

Superficies Sólidas a partir de Resinas Poliéster Insaturadas Modificadas con Aceite de Ricino Maleinizado

BIODEGRADACIÓN POR EL ATAQUE DE HONGOS FILAMENTOSOS.

Resumen: Debido al impacto ambiental causado por el uso creciente de polímeros derivados del petróleo, existe un gran interés en el desarrollo de nuevos polímeros basados en fuentes renovables. Se busca diseñar materiales que exhiban buenas propiedades finales durante su uso y que presenten biodegradabilidad al final de su vida útil. En este sentido, el aceite de ricino puede ser funcionalizado y empleado como sustituto parcial de resinas poliéster insaturadas en la producción de superficies sólidas. El trabajo experimental involucró la síntesis y caracterización del aceite de ricino maleinizado, la obtención industrial de superficies sólidas a partir de resina poliéster modificada con un 5% de aceite de ricino maleinizado, la degradación de los polímeros por hidrólisis química y enzimática de *Aspergillus niger* y *Alternaria sp* por un período de 230 días, y la caracterización de los polímeros (antes y después de la degradación) y de los compuestos de degradación por técnicas gravimétricas y GC-masa, respectivamente.

Palabras Claves: Resina poliéster insaturada, Aceite de ricino, Superficie sólida, Biodegradación.

Abstract: Due to the environmental impact caused by the growing use of polymers derived from petroleum, there is a great interest in the development of new environmental-friendly polymers, with low costs and controlled life span. The materials to be designed must present both good final properties and biodegradable characteristics. Following this idea, castor oil can be functionalized and employed as partial replacement of unsaturated polyester resins in the production of solid surfaces. The experimental work involved the synthesis and characterization of maleated castor oil, the production of industrial solid surfaces from polyester resin modified with 5% maleated castor oil, the degradation of polymers by chemical and enzymatic hydrolysis of *Aspergillus niger* and *Alternaria sp* for a period of 230 days, and the characterization of the polymers (before and after degradation) and the degradation compounds by gravimetric techniques and GC-mass, respectively.

Keywords: Unsaturated polyester resin, Castor oil, Solid surface, Biodegradation.

Mariana Bernard⁽¹⁾, Verónica V. Nicolau^(1,2), Diana A. Estenoz⁽²⁾

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

⁽²⁾INTEC (UNL-CONICET), Güemes 3450, (3000) Santa Fe, Argentina

Mail: mbernard@frsfco.utn.edu.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Las resinas poliéster insaturadas son oligómeros lineales insaturados que se emplean en la fabricación de materiales compuestos reforzados para aplicaciones diversas (piletas de natación, bañeras, y techos traslúcidos de automóviles), así como también de compuestos moldeados en hojas, normalmente conocidos como “superficie sólida” que contienen alúmina y/o carbonatos como material de relleno. Todas las aplicaciones involucran una primera etapa de síntesis de la resina base o prepolímero donde se obtiene un oligómero fusible y de fácil manejo, y una segunda etapa de procesamiento y obtención del polímero termoestable.

Básicamente, los prepolímeros del tipo poliéster insaturados se obtienen por reacción de condensación entre un ácido dibásico y un diol alifático. Al final de la reacción el prepolímero se disuelve en estireno y se comercializa bajo el nombre de “resina poliéster insaturada”. El estireno se comporta como un solvente reactivo ya que reaccionará vía radicales libres durante la etapa de procesamiento o curado del material.

El principal uso de la superficie sólida es en la producción de mármol, ónix y granito sintéticos en reemplazo de los correspondientes productos naturales. Una de las principales ventajas de estos materiales sintéticos frente a los productos naturales es la formación de uniones imperceptibles y la ausencia de poros que los hacen adecuados para aplicaciones donde se requiere asepsia ya que son resistentes al ataque de bacterias y hongos. Sin embargo, su resistencia química y microbiológica se transforma en su principal desventaja al final de su vida útil. Si bien la degradación por hidrólisis química de los ésteres provoca una disminución de las propiedades mecánicas de los materiales debido a una disminución de los pesos moleculares medios de las resinas, este proceso es muy lento a temperatura ambiente y pH

neutro (San Andrés, 2010) y la única vía de degradación rápida es la incineración.

En la actualidad, existe un renovado interés en el cuidado del medioambiente y la preservación de los recursos naturales lo cual ha impulsado tanto el uso de materias primas renovables en reemplazo de materias primas derivadas del petróleo, como la producción de nuevos materiales poliméricos, capaces de ser biodegradados al final de su vida útil. En este sentido, los aceites vegetales pueden ser funcionalizados para ser empleados como sustitutos parciales de resinas poliéster insaturadas (derivadas del petróleo). El aceite de ricino (AR) exhibe una inusual composición química por la presencia de grupos hidroxilos reactivos que le confieren características de poliéster-poliol (Mutlu y Meier, 2010). Una de las posibles vías de modificación química de los triglicéridos presentes en el AR es la maleinización, que facilita el entrecruzamiento con el estireno y mejora las propiedades finales de los materiales (Ghorui et al., 2011; Mistri et al., 2011). En relación a la degradación, los poliésteres alifáticos son menos resistentes al ataque microbiano que los poliésteres aromáticos (Kim y Rhee, 2003). En general, el grado de biodegradación de un polímero en un ecosistema se ve afectado por el procesamiento de los materiales, las características inherentes de los materiales, y los factores microbiológicos y ambientales (Brandl et al., 1995). Por lo tanto, en condiciones adecuadas de compostaje, se espera un efecto sinérgico de la degradación por hidrólisis química y enzimática de los materiales que empleen aceites vegetales en su composición.

Hasta el momento se han publicado numerosos trabajos sobre degradación bacteriana de poliésteres pero muy pocos asociados a degradación fúngica (Kim y Rhee, 2003). La biomasa de hongos en los suelos generalmente excede la biomasa bacteriana y por lo

tanto es probable que los hongos puedan desempeñar un considerable papel en la degradación de poliésteres. Sin embargo no se han encontrado en la literatura trabajos sobre degradación de superficies sólidas.

En este trabajo se estudia la degradación por hidrólisis química y enzimática de cultivos de *Aspergillus niger* y *Alternaria sp* de una superficie sólida industrial obtenida a partir de una resina poliéster insaturada comercial modificada con un 5% de aceite de ricino maleinizado -MACO- (PI_m). Los resultados se comparan con los correspondientes a una superficie sólida basada en una resina poliéster insaturada convencional (PI).

METODOLOGÍA

Materiales

Los materiales empleados fueron: Resina poliéster isoftálica (Poliresinas, Argentina); peróxido de metiletilcetona Perly-ox50 (Poliresinas, Argentina) como iniciador; acelerador OC (Poliresinas, Argentina) como acelerante; dolomita CaMg(CO₃)₂ (INSUMIN S.A.C.I.F.I.N., Argentina); alúmina trihidratada Al₂O₃·3H₂O (Marshall, Hungría); AR (Cicarelli); y anhídrido maleico -AM- (Merck).

Síntesis del Aceite de Ricino Maleinizado (MACO)

El AR se secó a 60 °C bajo vacío durante 3,5 h. La reacción de maleinización del AR se llevó a cabo a 100 °C en atmósfera de nitrógeno con relación molar inicial de AR/AM = 1,67. A lo largo de la reacción se tomaron muestras cada 1 h y se midió el índice de acidez (IA). Las muestras de AR y de MACO al final de la reacción fueron analizadas por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR).

Para la determinación de acidez se pesaron 5 ml de muestra y se agregaron a un Erlenmeyer con 50 ml de tolueno. Se calentó a 50 °C durante 30 minutos y se tituló con solución de KOH alcohólico 0,1N y fenolftaleína como indicador.

El IA se calculó a partir de la siguiente expresión [ec.(1)]:

$$IA = 56,1 \left[\frac{A \times C}{G} \right] \quad (1)$$

donde A y C corresponden al volumen (ml) y concentración (N) de la solución de KOH; respectivamente, y G a la masa de la muestra (g).

Para las mediciones por FT-IR se empleó un espectrómetro Perkin Elmer; con accesorios de reflectancia difusa, rango de número de onda 400-4000 cm⁻¹ y resolución 4 cm⁻¹.

Obtención de Superficies Sólidas

Las superficies sólidas industriales se obtuvieron en la empresa Soluciones S.R.L. (San Francisco, Córdoba, Argentina). Las recetas empleadas se muestran en la Tabla 1.

	Resina Poliéster	Iniciador	Acelerante	MACO	Dolomita	Alúmina	Aditivos+ Pigmento
PI	105	1,5	0,5	—	96	96	11
PI _m	100	1,5	0,5	5	96	96	11

Tabla 1. Superficies sólidas: Recetas (en Kg).

Las placas fueron curadas a temperatura ambiente durante 24 h y post-curadas durante 3 h a 90 °C. Luego se pulieron y mecanizaron. Se obtuvieron probetas de 100 mm x 10 mm por 10 mm de espesor.

Microorganismos

Para los estudios de biodegradación se emplearon una cepa de *Aspergillus niger* (ATCC 16404) provista

por el CEPROCOR (Ministerio de Industria, Comercio, Minería y Desarrollo Científico de la Provincia de Córdoba, Argentina); y una cepa de *Alternaria* sp perteneciente al laboratorio de Polímeros (UTN Regional San Francisco, Córdoba). Las cepas fueron conservadas en tubos con Agar Extracto de Malta (MEA) en forma de pico de flauta, cubriendo el micelio con glicerol a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los cultivos se obtuvieron por reactivación de las cepas conservadas mediante 3 siembras sucesivas en MEA. Entre cada siembra, los cultivos se incubaron a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 96 h. La composición del MEA fue la siguiente: 1000 mg/L de peptona de carne (Britania), 2000mg/L de extracto de malta (Britania), 2000 mg/L de glucosa (Cicarelli) y 2000 mg/L de agar (Britania).

Ensayos de Degradación

Los estudios de degradación se efectuaron en medio líquido basal con y sin microorganismos, y en agua sin microorganismos. La composición del medio basal empleado para los ensayos fue la siguiente: KH_2PO_4 (2000 mg/L), K_2HPO_4 (7000 mg/L), NH_4NO_3 (1000mg/L), Glucosa (3000mg/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/L), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 mg/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mg/L), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L), $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2 mg/L) (Spontón et al., 2013). Nótese que se emplearon las sales penta- y mono- hidratadas de CuSO_4 y MnSO_4 en lugar de las correspondientes hepta-hidratadas.

Para la preparación de cada inóculo se tomó material celular con ansa ojal y se sembró en 10 ml de Caldo Extracto de Malta a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 96 h. El contenido del tubo se vertió en un Erlenmeyer conteniendo 100 ml de Caldo Extracto de Malta y se incubó a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 96 h.

Las probetas se lavaron con solución etanol:agua (1:1) y se secaron en estufa de vacío a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta peso constante. Luego se esterilizaron en autoclave a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos.

Hidrólisis Química

Para cada material se colocaron 4 probetas en un frasco con 300 ml de agua destilada esterilizada a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos; y se llevó a estufa a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un período de 230 días.

Hidrólisis Enzimática

Para cada material y por cada especie de hongo se prepararon 4 tubos de ensayo con 25 ml de medio basal esterilizados en autoclave a $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 15 minutos. Luego, en cada uno de los tubos se colocó una probeta y se sembró con $125\text{ }\mu\text{l}$ de inóculo (5% v/v). Se realizaron además los correspondientes blancos con medio basal y microorganismos. Todos los tubos se llevaron a estufa a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un período de 230 días.

Mediciones y Caracterización de los Compuestos de Degradación

La degradación de los materiales por hidrólisis química y enzimática se monitoreó periódicamente. Se tomaron muestras a 30, 60, 130 y 230 días. Para el seguimiento de la degradación se midió la pérdida de peso de los materiales y el crecimiento de micelio (húmedo y seco). Además, se caracterizaron los compuestos de degradación a los 230 días por GC-masa.

- Crecimiento de Micelio (húmedo y seco).

El micelio se separó del medio líquido mediante doble filtración. Primero se filtró en embudo con papel de filtro banda negra de 125 mm de diámetro (Munktell) y posteriormente en equipo de filtración al vacío con membrana de nitrato de celulosa de 0,45

μm (Microclar). Para la determinación del crecimiento de micelio húmedo se pesaron los residuos del papel de filtro y de la membrana. Seguidamente, ambos residuos se llevaron a estufa a $60\text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante (aproximadamente 24 h) y luego se determinó el micelio seco.

- Pérdida de Peso.

Los materiales fueron lavados con solución etanol:agua (1:1) y secados en estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta peso constante (aproximadamente 24 h). La pérdida de peso se obtuvo a partir de la siguiente expresión [ec. (2)]:

$$\text{Pérdida de peso (\%)} = \left[\frac{A-B}{A} \right] \times 100 \quad (2)$$

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

- Análisis de los Compuestos de Degradación (GC-masa).

