

DEGRADACION ENZIMÁTICA DE ESPUMAS DE POLIURETANO SINTETIZADAS CON UN POLIOL A PARTIR DE ACEITE DE SOYA

Zavala-Arce, R.E.^a, De Alva-Salazar, H.E.^a, Cruz-Gómez, M.J.^b, Mendoza-Martínez, A.M.^a

^aInstituto Tecnológico de Cd. Madero

^bUniversidad Nacional Autónoma de México

MODALIDAD POSTER

INTRODUCCIÓN

En los últimos años se han venido realizando investigaciones [1-10] en donde se sintetizan poliuretanos a partir de aceites naturales con la idea de contribuir al desarrollo de productos biodegradables. Dentro de estos productos renovables se han utilizado el aceite de ricino y de rocín para sintetizar polioles poliéster y como componentes de ellos en la formulación de espumas de PU. Esto como un programa activo para encontrar materiales de beneficios ambientales. Otros de los materiales usados para la síntesis de polioles poliéster han sido el anhídrido maleopimárico (MPA) o anhídrido maleíco aducto de rocín (RMA) y glicoles y que también se utilizaron para sintetizar espumas de PU rígidas las cuales exhibieron muy buena resistencia al calor.[11].

En cuanto al aceite de soya, aunque desde hace algunos años ha sido usado en muchas aplicaciones usualmente culinarias, recientemente ha adquirido una aplicación completamente nueva: la industrial [10], siendo en esta rama específicamente la elaboración de polioles.

Los investigadores del Centro de Diseño, Desarrollo y Producción de la Universidad del Estado de Pittsburg, Kan., auspiciados por el Comité de Soya de los Estados Unidos (USB), han logrado sintetizar un polioliol a partir de aceite de soya modificando sus moléculas obteniendo un compuesto reactivo multifuncional adecuado para la preparación de polímeros uretano-espumas rígidas en particular. En este proyecto, los investigadores han creado espumas rígidas de uretano usando polioles a partir de aceite de soya epoxidado.

Otra ruta de síntesis de un polioliol a partir del aceite de soya es la que obtuvieron Ramírez de Arellano-Aburto, N.A., et. al [12], la cual se encuentra patentada y cuyo producto se distribuye comercialmente, siendo este utilizado en las síntesis de las espumas en este proyecto.

Las investigaciones mencionadas anteriormente no presentan resultados de biodegradabilidad, necesarios para determinar la contribución de esta línea de investigación en la disminución del problema de la basura plástica. La biodegradación de polímeros involucra reacciones químicas catalizadas por enzimas, las cuales son catalizadores hechos por las células. Estas se han utilizado en algunas investigaciones para biodegradar PU y los efectos sobre este polímero puede ser observado mediante la espectroscopia de infrarrojo [13, 14] y junto con ésta el análisis elemental, técnica poco aprovechada para tal fin ya que trabajos relacionados con biodegradabilidad de poliuretanos no reportan su uso.

Por lo que el objetivo de este trabajo fue sintetizar espumas de poliuretano a partir de un polioliol de aceite de soya para posteriormente determinar la biodegradabilidad de estas por medio de la espectroscopia de infrarrojo y el análisis elemental y así determinar la influencia del uso de un polioliol sintetizado a partir de un aceite vegetal en la biodegradabilidad de los PU.

EXPERIMENTAL

Los materiales que fueron utilizados en la formulación de las diferentes espumas de PU son reactivos comerciales que fueron proporcionados por la empresa RYMSA, S.A. de

C.V., de los cuales se citarán las características, así como de las enzimas utilizadas para las pruebas de biodegradación, siendo éstas también productos comerciales.

Las formulaciones utilizadas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Formulaciones de espumas de poliuretano

| Ingredientes | Imitación Madera (Espuma rígida) | Espreado (Espuma semi-rígida) | Refrigeración Espuma semi-rígida |
|--|--|---|--|
| Partes en peso | | | |
| Mezcla de polioles | 100 ^a | 100 ^a | 100 ^b |
| Trietilenglicol | 5.26 | | |
| Agua | 0.84 | 1.32 | 2 |
| Surfactante. Silicón | 0.52 | 1 | 1.5 |
| Trietildiamina en dietilenglicol | 0.1 | | |
| N, N dimetil ciclohexilamina | | 0.4 | |
| Dibutil-dilaureato de estaño | | 0.9 | |
| Dimetiletanolamina | | 1 | |
| Fosfato de tris, 2-cloropropilo | | 6 | |
| HCFC-141b | | 10 | 15 |
| Trietilenamina | | | 1 |
| Bis (N, N-dimetilaminoetil)éter en dipropilen glicol | | | 0.6 |

^aVR147-R360; ^bVR147-R234M

Basándose en las formulaciones presentadas en la tabla 1, el procedimiento para la formulación de las espumas de poliuretano que consistió en adicionar a un vaso de poliestireno los aditivos de menor peso (catalizadores, surfactantes, agua, extendedores de cadena, agente antiplama) y los polioles. Estos materiales se mezclaron con un agitador mecánico Caframo a una velocidad de 1200 rpm, el tiempo de agitación para esta primera mezcla fue de 20 segundos. Posteriormente se procedió a agregar el difenilmetano-diisocianato (MDI), cantidad basada en el contenido de hidroxilos totales de la mezcla de polioles y agua. Después de esta adición se volvió a mezclar por 10 segundos.

