

Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Propiedades físicas y de biodegradabilidad

Gabriela Padrón-Gamboa,^{1*} Eduardo Manuel Arias-Marín,¹ Jorge Romero-García,¹ Adalberto Benavides-Mendoza,² Josefina Zamora-Rodríguez¹ y Sandra Peregrina García-Rodríguez¹

¹ Departamento de Biopolímeros, Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo # 140, Saltillo 25100, Coahuila, México; correo electrónico: gpadron@polimex.ciq.mx.

² Departamento de Horticultura, Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Buenavista, Saltillo 25315, Coahuila, México.

Recibido el 22 de marzo del 2004; aceptado el 11 de junio del 2004

Resumen. Se evaluó la incorporación de desecho de cáscara de cacao (CCO) en la formulación de espumas de poliuretano (PU) sobre sus propiedades físico-mecánicas. Esta incorporación favorece a que las espumas presenten mayor resistencia a la deformación por compresión, aumento en la densidad, incremento en capacidad de absorción de agua y mayor biodegradabilidad. El CCO incrementa el volumen de las espumas de uno a cuatro veces en comparación con la espuma control, este incremento reduce el costo de la espuma hasta en un 21 %. La obtención de espumas de PU/CCO es un enfoque alternativo que ayudaría a resolver la irregularidad del aporte natural de agua en la región noreste de México. La aplicación de estos productos hidrófilos en suelos mejora su capacidad de retención de agua, con la ventaja que son materiales con biodegradabilidad controlada. Así, las semillas de tomate plantadas en una mezcla de suelo regional:PU/CCO (70:30 %), germinaron al segundo día de su plantación; su posterior trasplante en campo abierto, condujo a un buen desarrollo con respecto a las que germinaron y crecieron en el suelo regional, y asemejaron su crecimiento al de aquellas que germinaron en turba de musgo canadiense (peat Moss).

Palabras claves: Espumas biodegradables, poliuretano, cáscara de cacao, sustrato, propiedades físico-mecánicas, degradación bacteriana, producción de plántulas.

Abstract. In this work was evaluated the physical and mechanical properties of polyurethane foam formulations reinforced with husk of cacao (CCO). The addition of these husks improved the resistance to the deformation by compression, there is an increase in the density and water absorption capacity, and biodegradability was enhanced. CCO increase foam volume rate from one to four times in comparison with the control foam. Such volume increase means a cost reduction of the foams up to 21 %. PU/CCO foam fabrication is an alternative to solve the natural water supply problem associated to the North-east region of Mexico. The use in soils of these hydrophilic materials improve the water retention capacity as well the possibility to control their biodegradability. When tomato seeds were planted in a regional soil:PU/CCO (70:30 %) mixture, they germinated after the second day of their plantation and showed a very good development by comparison with plants germinated and grown in regional soil. Plants grown in a regional soil:PU/CCO (70:30 %) mixture was similar to those germinated in Peat Moss.

Keywords: Biodegradable foams, polyurethane, cacao husk, substrate, physical and mechanical properties, bacterial degradation, plant production.

Introducción

La reacción química entre un grupo isocianato ($R-N=C=O$) y un alcohol ($R'-OH$) da lugar a la formación de un uretano ($R-NH-COOR'$); específicamente en la preparación de espumas de poliuretano (PU), los isocianatos pueden ser aromáticos, alifáticos o ambos, mientras que los dialcoholes son oligómeros del tipo éter o éster. Dependiendo de la selección de cada uno de ellos, se obtienen espumas con propiedades físicas, mecánicas y térmicas muy específicas como dureza, resistencia a la compresión y a la elongación, entre otras. En sí, las espumas de PU son fáciles y baratas de producir; en el mercado existe toda una gama de presentaciones para emplearse en múltiples aplicaciones [1,2]; sin embargo, uno de los inconvenientes de estos materiales, y de gran preocupación para la sociedad, es la alta resistencia que presentan a la degradación, lo que los convierte en materiales altamente contaminantes. Para resolver este problema, diversos autores han empleado compuestos portadores de grupos hidroxilos de origen natural,

como los almidones [3-5], la celulosa y las ligninas, entre otros, obteniéndose espumas de PU susceptibles a la degradación microbiológica.

México es un país de alta producción de cacao; la cáscara que cubre a la semilla ha presentado por largo tiempo el inconveniente de la acumulación de biomasa en grandes pilas. El principal uso que se le ha dado a este material es en la fertilización de suelos, esto gracias a su degradación que sirve como mejorador del mismo, no obstante el escepticismo de los agricultores por su aplicación. Como consecuencia de lo anterior, varios investigadores [6,7] han efectuado trabajos para la caracterización y procedimiento de uso de algunos sustratos orgánicos en forma pura y en mezclas. Estos estudios revelaron que, la cáscara del cacao posee varias cualidades: i) tiene un buen poder de absorción y de retención de agua; ii) tiene un alto contenido de grupos OH, provenientes de las ligninas y celulosas, y iii) es altamente biodegradable. El uso de desecho de cáscara de cacao en la formulación de espumas incrementa el volumen de uno a cuatro comparada con la espuma control.