Se realizaron tres extracciones con éter etílico de los líquidos de los filtrados provenientes de las degradaciones por hidrólisis química y las correspondientes al ataque por *Alternaria* sp.

Para el análisis residual de la fase etérea se empleó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Modelo Clarus 600 acoplado a un espectrómetro de masas Clarus 600T, equipado con un inyector split/splitless y una columna Elite-5 de 30 m de largo x 0,25 mm de diámetro interno y 0,25 mm de espesor de fase (Perkin Elmer). Para el análisis cromatográfico se inyectó $1\mu\text{l}$ de muestra en una relación de split 1:10 en el puerto de inyección durante 5 min. a una temperatura de $280\text{ }^\circ\text{C}$. El gas transportador utilizado fue Helio a un caudal de $1\mu\text{l}/\text{min.}$ y la separación cromatográfica se realizó con una rampa de calentamiento del horno de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min.}$, partiendo de una temperatura de $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta 280

$^\circ\text{C}$, y manteniendo luego esta temperatura durante 16 min. Las temperaturas de la línea de transferencia y la fuente fueron de $200\text{ }^\circ\text{C}$ y $180\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. La detección de los picos se realizó por espectrometría de masas sobre los espectros obtenidos mediante ionización por impacto electrónico a 70 eV. Los datos fueron adquiridos a una velocidad de 3 espectros/s a lo largo de un rango de barrido de 40-500 uma. Los compuestos fueron identificados tentativamente por comparación de los espectros obtenidos con aquellos de la librería de espectros NIST2008 (versión 2.2).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1. (a) se muestra la evolución del IA durante la síntesis del MACO y en la Fig 1. (b) los espectros FT-IR correspondientes al AR y al producto de la reacción de maleinización (MACO). Puede observarse que el IA alcanza un valor prácticamente constante luego de 6 h de reacción [Fig. 1. (a)]. Por otra parte mientras la señal del pico a 3450 cm^{-1} correspondiente a la absorción de los $-\text{OH}$ disminuye, la señal a 1651 cm^{-1} correspondiente a $-\text{C}=\text{C}-$ aumenta luego de la reacción del AR con el AM [Fig. 1. (b)]. La ausencia de las señales a 1779 y 1849 cm^{-1} correspondientes al AM y la evolución del IA indican conversión total del anhídrido.

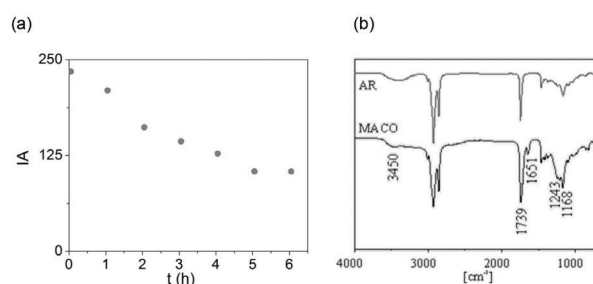


Figura 1. Síntesis de MACO: (a) Evolución del índice de acidez (IA), y (b) Espectros FT-IR para AR y para MACO al final de la reacción.

En las Figs. 2 y 3 se muestran las correspondientes curvas de crecimiento de micelio húmedo y seco para *Aspergillus niger* y *Alternaria sp.*