La determinación de la biodegradación de las espumas de PU se realizó por medio de enzimas puras. Las condiciones a las que se realizaron estas pruebas fueron las óptimas para la actividad de las enzimas y estas fueron proporcionadas por los proveedores y tomadas de diversas investigaciones sobre este tipo de degradaciones en poliuretanos. Las enzimas utilizadas en este estudio fueron 3: papaína, ureasa y esterasa. Las características de ellas se presentan en la tabla 2.

Tabla 2 Características de las enzimas utilizadas

| Nombre comercial | Enzima | Fuente | Temperatura de reacción, C | pH |
|-------------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------|-----------|
| Propaín (papaína) | Proteasa | Latex de papaya | 60 | 6 |
| Ureasa | Hidrolasa | Habas | 25 | 8 |
| Esterasa | Hidrolasa | Hígado de cerdo | 25 | 8 |

El tiempo máximo de exposición de las espumas a la acción de las enzimas fue de 15 días.

La biodegradabilidad se determinó mediante el porcentaje de pérdida en peso y las técnicas de espectroscopia de infrarrojo y análisis elemental. La técnica de IR se utilizó para observar posibles cambios de grupos funcionales en los espectros IR de las espumas de

poliuretano una vez sometidas a la biodegradación utilizando un equipo Perkin Elmer FTIR modelo Spectrum One utilizando el accesorio para reflectancia total atenuada (ATR) de selenuro de zinc (SeZn). En cuanto al análisis elemental se empleó el Analizador Elemental CHNS/O Perkin Elmer 2400 serie II modo CHN/S y se analizaron las espumas antes y después de la biodegradación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Porcentaje de pérdida en peso

La tabla 3 presenta los resultados obtenidos del porcentaje de pérdida de peso de las espumas sometidas a la acción enzimática.

Tabla 3 Porcentaje de pérdida en peso de las espumas de PU por acción enzimática

| Tipo de espuma | % de pérdida de peso en la espumas por tipo de enzima | | |
|------------------|---|--------|----------|
| | Papaína | Ureasa | Esterasa |
| Imitación Madera | 0.95 | 1.3 | 1.17 |
| Refrigeración | 3.5 | 2.5 | 2.3 |
| Espreado | 2.9 | 2 | 1.75 |

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla 3 se puede observar que la espuma de PU que es mas susceptible a la biodegradación es la de formulación del sistema de refrigeración para la acción de las tres enzimas y la que presentó menor porcentaje de pérdida en peso fue la de imitación madera en los 3 medios enzimáticos.

Lo anterior se puede atribuir a los componentes de cada formulación, así como a la estructura de cada espuma de PU, los cuales se encuentran especificados en la tabla 1.

Análisis elemental

El elemento elegido para observar la posible biodegradabilidad de las espumas fue el carbono. La tabla 4 presenta los resultados obtenidos de esta técnica.

Tabla 4 Porcentajes de pérdida de carbono en las espumas biodegradadas

| Tipo de espuma | % de C antes de la biodegradación | % de pérdida de carbono por tipo de enzima | | |
|------------------|-----------------------------------|--|--------|----------|
| | | Papaína | Ureasa | Esterasa |
| Imitación Madera | 66.02 | 3.93 | 2.87 | 0.23 |
| Refrigeración | 69.36 | 6.81 | 4.69 | 2.48 |
| Espreado | 67.08 | 4.49 | 3.18 | 0.73 |

De los resultados obtenidos se puede observar que la espuma que presentó el mayor porcentaje de pérdida de carbono fue la de refrigeración, resultado que coincide con los de pérdida en peso.

Espectroscopia de infrarrojo

Las figuras 1, 2 y 3 muestran los diferentes espectros de las espumas biodegradadas con las tres distintas enzimas utilizadas así como el espectro de las espumas sin degradar para cada una de las formulaciones: imitación madera, refrigeración y espreado, respectivamente.

Para las muestras sometidas a la acción de la papaína, se observó que los grupos afectados fueron los uretano, urea, anillo bencénico y grupos amida del uretano, cuyas bandas relacionadas son las que aparecen aproximadamente a 1732 cm^{-1} , 1311 cm^{-1} y 1218 cm^{-1} , respectivamente. En cuanto a las muestras sometidas a la acción de la ureasa, estas presentaron cambios en las bandas relacionadas con los grupos amida I de la urea y el anillo bencénico de la urea, cuyas bandas se encuentran localizadas aproximadamente a 1637 y 1529 cm^{-1} , respectivamente. En la bibliografía consultada aunque se reporta el uso de la esterasa para la biodegradación de los PU no se presentan estudios de espectroscopia de IR para su comparación.