Este incremento en volumen reduce el costo de la espuma hasta en 21%. Además, las espumas así formuladas exhiben cambios morfológicos en su estructura, los cuales modifican sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas, obteniéndose espumas más resistentes a la compresión, mayor densidad y mejor poder de absorción de agua. Estas características dieron la pauta para que se llevaran a cabo estudios preliminares, en donde se aplican las espumas de poliuretano formuladas con almidón o cáscara de cacao en la horticultura [7-10], principalmente como base para la germinación, enraizamiento (Fig. 1) [6,9] y crecimiento de plántulas sometidas a estrés [11] hídrico o salino. De los resultados obtenidos en esos trabajos, se destaca el hecho que las semillas germinadas y desarrolladas en las espumas de PU en el invernadero generaron poca biomasa y poca altura, comparadas con las obtenidas en los sistemas tradicionales; basadas en charolas de poliestireno y turba de musgo canadiense (Peat Moss), el cual es un sustrato de importación costoso. Continuando con estas investigaciones, en este trabajo pretendemos contribuir a resolver algunos de los principales problemas que existen en las zonas semidesérticas de México como los son: i) aprovechar al máximo el agua de riego mediante su retención en las espumas de PU/CCO; ii) no dañar el medio ambiente, a través del empleo de moldes biodegradables, y iii) dar una aplicación práctica a la cáscara de cacao que se genera en el sur del país.

Nuestra contribución en este trabajo se centra en el desarrollo de formulaciones para la obtención de espumas de PU híbridas, útiles en la producción de plántulas hortícolas, en donde los materiales están constituidos por una parte sintética compuesta por isocianatos aromáticos, una mezcla de polioli sintético con una fuente de polioli natural, como lo es el desecho de la cáscara de cacao.

Parte experimental

Reactivos y materiales

Los siguientes productos químicos fueron suministrados por Viar Corporación, S.A. de C.V., México, D.F. y fueron utili-



Fig. 1. Fotografías de las espumas funcionando como sustratos para crecimiento de plántulas. (a) sistema de camas flotantes, (b) se observa el libre crecimiento de la raíz en la espuma.

zados sin posterior purificación: polioli Arcol 3022 con un Mw de 3000; el proveedor especifica que el contenido de hidroxilos se encuentra en el intervalo de 54.5 a 57.5 (mg KOH/g); surfactante DC-5460; catalizador de espumado basado en estaño T-9; catalizador de gelación BL-33; 2,4-toluen-diisocianato TDI (mezcla con el 2,6-toluen-diisocianato en una relación de 80/20); colorante negro de humo. El desecho de cáscara de cacao proveniente de estado de Tabasco (México), fue proporcionado por el Departamento de Horticultura de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro (UAAAN) de Saltillo, Coahuila, México, este material fue molido y tamizado a 200 mallas, alcanzando una densidad relativa de 305 Kg/m³, y una capacidad de retención de agua del 64 % (g de H₂O/g de mat. seca).

Preparación de las espumas PU/CCO

Las formulaciones empleadas en este estudio se muestran en la Tabla 1. En un recipiente (molde) de 1.0 L provisto de un agitador mecánico (Lightnin LIU08F de General Signal Corp.), programado a 500 rpm se agregó inicialmente el polioli, seguido del CCO. Una vez homogeneizada la mezcla, se adicionaron mediante el uso de jeringas desechables independientes el surfactante, el catalizador de estaño, el catalizador de gelación y el colorante. Una vez uniformizada la mezcla se agitó por un periodo de 4 min a 1800 rpm. Transcurrido este tiempo y continuando con la misma agitación, se añadió

Tabla 1. Formulaciones empleadas en la preparación de espumas de PU/CCO. La concentración está dada en partes por cien (ppc) base polioli

Reactante en ppc	Espuma de PU/CCO						
	C-0	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
Arcol 3022	100	100	100	100	100	100	100
Cáscara de cacao	0	10	15	20	25	30	35
DC-5460	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40
T-9	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
BL-33	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Agua	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
Negro de humo	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TDI	86.13	86.98	87.42	87.85	88.28	88.71	89.15

el isocianato. El contenido de isocianato añadido se calculó tomando como base la relación de hidroxilos del polioliol y agua empleados en la formulación de acuerdo a la siguiente ecuación: $\text{NCO base polioliol (ppc)} = \Sigma[(\text{polioliol (ppc)} \times \text{funcionalidad del polioliol})/\text{Mw}] \times \text{Peso Equivalente NCO}$; en donde la funcionalidad del polioliol = $(\text{Mw polioliol} \times \text{contenido de OH})/(\text{Mw KOH} \times 1000)$, y el peso Equivalente del NCO para el TDI es de 87.1. Finalmente, se agregó el agua concediendo un tiempo de 10 seg después de esta adición para retirar el molde con la mezcla del agitador mecánico, y así dar inicio a la etapa de espumado. Una vez obtenidas las espumas se dejaron secar durante 12 h en una campana de laboratorio con extracción para posteriormente retirar el molde.

Caracterización de las espumas de PU/CCO

Morfología, número de celdas, tamaño de celda, abertura de celdas y grosor del cordón polimérico. La morfología, abertura de las celdas y grosor del cordón polimérico de las muestras fueron determinadas mediante un microscopio óptico marca Olympus BH2-UMA acoplado a un analizador de imágenes (Imagen Pro-Plus) en modo transmisión a 50 y 100 aumentos. El número y tamaño de celdas en las espumas se determinó de acuerdo a la técnica ASTM D-3576, el procedimiento consiste en medir y contar el número de celdas en las espumas de poliuretano en áreas de 3 cm² en 5 zonas diferentes.

Absorción de agua. Esta prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM D 570-81, la cual consiste en secar y pesar 5 muestras de espuma de PU de dimensiones 4 × 4 × 2.5 cm. Posteriormente se sumergen 2 h en un baño con agua a 20° C, para luego volverlas a pesar. El contenido de agua absorbida por la espuma se determinó calculando la diferencia de pesos final e inicial.

Densidad y Dureza. La densidad de la espuma se determinó aplicando la norma ASTM D-3574-86, prueba A, la cual consiste en cortar 5 piezas de 4 × 4 × 2.5 cm y determinarles su peso, volumen y calcular de esta forma la densidad. El resultado final es el promedio de las densidades individuales de las 5 muestras. La dureza se determinó de acuerdo a la norma ASTM 2240-00, empleando un durómetro Shore 00 con carga de 400 g a una temperatura de 22 °C y una humedad relativa del 50 %, la aplicación de la aguja se realizó en diferentes

puntos de la muestra y el resultado final es el promedio de 5 repeticiones.

Resistencia a la compresión. Esta prueba se realizó de acuerdo a la norma ASTM 1621-94 para plásticos rígidos celulares, utilizando una maquina universal united CEF-45 con un calibrador digimatic CEF-18 y una separación entre mordazas de 2.54 cm a una velocidad de 4.1666×10^{-3} cm/seg. El resultado es el promedio del análisis de 5 muestras.

Biodegradabilidad. La norma que se empleó en esta evaluación fue la ASTM G-22-76 con la bacteria *Pseudomona aeruginosa* ATCC 13388. Esta técnica es comúnmente empleada para evaluar la resistencia microbiana de todo tipo de plásticos bajo condiciones de temperatura y humedad controlados. En nuestro caso, la prueba consistió en incubar durante 30 días a 37 °C, las muestras, cuyas dimensiones fueron de 2 × 2 × 0.5 cm, en un medio de cultivo conteniendo sales y compuestos de nitrógeno como nutrimentos. Bajo estas condiciones de estrés, las únicas fuentes de carbono para la bacteria son los materiales componentes del PU. Posteriormente las espumas se sacaron del medio, se secaron, se pesaron, y finalmente se observaron por microscopía óptica a los 10, 20 y 30 días. Para esta prueba se empleó un diseño experimental de bloques con tres tratamientos y cinco repeticiones para cada formulación, con un total de 105 unidades experimentales.

Pruebas en invernadero y campo abierto. Efectuadas en el Departamento de Horticultura de la UAAAN situado geográficamente a 25° 22' 44'' latitud Norte, 101° 02' longitud Oeste, y una altitud de 1743 msnm. Las características del invernadero fueron: lote experimental de 9 m² a temperatura controlada (con variaciones entre 32° C diurnos y 20 °C nocturnos). Se empleó un diseño experimental de bloques con tres tratamientos (Peat moss, suelo regional y mezcla suelo regional:PU/CCO) y diez repeticiones, con un total de 30 unidades experimentales. Para la mezcla se cortaron cubos de 8.0 cm³ de PU/CCO, los cuales se mezclaron con suelo regional. La textura del suelo varía de migajón arenoso a migajón arcilloso, localizados sobre un sustrato calcáreo, duro y continuo denominado petrocálcico. La relación de mezcla fue de 70:30. Esta mezcla fue colocada en macetas de 2.0 L de capacidad, donde se sembraron semillas de tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) de la variedad "Floradade" a una profundidad de 5.0 cm. Se aplicó a las macetas una solución nutritiva: Hogland y Arnon (Tabla 2) a

Tabla 2. Composición de la disolución nutritiva Hogland y Arnon empleada en las pruebas de invernadero.

Compuesto	ppm	Compuesto	ppm
KNO ₃	235 K, 196 N como NO ₃	H ₃ BO ₃	0.5 B
Ca (NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	14 N como NH ₄ , 160 Ca	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.05 Zn
Fe (quelato)	5 g/l como quelato de Fe	CuCO ₃ ·5H ₂ O	0.02 Cu
Mg SO ₄ ·7 H ₂ O	49 Mg, 64 S.	H ₂ MoO ₄	0.01 Mo
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0.5 Mn, 6.5 Cl	NH ₄ H ₂ PO ₄	31 P

razón de una vez por semana. Para el control fitosanitario se realizaron 6 aplicaciones de los funguicidas Captan y Endosulfan. El riego se realizó manualmente con una regadera, aplicando un promedio de 200 mL de agua por día. A los 27 días de crecimiento en macetas, las plántulas se sometieron a evaluación para determinar la biomasa fresca y seca de la parte aérea y la raíz. Para estipular los valores de biomasa fresca se procedió a pesar en una balanza analítica y por separado ambas partes de las plántulas. Para obtener el peso seco se introdujo el material vegetativo por 24 h a una estufa de secado a 70 °C. Transcurrido el mes de siembra en macetas, se efectuó el transplante a suelo regional con los objetivos de: i) verificar la capacidad del material para un transplante adecuado, y ii) determinar la adaptación post-transplante de las plántulas. Para éste último proceso se realizaron análisis de varianza empleando un modelo experimental completamente al azar con tres ejemplares por tratamiento de las plántulas en campo abierto a los 10, 20 y 30 días posteriores al transplante de macetas a suelo regional, dando un total de 27 unidades experimentales. Los análisis foliares hechos a las plantas (biomasa, altura de planta y número de hojas) fueron realizados in situ. Para estimar la altura de planta y número de hojas, se midió desde la parte inferior del tallo hasta el meristemo apical para obtener su altura. Finalmente, se realizó el conteo de las hojas planta por planta.

Resultados y discusión

Morfología, número de celdas, tamaño de celda, abertura de celdas y grosor del cordón polimérico

Cabe señalar, que un aspecto importante en una espuma de PU es la geometría de las celdas en donde la espuma está compuesta en sí por burbujas de gas (aire) estable separadas por una pared de polímero nombrado comúnmente cordón polimérico. La morfología, el tamaño y el número de celdas están directamente relacionadas con la estructura, funcionalidad y el peso molecular del polioliol, así como por el relleno (material orgánico e inorgánico), del agente de espumado, de los catalizadores y demás aditivos [1]. Es característico encontrar en las espumas de PU que las celdas presenten una morfología del tipo hexagonal o pentagonal y que las membranas estén cerradas.

Los tipos de morfología observadas en las diferentes formulaciones evaluadas en este trabajo se resumen en la Tabla 4. Se observó que en general las espumas de PU/CCO exhiben una morfología hexagonal cuando no hay adición de CCO (Fig. 2a). Sin embargo al ir aumentando el contenido de CCO la celda se va deformando gradualmente, de modo que la formulación conteniendo 25 ppc de CCO, la celda conserva poco de la geometría hexagonal y semeja más a una elipse (Fig. 2b). En la figura 1c, se observa en color oscuro las celdas que están abiertas, mientras que la parte reflejante –blanca– corresponde a la membrana sin romperse. En la formulación con un contenido de 35 ppc de CCO (Fig. 2d), se observa que la celda es básicamente circular, simulando una

burbuja. Además, se puede apreciar que el cordón polimérico es prácticamente más grueso debido a que las partículas de CCO se depositan preferentemente en esta parte y la membrana de la celda está cerrada.

Otra característica relevante en las espumas de PU en este trabajo es el número de celdas por cm^2 y el tamaño de las mismas. En las espumas sin CCO, el número de celdas por cm^2 es inferior a aquellas formuladas con CCO, y a su vez el contenido de CCO está directamente relacionada con el número y el tamaño de éstas (Tabla 4). De acuerdo a Romero *et al.* [5], este comportamiento se debe a que las espumas sin relleno suelen presentar un estiramiento longitudinal de la cadena del polioliol generando celdas más grandes, mientras que la presencia de un relleno, en este caso la cáscara de CCO, impide el estiramiento de la cadena dando como resultado un mayor número de celdas de menor tamaño. Cuando el contenido de CCO es mayor a las 35 ppc de CCO, hay partículas que eventualmente se llegan a depositar en la membrana, rompiéndola por el peso y, por consiguiente, provocando que las propiedades físico-mecánicas de los productos se modifiquen.

Absorción de agua

El poder de absorción de agua de una espuma de PU depende de la geometría y del número de celdas, así como del estado de la membrana (abierta, semiabierta o cerrada), ya que esta característica determina la facilidad y capacidad de penetración del agua en las celdas por efectos de la misma presión hidrostática [1]. En este trabajo, se observó que a mayor contenido de CCO en la espuma, mayor es el número de celdas abiertas y semiabiertas. Esta característica se reflejó claramente

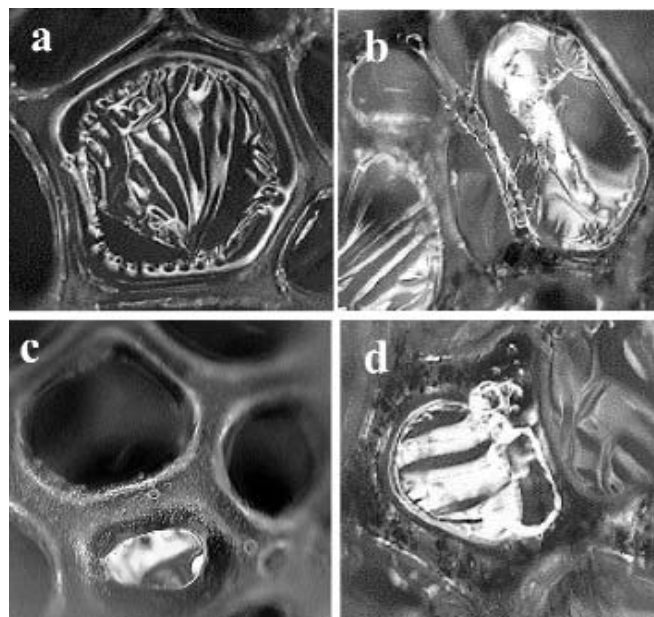


Fig. 2. Morfologías de espumas de PU/CCO observadas a 50x de espumas de PU/CCO. (a) hexagonal, (b) hexagonal-esférica, (c) elipsoidal-esférica con membranas abiertas, (d) elipsoidal-esférica.

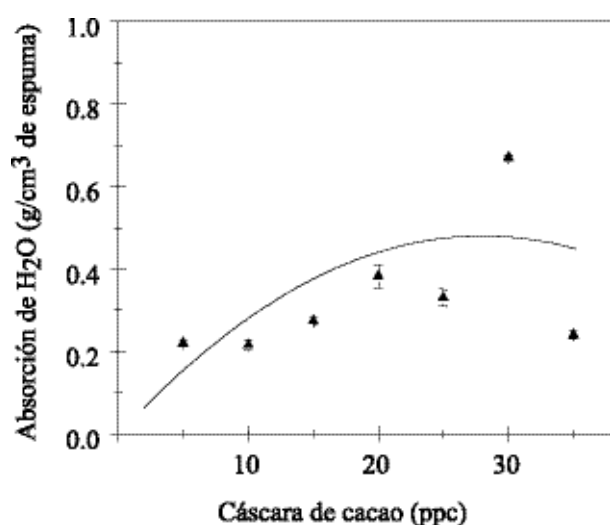


Fig. 3. Capacidad de absorción de agua en las espumas formuladas con diferente concentración de CCO.

