

BIODEGRADACIÓN DE COPOLÍMEROS DE ESTIRENO OBTENIDOS A PARTIR DE ACEITE DE SOJA POR ATAQUE DE HONGOS FILAMENTOSOS

*M.L. Forte⁽¹⁾, M. Bernard⁽¹⁾, M.C. Strumia⁽²⁾, V.Nicolau⁽¹⁾

(1)GPol-UTN Facultad Regional San Francisco. Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina

(2)IPQA-CONICET Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Haya de la Torre esquina Medina Allende, (5000) Córdoba, Argentina.

*lauforte91@hotmail.com

INTRODUCCIÓN

El incremento en el uso de materiales poliméricos sintéticos, derivados del petróleo, se ha convertido en una amenaza para el medio ambiente por su naturaleza contaminante. En este sentido, el aceite de soja (SO) puede ser modificado y funcionalizado mediante diversas vías como epoxidación, hidroxilación, acrilación o maleinización, para poder ser utilizado como reemplazo parcial o total de resinas poliéster insaturadas.

El trabajo básicamente involucra: i) la funcionalización del aceite de soja por epoxidación-acrilación-maleinización (MAESO) y por hidroxilación-maleinización (HMSO), ii) la obtención de los materiales poliméricos a partir de la copolimerización de HMSO, MAESO y resina poliéster insaturada convencional (TRAD) con estireno, respectivamente, iii) la degradación enzimática de los materiales obtenidos por acción de hongos filamentosos; y iv) la degradación de los materiales por hidrólisis química.

MATERIALES Y MÉTODOS

La síntesis de HMSO y MAESO se realizó según metodología optimizada en Bernard et al. 2017 y Forte et al 2017. Las resinas HMSO, MAESO y TRAD se copolimerizaron con estireno durante 2 h a 100 °C y se poscuraron 2 h a 160 °C. (Tabla 1).

Tabla 1.- Fórmulas empleadas para la obtención de los materiales.

MATERIALES	TRAD	MAESO-St	HMSO-St
Fórmulas:			
SO funcionalizado	-	66,36	94,8
Estireno	-	28,44	28,44
Resina PI*	94,8	-	-
Metilmetacrilato	2,40	2,40	2,40
Protector UV	0,42	0,42	0,42
OCo	0,80	0,80	0,8
Iniciador (MEK)	1,50	1,50	1,590
Propiedades Mecánicas			
Flexion = E [N/mm ²]	2940,95	1332,66	-
Impacto Charpy [J]	0,1454	0,2027	0,1705
Dureza Shore D	84,5	83	51,5

*Resina poliéster Insaturada comercial disuelta en 30% de St provista por Soluciones SRL

A partir de los materiales curados se generaron probetas de 100 mm² y 3 mm de espesor que se pulieron con lija orbital n° 400 para eliminar imperfecciones. Las probetas obtenidas se lavaron con una solución de etanol:agua (1:1) v/v, se secaron en estufa hasta peso constante, y se esterilizaron en seco durante 2h a 130 °C.

Para el estudio de la degradación enzimática se emplearon cepas de *Aspergillus niger* (ATCC 16404) y *Alternaria alternata* (LMFIQ058) provistas por Ceproc y FIQ-UNL, respectivamente; conservadas en tubos con agar extracto de malta (MEA) en forma de pico de flauta, cubriendo el micelio con glicerol. Las cepas fueron reactivadas para ser utilizadas mediante tres siembras consecutivas en MEA, a 30 °C durante 96 h. El MEA está compuesto de la siguiente manera: peptona de carne 1000 mg/l, extracto de malta 20.000 mg/l, glucosa 20.000 mg/l, agar 20.000 mg/l y agua. Los microorganismos reactivados fueron utilizados para la preparación de inóculos en extracto de malta líquido. Los inóculos se sembraron al 5% v/v en frascos que contenían las probetas estériles, con 20 ml de caldo basal. La composición del caldo basal viene dada por; KH₂PO₄ (2000 mg/l), K₂HPO₄ (7000 mg/l), NH₄NO₃ (1000 mg/l), glucosa (3000 mg/l), MgSO₄ .7H₂O (100 mg/l), ZnSO₄.7H₂O (1 mg/l), CuSO₄.5H₂O (0,1 mg/l), FeSO₄.7H₂O (10 mg/l), MnSO₄.H₂O (2mg/l).

Se realizaron además los blancos correspondientes (sin probetas) y un estudio de degradación en agua por hidrólisis química. Todos los frascos se incubaron durante 240 días en estufa de cultivo a 30 °C. Tanto para la hidrólisis química como enzimática se extrajeron muestras a los 5, 10, 30, 60, 90, 180 y 240 días. El monitoreo de la degradación se realizó mediante el seguimiento de la pérdida de peso de los materiales y el crecimiento del micelio húmedo y seco. Para la medición de pérdida de peso los materiales fueron lavados con solución etanol:agua (1:1), y secados a estufa a 105 °C hasta peso constante. La pérdida de peso se obtuvo a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de peso}(\%) = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (1)$$

donde A y B son la masa inicial y la masa final de la muestra, respectivamente.

RESULTADOS

La figura 1 muestra el crecimiento seco para *Aspergillus niger* y *Alternaria alternata*, respectivamente.

