affairs Division, Netherlands, 1990.
- [60] Doi, Y., et. al., Biodegradation of microbial Copolyesters: poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate), Macromolecules, Vol. 23, No. 1, 26, (1990).

- [61] Kunioka, M., et. al., Production of biodegradable copolyesters of 3-hydroxybutyrate and 4-hydroxybutyrate by *Alcaligenes eutrophus*, Applied Microbiology and Biotechnology, Vol. 30, 569, (1989).
- [62] Baptist, J. N., poly(β -hydroxybutyric acid), U. S. Patent 3,036,959, (1962), to W. R. Grace & Co C. A. 57, 17217a(1962).
- [63] Evans, J. D. and Sikdar, S. K., Biodegradable plastics: An idea whose time has come?, Chemtech, Vol. 20, No. 1, 38, (1990).
- [64] Gilmore, D. F., et. al., The fate of biodegradable plastics in municipal leaf compost, Journal of Industrial Microbiology, Vol. 10, 199, (1992).
- [65] San Roman, J., Polímeros biodegradables de interés en cirugía I. Síntesis, propiedades y mecanismos biodegradativos, Revista de plásticos modernos, No. 413, 689, (1990).
- [66] Gursel, I., et. al., Synthesis and characterization of PHBV and PHEMA interpenetrating networks, Proc. Int. Symp. Controlled Release Bioact. Mater., 24 th., 1045, (1997).
- [67] Noguchi, H., et. al., Water-repellent coating compositions and coated articles, JP Patent 05/310,897, (1993), C.A.120, 273267k (1994).
- [68] Paul, S. and Paul, A. K., Isolation and screening of poly- β -hydroxybutyrate (PHB) producing bacteria from soil, Proc. Acad. Environ. Biol. Vol.5, No.1, 43, (1996).
- [69] Monsanto Company (Antes Zeneca) Promotional Literature, Bellingham, U.K., 1998.
- [70] Koyama, N. and Doi, Y., Biodegradable, flexible polymer compositions, JP Patent 09/20,857, (1997), C.A.126,212899v (1997).
- [71] Wilder, R. V., Envase degradable: ¿Sueño o realidad?, Revista de plásticos modernos, No. 404, 227, (1990).
- [72] INTERPACK 93, Los plásticos degradables podrían ser el remedio de los problemas ¿Solución o callejón sin salida?, Revista de plásticos modernos, No. 446, 178, (1993).
- [73] Leaversuch, R., La industria considera la necesidad de fabricar polímeros degradables, Revista de plásticos modernos, No. 384, 896, (1988).

- [74] Shinkawa, T., et. al., Biodegradable fibers for fishing tools, JP Patent 09/105,020, (1997), C.A.127, 19433f (1997).
- [75] Voigt, H. D., et. al., Poly(3-hydroxybutyric acid) as permanent pressure-sensitive adhesive, DE Patent 4,430,415, (1996), C.A.124, 291857q (1996).
- [76] Matsushita, H., et. al., Biodegradable polyester fibers including poly(-hydroxybutyric acid) and polycaprolactone and their manufacture with improved drawing property, JP Patent 08/158,158, (1996), C.A.125, 170786c (1996).
- [77] Iovine, C. P. and Walton, J. H., Hydroxybutyrate-hydroxyvalerate copolymers for fiber bonding, US Patent 5,656,367, (1997), C.A.127, 191651m (1997).
- [78] Alboltina, I., et. al., Piezoelectric composite films, LV Patent 11,185, (1996), C.A. 126, 200436d (1997).
- [79] Greenpeace Promotional Literature, USA, 1997.
- [80] Morikawa, A., Manufacture of biodegradable sheets, JP Patent 09/131,779, (1997), C.A.127, 66900r (1997).
- [81] Yasuno, M., et. al., Manufacture of electrostatographic toner, JP Patent 04/178,656, (1992), C.A.118, 29962f (1993).
- [82] Shukla, T.P., Ph. D., The US Feed grains council, Washington, D.C., 1997.
- [83] Poirier, Y., et. al., Polyhydroxybutyrate, a biodegradable thermoplastic, produced in plants, Science, No.256, 520, (1992).
- [84] Williams, S. F. y Peoples, O. P. Biodegradable plastics from plants, Chemtech, Vol.26, No.9 , 38, (1996).
- [85] ASTM Standard, G21-90, Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi.