



# **DEGRADACIÓN DE POLIURETANO Y APLICACIONES BIOTECNOLÓGICAS COMO SOLUCIÓN AMBIENTAL**

**Trabajo de Fin de Grado**

**Francisco José Díaz Panea**

Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla





## **DEGRADACIÓN DE POLIURETANO Y APLICACIONES BIOTECNOLÓGICAS COMO SOLUCIÓN AMBIENTAL**

**Trabajo de Fin de Grado**

**Autor: Francisco José Díaz Panea**

**Cotutores: José María Orts Gómez y Juan Parrado Rubio**

Trabajo de Revisión Bibliográfica

Departamento de Bioquímica y Biología Celular de la Facultad de Farmacia, Universidad de Sevilla

En Sevilla, a 17 de julio de 2022



## Resumen

El poliuretano es un polímero sintetizado por el ser humano que se caracteriza por su gran durabilidad y resistencia, lo que sumado a sus numerosas aplicaciones en productos de un solo uso y de corta vida útil suponen uno de los problemas medioambientales a enfrentar en los próximos años. Los métodos para su reciclaje se limitan a la incineración y la acumulación en vertederos principalmente, lo que supone un problema medioambiental debido a la recalcitrancia característica del poliuretano, que llega en forma de micro y nanoplasticos a océanos e incluso la cadena alimentaria, encontrándose estos en tejidos de organismos por bioacumulación y llegando a alterar la microbiota intestinal con manifestaciones patológicas. Las técnicas de degradación convencionales, como son la degradación por medios físicos como el calor o la radiación UV (termooxidación, fotooxidación) o medios químicos (glicólisis, hidrólisis, oxidación, etc.) suponen un avance respecto a los medios anteriores de gestión de los residuos de poliuretano, si bien resultan insuficientes tanto por su limitada eficacia como por los compuestos contaminantes que se derivan de su aplicación, a parte de su escasa sostenibilidad. Es por eso que en la actualidad se pone el foco en desarrollar técnicas biotecnológicas, como la degradación biológica mediante enzimas hidrolíticas como las esterasas, lipasas y proteasas entre otras, la incubación del poliuretano con microorganismos como son bacterias (destacaron los géneros *Pseudomonas* y *Corynebacterium*) y especialmente hongos como *Cladosporium* y *Aspergillus* que demostraron una gran eficacia e incluso algunos insectos como las larvas de *Tenebrio molitor*, para un reciclaje o incluso la completa eliminación por mineralización de los residuos de formas cada vez más sostenibles.

Palabras clave: Poliuretano, recalcitrante, reciclaje, biodegradación.

## Índice

|  |    |
|--|----|
| 1. Introducción.....                                 | 3  |
| 2. Objetivos de la revisión. ....                    | 7  |
| 3. Metodología.....                                  | 7  |
| 4. Resultados y discusión.....                       | 7  |
| 4.1. Estructura y composición química de PUs.....    | 7  |
| 4.1.1. General.....                                  | 7  |
| 4.1.2. Macrodióles. ....                             | 9  |
| 4.1.2.1. Poliésteres.....                            | 10 |
| 4.1.2.2. Poliéteres.....                             | 10 |
| 4.1.2.3. Policarbonatos.....                         | 11 |
| 4.1.2.4. Polialquilos.....                           | 11 |
| 4.1.3. Diisocianatos.....                            | 11 |
| 4.1.4 Expansores de cadena.....                      | 12 |
| 4.2. Degradación de PUs.....                         | 13 |
| 4.2.1. Degradación física.....                       | 13 |
| 4.2.1.1. Termooxidación.....                         | 13 |
| 4.2.1.2. Fotooxidación.....                          | 14 |
| 4.2.2. Degradación química.....                      | 14 |
| 4.2.2.1. Glicólisis.....                             | 14 |
| 4.2.2.2. Hidrólisis.....                             | 15 |
| 4.2.2.3. Oxidación.....                              | 16 |
| 4.2.3. Degradación biológica.....                    | 16 |
| 4.2.3.1. Screening de microorganismos y enzimas..... | 17 |
| 4.2.3.2. Degradación enzimática.....                 | 18 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.3.3. Degradación por microorganismos.....    | 22 |
| 4.2.3.3.1. Degradación fúngica.....              | 23 |
| 4.2.3.3.2. Degradación bacteriana.....           | 26 |
| 4.2.3.3.3. Degradación por otros organismos..... | 28 |
| 5. Proyectos de actualidad científica.....       | 29 |
| 6. Conclusiones. ....                            | 29 |
| 7. Bibliografía.....                             | 30 |