Al inicio del crecimiento la velocidad de *A. alternata* resultó superior a la correspondiente a *A. niger*, alcanzando ambos microorganismos máximos de crecimiento a los 15 días. Luego comenzó una etapa de muerte celular como resultado de la falta de nutrientes. A partir de los 30 días se observó una nueva etapa de crecimiento debido al proceso de adaptación que realizan para alimentarse de los microorganismos muertos hasta alcanzar un máximo a los 60 días. A partir de allí el peso de micelio de los microorganismos se mantiene constante o incrementa luego de los 180 días. A los 240 días el crecimiento resultó menor en los blancos en comparación a los materiales, lo que sugiere posible inicio de la degradación por hidrólisis enzimática.

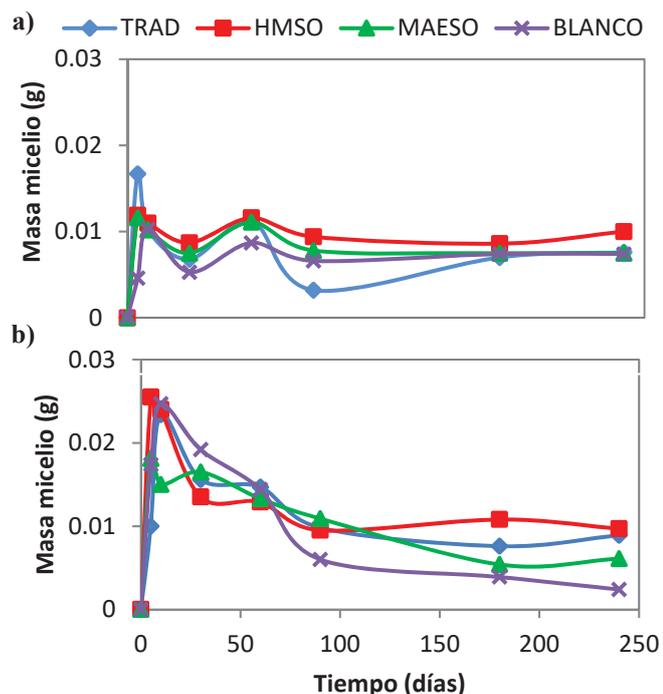


Figura 1.- Crecimiento seco: a) *A. niger*, b) *A. alternata*

En la Figura 2 se muestran las evoluciones de la pérdida de peso de los materiales por degradación enzimática e hidrólisis química. En todos los casos se observa que la pérdida de peso de los materiales incrementa en el siguiente orden $TRAD < MAESO < HMSO$ siendo superior para *A. alternata* en comparación a *A. niger*.

Hasta los 60 días la degradación es prácticamente resultado de la hidrólisis química. A partir de los 60 días la hidrólisis enzimática tuvo un fuerte efecto sobre la degradación de los materiales (Bernard et al, 2017). Estos resultados están en concordancia con el máximo de crecimiento micelial observado a los 60 días en la figura 1.

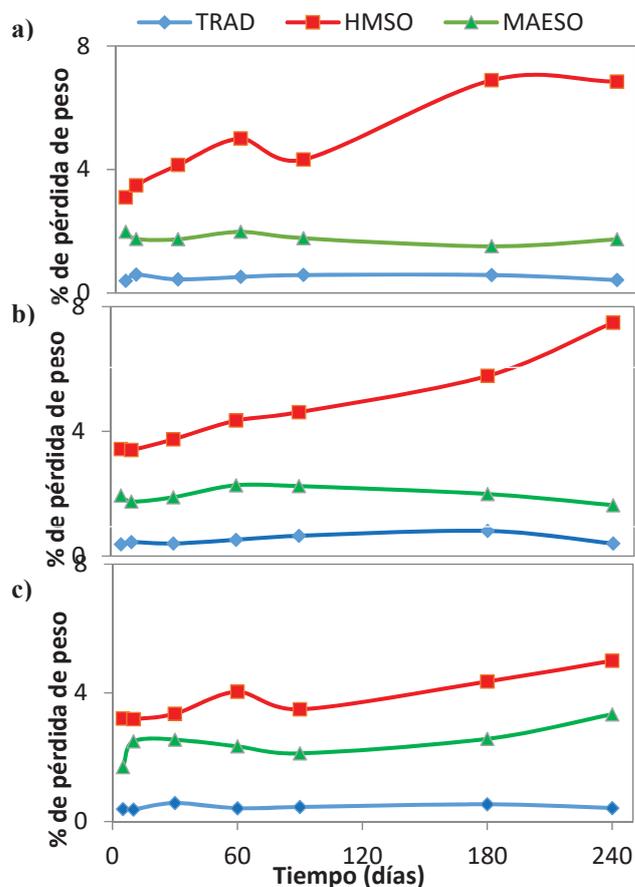


Figura 2.- Pérdida de peso: a) *A. niger*, b) *A. alternata*, c) hidrólisis química

CONCLUSIONES

Se observó un efecto sinérgico de degradación por hidrólisis química y enzimática de los materiales poliméricos en ambas cepas de hongos, principalmente para las muestras de HMSO.

El principal mecanismo de degradación para la muestra MAESO resultó ser la hidrólisis química.

Para la resina TRAD no se aprecia pérdida de peso importante, aunque si un crecimiento de masa micelial comparable con los valores obtenidos.

REFERENCIAS

- Bernard, M. et al. (2017). "Modificación química de aceite de soja mediante hidroxilación-maleinización para uso en termorrígidos." SAP, Los cocos.
- Forte, M.L. et al. (2017). "Modificación química de aceite de soja mediante acrilación-maleinización para la producción de superficies sólidas". SAP, Los cocos.
- Bernard, M.; Nicolau, V y D. Estenez D., (2016). "Superficies sólidas a partir de Resinas Poliéster Insaturadas Modificadas con Aceite de Ricino Maleinizado", *Tecnología y Ciencia*, 15 (30), 263-270