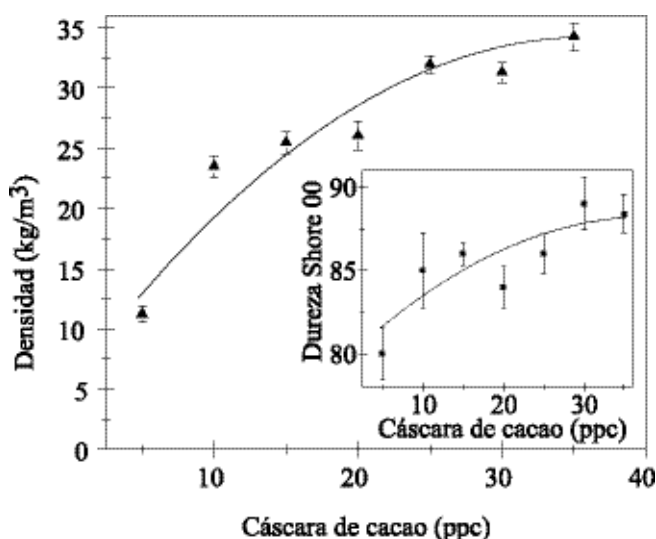


Fig. 4. Efecto de la concentración de CCO en la densidad de las espumas de poliuretano. La figura inserta muestra el efecto de la concentración de CCO en la dureza de las espumas.

te por un incremento sustancial de la capacidad de absorción de agua, la cual pasó de 0.23 g para una espuma control (C-0) a un máximo de 0.7 g por cm³ para la espuma conteniendo 30 ppc de CCO, (Fig. 3). Cabe destacar que a concentraciones mayores de 30 ppc de CCO en la espuma de PU, ej. 35, se origina una caída abrupta en la capacidad de absorción; esto se debe nuevamente a que influyen aspectos morfológicos de la espuma, ya que el microscopio óptico reveló que la espuma estaba constituida principalmente por huecos que no se consideran propiamente celdas y en general la apariencia es del tipo cavernosa. Esto se puede entender, por el hecho que la alta concentración de CCO aumenta considerablemente la viscosi-

dad del formulado, impidiendo la generación gradual y uniforme de las burbujas; más bien se observa que la generación del CO₂ durante el proceso de espumado es violenta creando huecos de todos tamaños en la espuma, que impiden que la espuma retenga el agua dentro de sí. Además, como se mencionó anteriormente, las imágenes demostraron que las partículas de CCO se depositan preferentemente en el cordón polimérico, lo que a su vez explica también la rigidez de las espumas de PU/CCO.

Densidad y dureza

La densidad es una de las propiedades importantes a determinar en una espuma de PU, ya que da información relevante sobre la morfología y sus propiedades mecánicas permitiendo incluso tener una idea del aspecto físico. La densidad de una espuma se encuentra directamente relacionada con la cantidad de agua y agente de espumado auxiliar empleados en la formulación [1]. El tener un control sobre la proporción de estos dos agentes determina la velocidad y homogeneidad de la generación de CO₂ durante el proceso de espumado, lo que a su vez determina el tamaño y número de celdas en la espuma [1]. Se encontró que la concentración de cáscara de cacao en la formulación afecta directamente a la densidad en las espumas (Figura 4). A mayor contenido de material orgánico, la espuma es más rígida [1,12,13]; esto se comprobó también al evaluar la dureza de las espumas (Fig. 4). Lo anterior se puede entender por el hecho que: i) el peso molecular de los polioles empleados en la formulación ayudan a flexibilizar la espuma de PU, ya que a mayor peso molecular, el entrecruzamiento entre cadenas está más espaciado; no así los OH's existentes en las ligninas de la cáscara de CCO, que provocan un efecto contrario, ii) además, se sabe que la CCO actúa también como un relleno.

Cabe señalar que de acuerdo a la enciclopedia de los poliuretanos [1], una espuma es flexible cuando su densidad se encuentra en el intervalo comprendido entre 16 y 96 kg/m³. A juzgar por la figura 4, las espumas desarrolladas en este trabajo se encuentran en el intervalo de 12 a 38 kg/m³, lo cual se pueden clasificar como espumas flexibles.

Resistencia a la compresión

Al igual que la densidad, la resistencia a la deformación de las espumas está relacionada con la densidad, la estructura, peso molecular y composición del polirol, con el grado de reticulación y el tamaño de celda [1,7,14]. En la figura 5 se observa que la resistencia a la compresión aumenta a medida que se incrementa la cantidad de material orgánico; esto se debe a que la espuma se vuelve más rígida ofreciendo una mayor resistencia a la compresión; es aquí donde podemos apreciar el efecto reforzante de la CCO. Se debe considerar que, además, los OH's presentes en las ligninas y en las celulosas contribuyen a incrementar el grado de reticulación en las espumas, impartiendoles mayor rigidez. Como se ha venido observando en propiedades evaluadas anteriormente, la formulación de espuma de PU/CCO que muestra la óptima resistencia a la

compresión es aquella con 30 ppc de CCO. Por debajo o por arriba de esta concentración, esta propiedad es inferior; cabe señalar que la espuma formulada con 35 ppc de CCO físicamente se desmorona. Dado que la resistencia a la compresión de una espuma esta en función de su densidad [1,2], en la figura 5 inserta se observa que esta correlación es efectiva exceptuando; i) a la espuma sin CCO —primer punto—, y ii) a las concentraciones mayores a 20 ppc de CCO, las cuales morfológicamente tienen diferente número y tamaño de celdas.