## 1. Introducción

Los PoliUretanos (PUs) son un grupo de polímeros de gran flexibilidad respecto a su composición química, lo que a su vez les concede un amplio rango de atributos. Todos comparten la presencia de un grupo Uretano (-NHCO-O-) (Lövenich et al., 2017), los cuales se forman por la reacción entre un poliol (R-OH) y un isocianato ( $R'-N=C=O$ ) (Xie et al., 2019). Aunque se caracterizan por una serie de propiedades comunes, como flexibilidad, termoresistencia o resistencia mecánica, estas pueden variar en función de las condiciones y método de preparación, junto con la variabilidad de monómeros posibles empleados (Xie et al., 2019).

La familia de los PUs supone cerca de un 6% de la producción global anual de polímeros (Sun et al., 2021), siendo los más importantes en cuanto a volumen las espumas de poliuretano, que pueden ser rígidas y flexibles, representando el 36% y el 32% respectivamente de la producción total de PUs (Magnin et al., 2020). Las espumas flexibles son ampliamente utilizadas para protección y amortiguación y las espumas rígidas en construcción como aislantes térmicas (Magnin et al., 2020). Por otro lado y aunque en una cantidad mucho más reducida, destacan los elastómeros de poliuretano, con aproximadamente un 15% (Zhang et al., 2021). Este grupo reúne excelentes propiedades físicas por su dureza, durabilidad, elasticidad, alta resistencia química y a la abrasión, lo que les proporciona utilidad en la industria de la construcción o la automovilística. Además, su alto grado de biocompatibilidad en sangre y tejidos (Lövenich et al., 2017), la memoria de forma (Ahmed et al., 2015), así como su conductividad eléctrica (Fan et al., 2021), lo hacen útil en aplicaciones biomédicas por su capacidad para imitar el comportamiento de tejidos blandos y elásticos (Xu y Hong, 2022) y especialmente en implantes y dispositivos cardiovasculares, como bypass vasculares, válvulas artificiales de corazón e incluso corazones artificiales (Kucinska-Lipka et al., 2015).

Desde su primera síntesis, propuesta por el Dr. Otto Bayer en 1937 y posterior comercialización en la década siguiente, el mercado de los poliuretanos no ha hecho más que crecer (Zhang et al., 2021), produciéndose solo en la Unión Europea unos 3 millones de toneladas al año (Calvo-Correas et al., 2022). Debido a la durabilidad y resistencia antes mencionadas, se plantea el desafío de gestionar la cantidad de residuos generada al final de la vida útil de los productos de poliuretano, estimado entre 2.1 y 3.6 millones de toneladas por año en Europa (Cregut et al., 2013), de forma eficiente y comprometida con el medio ambiente.

El desecho de los residuos de PU en vertederos municipales sigue siendo la ruta mayoritaria de gestión de desperdicios de PUs, lo que supone un 79% de este tipo de desechos (Schultz et al., 2021; Suzuki et al., 2022). Los plásticos representan entre un 20% y un 30% de todo el volumen