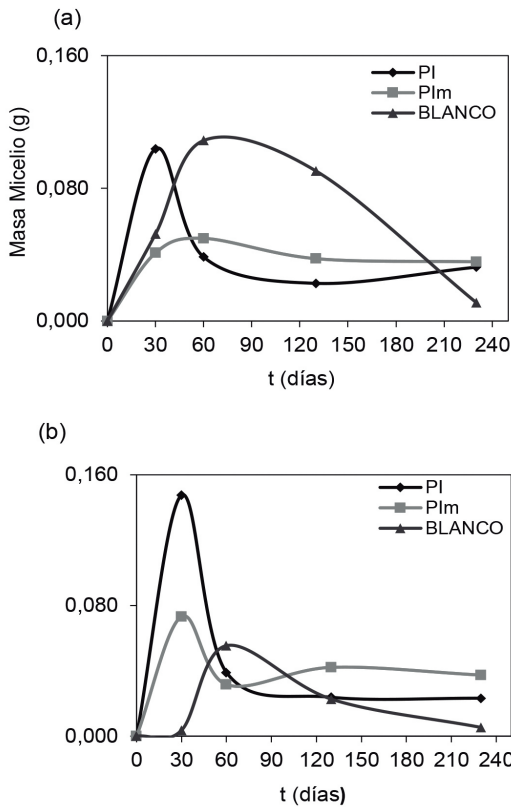


Figura 2. Crecimiento Húmedo: (a) *Aspergillus niger*, y (b) *Alternaria sp.*

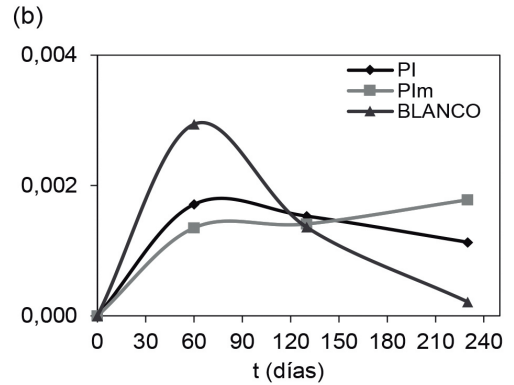
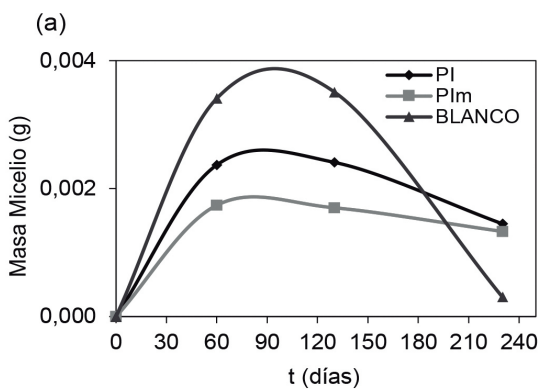


Figura 3. Crecimiento Seco: (a) *Aspergillus niger*, y (b) *Alternaria sp.*

En la Fig. 2 se observa que durante los primeros 30 días el crecimiento aumenta en el siguiente orden: Blanco \leq PIm $<$ PI y podría ser consecuencia de la utilización de las resinas como fuente de C y energía. En general, a los 30 días se observa el máximo crecimiento para PI y PIm (PIm $<$ PI), y a los 60 días el correspondiente para los blancos. El crecimiento de *Alternaria sp* resultó mayor al correspondiente para *Aspergillus*. A partir de los 30 días comienza la etapa de muerte para PI y PIm debido a la liberación de compuestos tóxicos ya que en los medios todavía hay disponibilidad de nutrientes y la muerte comienza a los 60 días. A los 230 días la muerte incrementa en el siguiente orden: PIm \leq PI $<$ Blanco. El crecimiento de micelio seco (Fig. 3) mostró un comportamiento similar al crecimiento húmedo (Fig. 2). Sin embargo, los máximos a los 30 días no pueden ser observados debido a la ausencia de mediciones en ese tiempo.

En la Fig. 4. (a) y Fig. 4. (b) se muestran las fotos de las muestras antes (A), y después de la degradación enzimática por *Aspergillus* (B) y *Alternaria* (C), y por hidrólisis química (D) para PI y PIm, respectivamente. Se observa un envejecimiento (amarillamiento) de las materiales luego de la degradación enzimática, siendo este efecto mayor para PI en comparación con PIm y, en especial, para *Alternaria sp.*

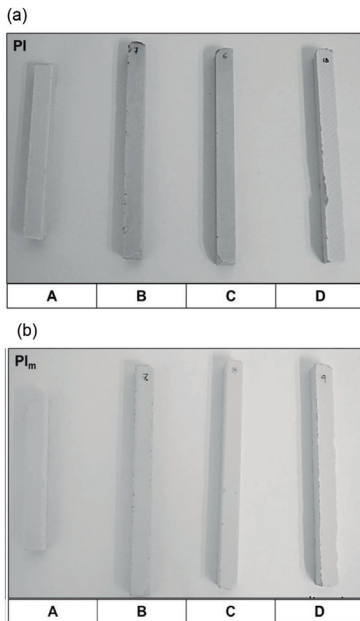
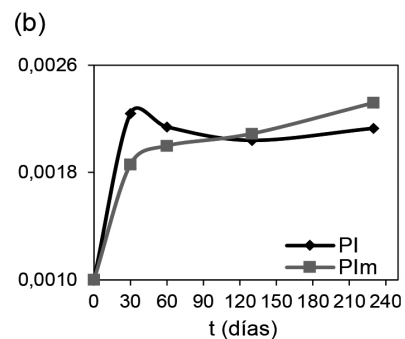
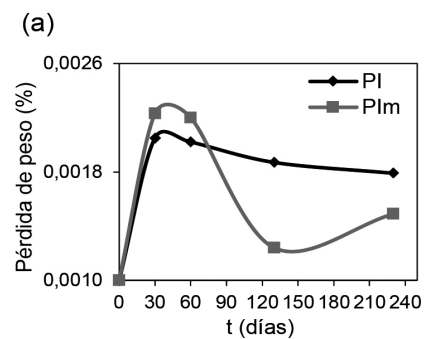