Biodegradabilidad

Generalmente los materiales plásticos son resistentes al ataque microbiano debido a que éstos no son utilizados como fuente de carbono para el crecimiento de microorganismos. Pero en las espumas de PU/CCO sintetizadas en este proyecto, existen otros componentes como la celulosa y la lignina (CCO) incorporadas en la matriz y algunos grupos urea, uretanos y ésteres que potencialmente pueden hacer a la espuma de PU/CCO susceptible al ataque de enzimas específicas producidas por microorganismos como hongos y bacterias. El grado de biodegradabilidad mide la velocidad y grado en que los compuestos orgánicos son degradados por acción biológica. Los estudios de biodegradabilidad nos dan datos relativamente confiables de degradación de un polímero en períodos de prueba cortos, las cuales son efectuadas in vitro en condiciones estandarizadas, donde existen varias formas de medirla, siendo la más común por pérdida en peso o pérdida en las propiedades físico-mecánicas [15]. En estudios recientes, investigadores como Hedrick *et al.* [16] y Cunningham *et al.* [4] reportaron los efectos de la biodegradación de espumas de PU formuladas con almidón, empleando la bacteria *Pseudomona aeruginosa*, en diferentes medios de cultivo con tiempos de incubación de 60 días. Ellos encontraron que la pérdida en peso de las espumas después del ataque de la bacteria es una respuesta rápida para evaluar su grado de degradación, dichos resultados los sustentaron con la evaluación de sus propiedades físicas y morfológicas. Siguiendo esa metodología, en este trabajo, reportamos la pérdida en peso de las espumas correspondientes a las diferentes formulaciones contra tiempos de incubación a 10, 20 y 30 días, empleando también la bacteria *Pseudomona aeruginosa*. En la figura 6, se aprecia el comportamiento gráfico del porcentaje de pérdida en peso vs tiempo de incubación a 10, 20 y 30 días, en donde los primeros 10 días no se hay cambios importantes que indiquen inicio de la biodegradación en las espumas de PU. Sin embargo, a partir del vigésimo día se observa pérdida en el peso promedio de las espumas de PU/CCO de hasta un 16.5% para la formulación con 30 y 35 ppc de CCO. Es interesante notar que las diferencias entre las biodegradaciones del vigésimo y del trigésimo día no son significativas, ya que ambos valores caen dentro del error experimental para estas determinaciones, de acuerdo al análisis de varianza efectuado. Dicho de otra forma, la máxima degradación que llegan a alcanzar las espumas de PU/CCO ocurre prácticamente en el día 20 y con pérdidas asintóticas de hasta el 16.5% en peso del material. Este

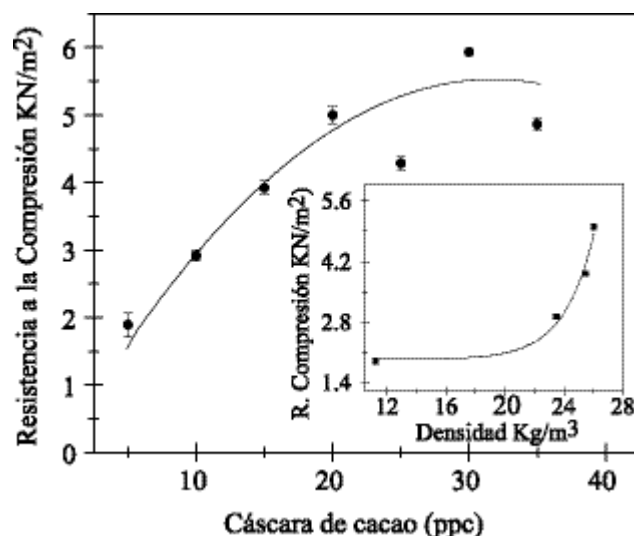


Fig. 5. Efecto de la concentración de CCO en la resistencia a la compresión en las espumas de poliuretano. La figura inserta muestra la relación entre la resistencia a la compresión y la densidad de las espumas de poliuretano formuladas con diferente concentración de CCO.

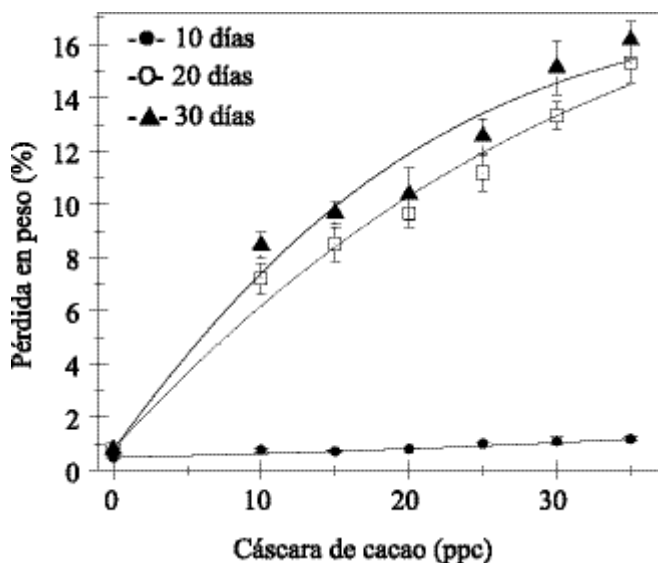


Fig. 6. Porcentaje de pérdida en peso vs. tiempo de las espumas de PU/CCO, incubadas en presencia de la bacteria *Pseudomona aeruginosa*.

comportamiento se puede explicar con base a la cantidad de material orgánico (CCO) que se encuentra en el cordón polimérico disponible para ser atacado por las enzimas de la *Pseudomona aeruginosa*. Es decir, la concentración de CCO contenida en las formulaciones C-5 y C-6 es mayor, y por ende la cantidad de materia orgánica susceptible para ser utilizada por la bacteria aumenta. Igualmente, las reacciones bioquímicas catalizadas por las enzimas que pudieron haber ocurrido, rompen las cadenas del polímero al azar o específica-