de residuos sólidos en este tipo de instalaciones, debido a las grandes cantidades vertidas y a que es un material recalcitrante que permanecerá depositado mientras gran parte de los demás compuestos son degradados (Ishigaki et al., 2004). Los lixiviados, líquidos resultantes de la percolación de un fluido sobre un sólido, son unos de los mayores responsables de la presencia de microplásticos en el suelo. Estos permean a través del subsuelo con las lluvias, llevando a los microplásticos a alcanzar aguas superficiales o subterráneas (Bordoloi et al., 2022). Su pequeño tamaño permite la transferencia entre medio terrestre, acuático y aéreo. Esto, junto a su ubicuidad y a su condición de vectores de compuestos químicos, metales pesados y microorganismos, los hace uno de los contaminantes más problemáticos para medios marinos y terrestres, así como para la cadena alimentaria (Okeke et al., 2022). Según estudios realizados, los micro y nanoplásticos alteran procesos digestivos de organismos tras su ingesta, produciéndose bioacumulación en tejidos vivos, cambios en el microbioma intestinal y en los procesos fisiológicos como síntesis de protein corona o en el sistema inmune (Sanchez-Hernandez, 2021; Bordoloi et al., 2022; Okeke et al., 2022).

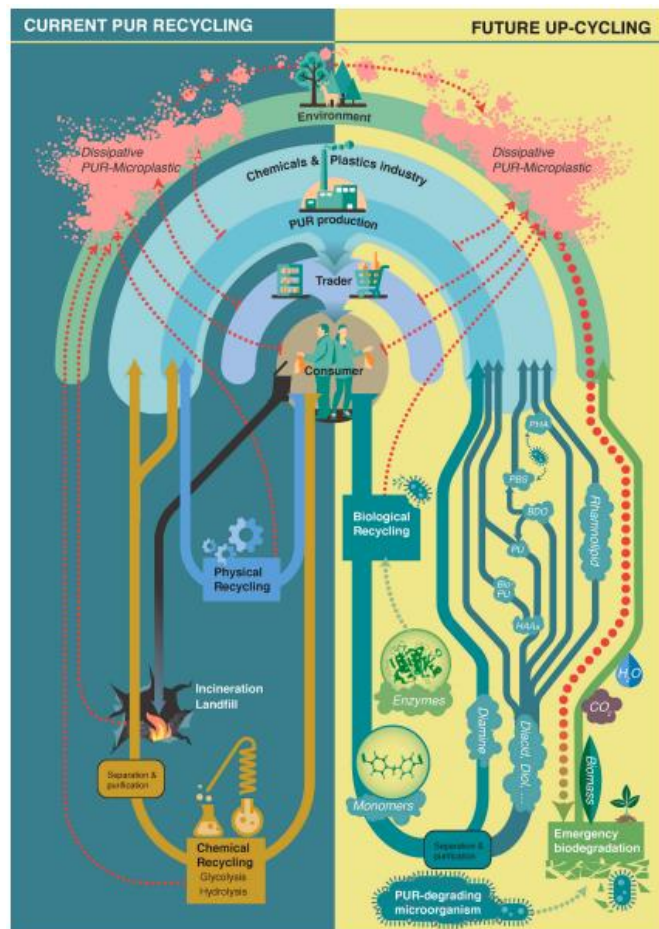


Figura 1. Esquema comparativo de las vías de desecho y reciclaje de PUs en la actualidad y lo que se espera en los próximos años. Referencia: Liu et al., (2021).

Uno de los grandes problemas que presenta el poliuretano es su difícil reciclaje, limitándose éste a la incineración o acumulación en vertederos principalmente (Skleničková et al., 2022). En torno al 12% de los residuos plásticos se gestiona mediante incineración, un proceso que reduce el volumen de desechos hasta aproximadamente un 1%, obteniendo en el proceso energía térmica. No obstante, la producción de gases de efecto invernadero y el hecho de que se encontraran residuos de microplásticos en las cenizas por un proceso de incineración incompleto, y que por tanto pueden continuar en el ecosistema, hace que se continúe en la búsqueda de alternativas más sostenibles (Chen y Huang, 2007; Joseph et al., 2021; Shen et al., 2021), como puede apreciarse en la Figura 1.

Una opción más viable y sostenible es el reciclado, aunque solo el 9% de los plásticos sigue esta ruta. Existen distintos tipos de reciclados, como son el reciclado mecánico, químico y biológico.