Figura 4. Fotos de los materiales poliméricos antes y después de la degradación a 230 días: (a) PI, y (b) Plm. A: antes de la degradación, B: hidrólisis enzimática por *Aspergillus niger*, C: hidrólisis enzimática por *Alternaria sp*, y D: hidrólisis química.

En la Fig. 5 se muestran las curvas de pérdida de peso por hidrólisis química y enzimática. En la Fig. 5. (a) se observa que durante los primeros días de degradación por hidrólisis química los materiales pierden peso posiblemente como resultado de la eliminación de compuestos volátiles (aditivos entre otros). Luego de los 30 días, los materiales empiezan a incrementar su peso. Este efecto sugiere la incorporación de moléculas de agua que genera la hidrólisis química de los grupos ésteres (-COOH) provocando la ruptura en la red polimérica (-OH + -COOH), y además al agua unida con enlaces puente de hidrógeno. Dicho efecto es mayor para Plm en comparación a PI como resultado de la mayor velocidad de hidrólisis de los ésteres grasos. A partir de los 130 días, PI continúa aumentando de peso mientras que Plm pierde peso debido a la mayor degradación que conduce a la generación de compuestos de bajo peso molecular que son libe-

rados al medio. Este comportamiento es similar para la degradación enzimática [Figs. 5. (b) y Fig. 5. (c)]. Estos resultados sugieren que para PI el mecanismo principal de degradación es la hidrólisis química la cual se ve favorecida por la presencia de microorganismos. Para Plm la hidrólisis enzimática muestra ser el mecanismo más importante de degradación.

Además, puede notarse que la degradación a los 230 días de Plm por ataque enzimático de *Alternaria sp* es levemente superior al correspondiente para *Aspergillus niger* [Fig. 5 (b) y Fig. 5 (c)]. Este resultado coincide con el mayor desarrollo del micelio [Fig. 3]. Sin embargo las probetas de Plm luego de la degradación enzimática resultaron menos amarillentas que las correspondientes a PI [Fig. 4], lo cual estaría asociado a la adherencia de los hongos a las distintas superficies, en coincidencia con la baja velocidad de crecimiento del micelio y pérdida de peso de Plm en comparación a PI al inicio de la degradación [Fig. 2, Fig. 3, Fig. 5 (b) y Fig. 5(c)].



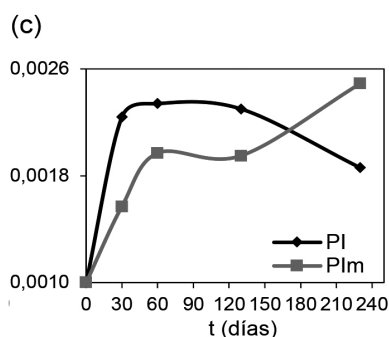


Figura 5. Pérdida de peso: (a) Hidrólisis química, (b) Hidrólisis enzimática por *Aspergillus niger*, y (c) Hidrólisis enzimática por *Alternaria sp.*

En la Tabla 2 se muestran los compuestos de degradación por hidrólisis química y enzimática a los 230 días obtenidos a partir del análisis por GC-MS. Nótese que sólo se analizaron los compuestos de degradación de *Alternaria sp* cuyo ataque enzimático resultó superior al correspondiente para *Aspergillus niger*. Se observó la presencia de ésteres, aldehídos y alcoholes, y cetonas como compuestos de degradación (química y enzimática) de PI_m, degradación enzimática de PI, y degradación química de PI; respectivamente. Se