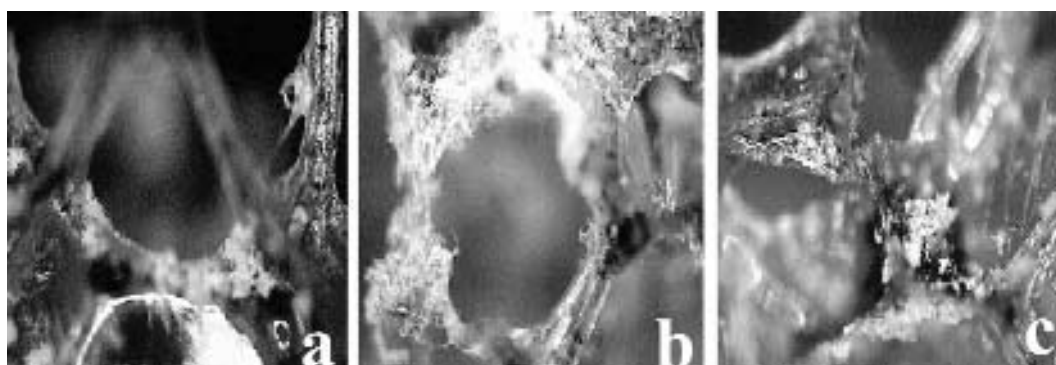


Fig. 7. Fotografías de espumas de PU/CCO biodegradadas por la bacteria *P. aeruginosa* a 30 días de incubación. (a) 25 ppc de CCO, (b) 30 ppc CCO, (c) 35 ppc de CCO. Las muestras fueron observadas en el microscopio óptico a 50X.

Tabla 3. Comportamiento de la biomasa fresca y seca de las plántulas de tomate a los 27 días después de su germinación en macetas.

Tratamiento	Biomasa fresca (g)		Biomasa seca (g)	
	Aéreo	Raíz	Aéreo	Raíz
Peat Moss	3.9945 b*	1.7685 b	1.7985 b	0.0868 b
Suelo regional	1.0920 a	0.0996 a	0.0948 a	0.0075 a
Suelo r.:PU/CCO	3.3312 b	1.3610 b	1.2540 b	0.0769 b

*Promedios seguidos de la misma letra dentro de filas no son estadísticamente diferentes según una prueba de Duncan a una $P \leq 0.05$.

Tabla 4. Características morfológicas, número y tamaño de celda, tipo de morfología y grosor del cordón polimérico de las espumas de PU/CCO de acuerdo a su composición

Espuma	Celdas/ cm ²	Morfología	Grosor del Cordón P.(mm)	Tamaño de Celda (mm)	% de celdas abiertas
C-0	26	Hexagonal	0.061	0.60	5.31
C-1	31	Hexagonal	0.060	0.49	13.12
C-2	37	Hexagonal	0.066	0.42	17.94
C-3	41	Hexagonal	0.071	0.38	23.51
C-4	44	Hexagonal/cuadrada	0.082	0.31	37.86
C-5	50	Elipsoidal	0.084	0.26	42.21
C-6	56	Elipsoidal/esférica	0.11	0.22	60.04

mente alguna parte del mismo, dando como resultado el decremento en el peso. Lo anterior se confirma, al analizar la formulación sin CCO (C-0), la cual no presento señales de haber sido atacada por la bacteria. Asimismo, los polímeros hidrófilos se degradan más rápidamente que los hidrofóbicos [17,18]. El análisis por microscopía óptica nos proporciona información sobre los cambios de morfología de las espumas después del ataque bacteriano. Se puede apreciar que el ataque ocurre preferentemente en el cordón polimérico de la espuma, es decir, en el contorno de la celda, dando lugar a la formación de orificios o huecos (Fig. 7a). Por otra parte, la membrana de

la celda misma es menos vulnerable al ataque, posiblemente debido a que la mayor parte de la CCO no se deposita en esta parte, sin embargo hay que recordar que a mayor contenido de CCO en la formulación, mayor es el número de celdas abiertas o semiabiertas. Las figuras 7b y 7c, corresponden a las imágenes de las espumas al trigésimo día, lo cual muestra una degradación y deformación total de las celdas y del cordón polimérico. El decremento de las propiedades físicas de las espumas, se explican con base en la formación de los huecos en el cordón polimérico, hecho que produce un desmoronamiento de la espuma.

Tabla 5. Comportamiento de la altura de las plántulas de tomate después de ser transplantadas de macetas a suelo regional.

Días después del transplante	Altura (cm) de acuerdo al tratamiento		
	Peat Moss	Suelo regional	Suelo regional: PU/CCO
10	13.22 b*	4.97 a	9.09 b
20	19.12 b	9.77 a	16.59 b
30	20.13 b	9.99 a	17.63 b

*Promedios seguidos de la misma letra dentro de filas no son estadísticamente diferentes según una prueba de Duncan a una $P \leq 0.05$.

Tabla 6. Comportamiento del peso de las plántulas de tomate después de ser transplantadas de macetas a suelo regional.

Días después del transplante	Peso (gr) de acuerdo al tratamiento		
	Peat Moss	Suelo regional	Suelo regional: PU/CCO
10	5.57 b*	1.79 a	4.17 b
20	11.61 b	3.87 a	10.46 b
30	13.70 b	4.27 a	10.81 b

*Promedios seguidos de la misma letra dentro de filas no son estadísticamente diferentes según una prueba de Duncan a una $P \leq 0.05$.