- El reciclado mecánico o físico es la vía más utilizada. Consiste en la reutilización de los residuos sin modificar sus propiedades. Requiere una separación y lavado previos, seguido del molido del polímero (Joseph et al., 2021). No obstante, sucesivos ciclos de reciclado pueden llevar a una pérdida irreversible de propiedades debido a cambios químicos o físicos (Calvo-Correas et al., 2022; Suzuki et al., 2022).
- El reciclado por degradación química permite la recuperación de los monómeros que componen la estructura del PU, que pueden servir como base para síntesis de polímeros de segunda generación (Amundarain et al., 2022). Las técnicas más importantes son la glicólisis, que consiste en una transesterificación en la que el grupo hidroxilo de un glicol se intercambia con el éster del enlace uretano, permitiendo la recuperación de polioles que pueden ser usados para la fabricación de espumas rígidas de poliuretano y la hidrólisis (Amundarain et al., 2022). Además, comienza a emplearse la acidólisis y se estudian nuevos métodos como aminólisis o fosforólisis (Grdadolnik et al., 2022).
- La biodegradación se presenta como una alternativa a las tecnologías anteriormente descritas. Consiste en la degradación del material por acción de microorganismos o enzimas provenientes de estos. Aunque los poliuretanos son considerados polímeros no biodegradables según la normativa europea EN 13432, la cual establece que el grado de degradación debe ser de al menos el 90% una vez superados los 6 meses en condiciones de descomposición, además de la no toxicidad por la presencia de metales pesados y otras sustancias potencialmente contaminantes (Magnin et al., 2020), se está demostrando que los microorganismos tienen herramientas biológicas para degradar este tipo de polímeros, además de que están siendo capaces de desarrollar rutas metabólicas para la degradación de los mismos (Gaytán et al., 2020; Sanchez-

Hernandez, 2021).

Este estudio de revisión recoge las técnicas de degradación de un material tan recalcitrante como lo son los polímeros de PU, haciendo un repaso a los métodos convencionales y centrándose principalmente en los procesos de biodegradación, tanto enzimática como mediante el uso de microorganismos e incluso algunos insectos.

## 2. Objetivos de la revisión

Mediante la realización de éste trabajo se propuso identificar los principales problemas que existen con el tratamiento de los residuos de poliuretano, basándose las técnicas de reciclaje en métodos contaminantes y no sostenibles para el planeta. Es por ello que se están desarrollando métodos de degradación biológica con el fin de reducir la emisión de contaminantes, reutilización de subproductos obtenidos mediante reciclaje de PUs y la creación de productos sostenibles como bioestimulantes y biofertilizantes para el medioambiente y la agricultura.

## 3. Metodología

Esta revisión bibliográfica ha sido realizada mediante la consulta en motores de búsqueda científicos especializados como Pubmed, Scienedirect, Scopus o Google Scholar principalmente y gracias al acceso facilitado por la Universidad de Sevilla a través de FAMA a los artículos académicos, revistas o libros completos que en ellos se encuentran. Los términos de búsqueda se introdujeron en inglés, para una consulta actualizada y en revistas científicas de relevancia.

Se utilizó el programa ChemDraw para editar y modificar imágenes pertenecientes a otros artículos en las que se representaban moléculas y reacciones químicas, en las Figuras 2, 4, 6-13, 17, 18; así como el editor Biorender para la Figura 3.

Se consultaron modelos de TFGs de otros alumnos de la US en IDUS para obtener referencias en cuanto a formato. A su vez, se utilizó el gestor de citas Mendeley para la bibliografía consultada.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1. Estructura y composición química de PUs

#### 4.1.1. General

Existen distintos tipos de PU dependiendo de sus características, pudiéndose encontrar entre ellos los termoplásticos, termoestables, etc. En los PUs termoplásticos, las estructuras son lineares o con un bajo grado de entrecruzamiento entre cadenas (Murtola et al., 2009). Esto baja su punto de fusión y pueden presentar un comportamiento líquido y disolverse en solventes orgánicos (Magnin et al., 2020). Los PUs termoestables, en cambio, presentan un alto grado de entrecruzamiento, formando estructuras tridimensionales. Debido a esta configuración no son

solubles, resisten altas temperaturas sin deformarse y no tienen la capacidad de los termoplásticos de recuperar su forma con la aplicación de calor (Magnin et al., 2020).