De las tres enzimas utilizadas la que produjo mayor porcentaje de biodegradación fue la papaína.

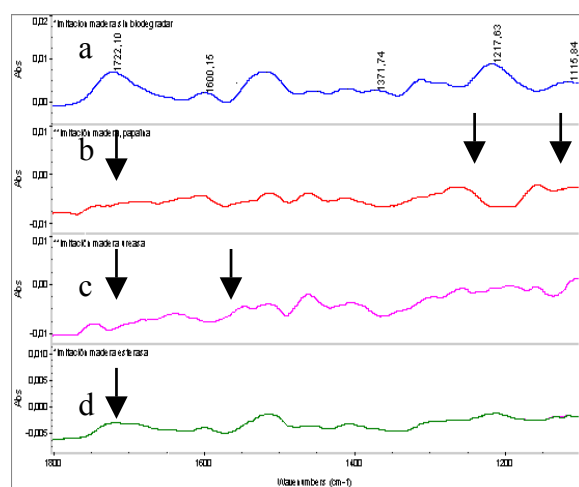


Fig. 1 Espectros IR de la espuma de im. madera, a) sin biodegradar, b) papaína, c) ureasa y d) esterasa.

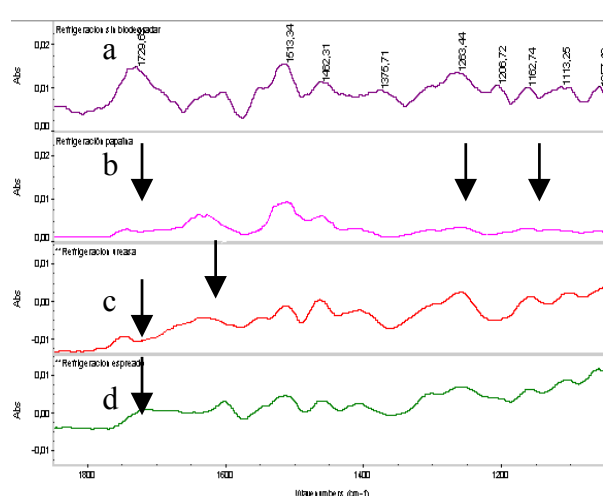


Fig. 2 Espectros IR de la espuma de refrigeración, a) sin biodegradar, b) papaína, c) ureasa y d) esterasa.

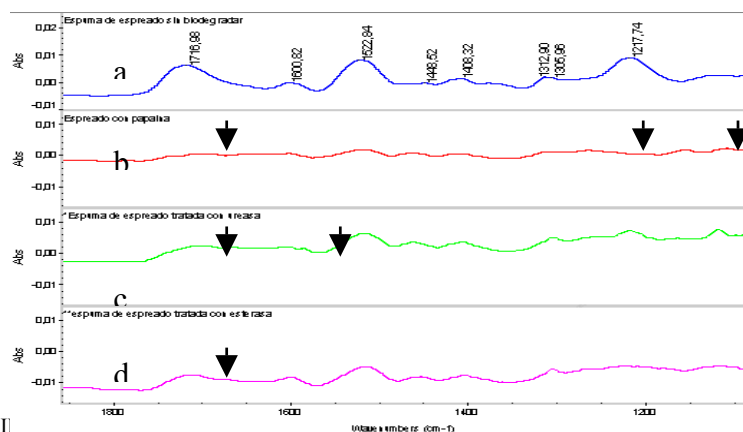


Fig. 3 Espectros IR de la espuma de esparado, a) sin biodegradar, b) papaína, c) ureasa y d) esterasa.

BI]

- 1.-Chian, K.S. y L.H. Gan. Journal of Applied Polymer Science (1998), 68, 509-515.
- 2.-Bhunia, H.P., y col., European Polymer Journal (1999), 35:8:1381-1391.
- 3.-Bhunia, H.P. y col., Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry (1998)36.
- 4.-Javni, I. y col., Journal of Applied Polymer Science (2000), 77m 1723-1734.
- 5.-Cunningham, R.L. y col., Journal of Applied Polymer Science (1998), 69, 957-964.
- 6.-Feng, J.J. y col., Journal of Applied Polymer Science, (2002), 84, 598-604.
- 7.-Cunningham, R.L., Journal of Applied Polymer Science, (1997), 64, 1355-1361.
- 8.-Esen, H. y K. Selim, AOCS Meetings and Exhibits: Annual Meetings Abstracts, (2000).
- 9.-Guo, A. y col., AOCS Meetings and Exhibits: Annual Meetings Abstracts, (2000).
- 10.-Molinaro, H., Plastics Engineering (1999).
- 11.-Zhang, Y.D., y col., Chem Ind Forest Prod (Chinese)(1991), 11.
- 12.-Ramírez de Arellano, N. y col., United States Patent, No. 6,458,609, (2003).
- 13.-Rehman, I., y col., Journal of Materials Science, Materials in Medicine, (1996), 6.
- 14.-Phua, S.K. y col., Journal of Biomedical Materials Research, (1987), 21.