Pruebas en invernadero y campo abierto

En la Tabla 3 se exponen los valores derivados de los análisis de biomasa fresca y seca de las plántulas a 27 días después de su germinación en macetas. Las pruebas realizadas en el invernadero revelaron que mezclando el suelo regional con cuadrillos de PU/CCO en una relación de 70:30%, es un medio de germinación excelente para las semillas de tomate, aventajando considerablemente a la muestra testigo.

En las Tablas 5 y 6 se resumen los resultados del crecimiento de las plantas; altura (cm) y biomasa (g), después de su transplante en los diferentes sustratos; 1) Peat Moss, 2) mezcla de suelo regional:PU/CCO en una relación de 70:30% y 3) en suelo regional. En estas tablas podemos observar que: i) el crecimiento de las plántulas en la mezcla de suelo regional:PU/CCO iguala a las plantadas en el sustrato Peat Moss, el cual, como se mencionó anteriormente es un sustrato de mayor costo, ii) hay una ventaja de crecimiento en una magnitud del doble con respecto a las plantadas en suelo regional.

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo, se puede concluir que:

1. Es posible preparar espumas de PU biodegradables con propiedades físico-mecánicas específicas incorporando en la formulación desecho de cáscara de cacao, tamizada.
2. Las propiedades físico-mecánicas tales como la densidad, dureza, resistencia a la compresión, absorción de agua

están directamente relacionadas con la concentración de desecho de cáscara de cacao en las espumas de PU. La relación para obtener las óptimas propiedades arriba mencionadas es empleando 30 partes de CCO por cada 100 partes de poliul.

3. El desecho de cáscara de cacao se deposita preferentemente en el cordón polimérico de las celdas en las espumas, provocando un engrosamiento del mismo pero favoreciendo que en esta parte se centre el mayor ataque microbiano, lo que genera una pérdida considerable de las propiedades físico-mecánicas de las espumas.
4. Dentro de las características físico-mecánicas que presentan las espumas de PU/CCO para ser empleadas en la horticultura, se destacan principalmente el poder de absorción y retención de agua, características que favorecen el ahorro de agua en los cultivos hortícolas.
5. Conforme a los análisis de varianza efectuados, las semillas de tomate sembradas en la mezcla (suelo regional:PU/CCO, 70:30 %) mostraron una mayor biomasa, altura de planta así como número de hojas que las sembradas en suelo regional, y su desarrollo se asemeja a las semillas sembradas en el sustrato tradicional (Peat Moss) que es un sustrato de importación.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado gracias al apoyo del Sistema Regional de Investigación Alfonso Reyes (SIREYES), a través del proyecto: SIREYES 19990601002.

Referencias

- Oertel G. Polyurethane Handbook, 2ª Edición, De. Haser/Gardner, Munich, **1985**.
- Frisch, K.C. *International Progress in Urethanes*. Technomic, Lancaster, PA, **1977**, 12-33.
- Wysocki, D.C. *Advances in Polyurethanes Foams Formulation*. Technomic, Lacaster, PA **1991**, 37.
- Cunningham, R.L.; Carr, M.E.; Bagley, E.B.; Gordon, S.H.; Greene, R.V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 1311-1317.
- Romero, J.; De Alva, H.E. *Polymer Preprints*, **1998**, 39, No. 2, 154-155.
- Figuiera, A.; Janick, J.; BeMiller, J.N. New products from *Theobroma cacao*: Seed Pulp and Pod Gum. New Crops. Wiley, New York, **1993**, 475-478.
- Padrón, G.; Romero, G.; Benavides, A.; Ramírez, H.; Maiti, R. *Crop Research* **2003**, 26, No. 2, 291-302.
- León, E.; Saadi, A.; De Alba, H.E.; Benavides, A.; Romero, J.; Ramírez, F.; Portos, N.L.; Sandoval, A.; Robledo, V. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **1999**, 43, 80-83.
- Benavides, A.; Romero, J.; Padrón, G.; León, E.; Saadi, A.; Sandoval, A.; Ramírez, F. "Uso de un poliuretano hidrofílico biodegradable como mejorador de suelo y material para transplante de tomate (*Lycopersicon esculentum* L. Mill)". Memorias del Congreso Latinoamericano de Ingeniería Agrícola CLIA2000. Guanajuato, Gto. 068-MX-2. **2000**.
- González, M.; Padrón, G.; Flore, A.; Romero, J.; Benavides, A. "Aumento en la tolerancia al estrés salino en tomate aplicando *Bacillus subtilis* inmovilizado en espumas hidrofílicas". Memorias del XIX Congreso Nacional de Fitogenética. Saltillo, Coahuila, **2002**, 181-182.
- Estrés: conjunto de respuestas bioquímicas o fisiológicas que definen un estado particular del organismo diferentes al observado bajo un rango de condiciones óptimas.
- Liaw, D.J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1251-1265.
- Angulo Sánchez, J.L. Caracterización Fisicoquímica de Polímeros. Ed. Limusa, México, D.F, **1994**, 7-13.
- Bayer, L. *Advances in Polyurethane Foams Formulation*. Technomic Publishing Co, Inc., Lancaster, PA. **1994**.
- Thomas, R. H. "Plastics in Packaging", *Polymer News*, **1991**, 16, 333-336.
- Hedrick, H.G.; Drum, M.G. *Applied Microbiology* **1968**, 1826-1830.
- Swift, G. How definitions and test methods influence the síntesis of environmeentally biodegradable polymers. Rohm and Haas Company, **1992**, 129.
- Swift, G. *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 105-110.