	Hidrólisis Química		Hidrólisis Enzimática por <i>Alternaria sp</i>	
	t de ret (min)	Compuesto	t de ret (min)	Compuesto
PI	3,02	5 hexen 2 ona	6,00	Estireno
	3,04	Acetona	7,99	Ciclohexiliscianato
	6,19	2 hidroxy 2 ciclopenten1ona	9,77	Nonanal
	8,00	Ciclohexiliscianato	11,31	Ciclobutanol
	9,78	2 aminodecano	13,48	1,2,4 trioxolano 3,5 dipropil
	13,50	2 metil 5 hexen 3 ol	17,39	4 butoxi 1 butanol
	17,65	7 ciclohexiltridecano	17,44	3 metilbutanal
—	—	18,53	2,6 dimetilheptadecano	
PI _m	6,01	Estireno	6,00	Estireno
	6,22	Propano diamina	6,20	N-acriloisarcosinametiléster
	7,76	Fenil éster del ácido carbamoylcarbamate	7,75	Fenil éster del ácido carbamoylcarbamate
	8,01	Ciclohexiliscianato	8,00	Ciclohexiliscianato
	15,91	Metil 2 hidroxidodecanoato	9,77	Heptil hidroperóxido
	16,30	Alilpentadeciléster de ácido oxálico	11,32	Ciclopropilcarbinol
	17,4	Alilhexadeciléster de ácido oxálico	13,49	Ácido decanoico
	18,45	3,5,24 trimetiltetracontano	17,39	2 metilododecano
	18,55	2,6,10 trimetildodecano	—	—

Tabla 2. Asignación de picos correspondientes a comp. residuales de degradación por GC-MS.

detectó estireno en la degradación de todas las muestras excepto en la hidrólisis química de PI lo que corrobora el efecto sinérgico de la degradación enzimática y la mayor degradación de PI_m.

CONCLUSIONES

El empleo de MACO en reemplazo parcial de resinas poliéster isoftálicas en la obtención de superficies sólidas permitió generar nuevas arquitecturas macromoleculares “verdes”.

Se observó un efecto sinérgico de la degradación por hidrólisis química y enzimática de las correspondientes cepas de *Aspergillus niger* y *Alternaria sp* para las superficies sólidas convencionales y modificadas con MACO. El principal mecanismo de degradación para PI resultó ser la degradación por hidrólisis química mientras que para PI_m la hidrólisis enzimática. La degradación por hidrólisis química provocó la generación de puntos de ruptura en la red polimérica y el incremento de la masa del material. La degradación por hidrólisis enzimática resultó mayor para *Alternaria sp* en comparación con *Aspergillus niger*.

En futuros trabajos se caracterizarán los polímeros antes y después de la degradación por microscopía de barrido electrónica (SEM) y se medirán propiedades mecánicas a efectos de corroborar la degradación de los materiales.

AGRADECIMIENTOS

A CONICET, U.N.L., U.T.N., SeCYT, y Soluciones S.R.L. por el financiamiento.

REFERENCIAS

- BBrandl, H., Bachofen, R., Mayer J., Wintermantel, E. (1995). *Degradation and applications of polyhydroxyalkanoates*. *Can J. Microbiol*, 41 [Suppl 1], 143-153.
- Mistri, E., Routh, S., Ray, D., Sahoo, S., Misra, M. (2011). *Green composites from maleated castor oil and jute fibres* *Industrial Crops and Products*, 34, 900-906.
- Kim, D., Rhee Y. (2003). *Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 61, 300-308.
- Mutlu, H., Meier, R. (2010). *Castor oil as a renewable resource for the chemical industry*. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 112, 10-30.
- Ghorui, S., Bandyopadhyay, N., Ray, D., Sengupta, S., Kar, T. (2011). *Use of maleated castor oil as biomodifier in unsaturated polyester resin/fly ash Composites*. *Industrial Crops and Products*, 34, 893-899.
- San Andrés M., Chércoles R., De la Roja J.M., y Gómez M. (2010). *Factores responsables de la degradación química de polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación. Primeros resultados*. 11ª Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo, Madrid, 18 y 19 de Febrero de 2010 (331-358). Madrid: Museo Nacional Centro de Arte Reina Sofía – Grupo Español de Conservación (GEIIC).
- Spontón, M., Casis, N., Raud, B., Mazo, P., Rios, L., Simonetta, A., Estenoz, D. (2013). *Biodegradation study by Pseudomonas sp. of flexible polyurethane foams derived from castor oil*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 85, 85-94.