Los PUs se sintetizan por la reacción entre el grupo hidroxilo de un diol y un isocianato (Figura 2). Las moléculas reactivas pueden tener dos o más grupos hidroxilo (-OH) reactivos, así como uno o más grupos isocianato (-NCO) reactivos (Xie et al., 2019).

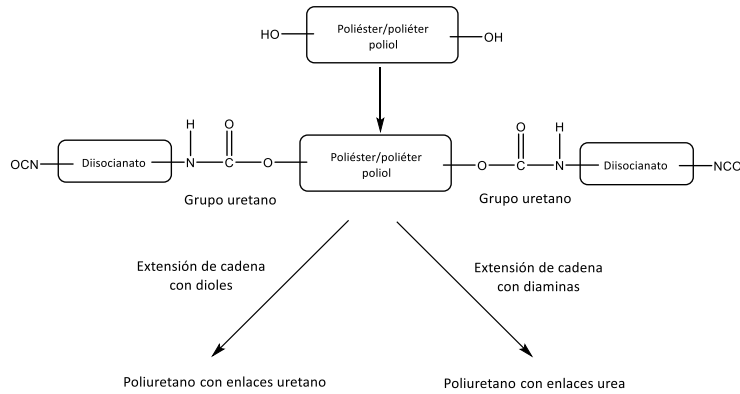


Figura 2. Esquema de la reacción para la formación de PUs. Elaboración propia.

Linealmente, el polímero está compuesto por dos tipos de segmentos dispuestos de forma alterna, representados en la Figura 3. Por una parte el segmento duro (Hard Segment) o región cristalina, formado generalmente por la reacción de diisocianato y un diol de cadena corta (Figura 4) que funciona como expansor de cadena (Xie et al., 2019), caracterizándose por una alta concentración de enlaces uretano y alta polaridad e hidrofobicidad (Kim y Kim, 1998) que les otorga resistencia y rigidez (Mahajan y Gupta, 2015). El segmento blando (Soft Segment) lo componen dioles de cadena larga o macrodioles (Figura 4) y forman la región amorfa del polímero (Mahajan y Gupta, 2015). Su baja concentración de enlaces uretano y baja polaridad los hacen flexibles (Mahajan y Gupta, 2015). El segmento blando es más susceptible al ataque por la acción de esterasas, debido a que no sufre el empaquetamiento propio de la región cristalina y resulta más accesible para su degradación (Howard, 2002).

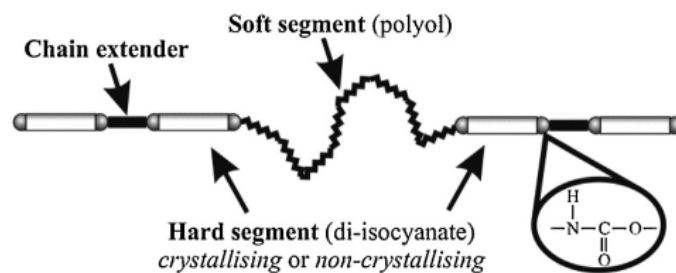


Figura 3. Estructura lineal de un PU en la que se distinguen segmento duro y segmento blando. Referencia: Xie et al., (2019).

Las variaciones en la distancia entre los enlaces uretano y la naturaleza de los posibles sustituyentes, además de la de los monómeros usados, determinan las propiedades del polímero final (Mahajan y Gupta, 2015). Estas diferencias de polaridad y estructura química hacen que se dé una separación de fases entre el segmento duro y el segmento blando (Figura 5). Los puentes de hidrógeno, que se dan principalmente en el segmento duro, favorecen la cristalización de dicho fragmento y por tanto, la separación de fases respecto al segmento blando (Lövenich et al., 2017). Para polímeros formados por las mismas estructuras químicas, aquellos de mayor masa molecular fueron más resistentes a la biodegradación (Hepburn, 1992).

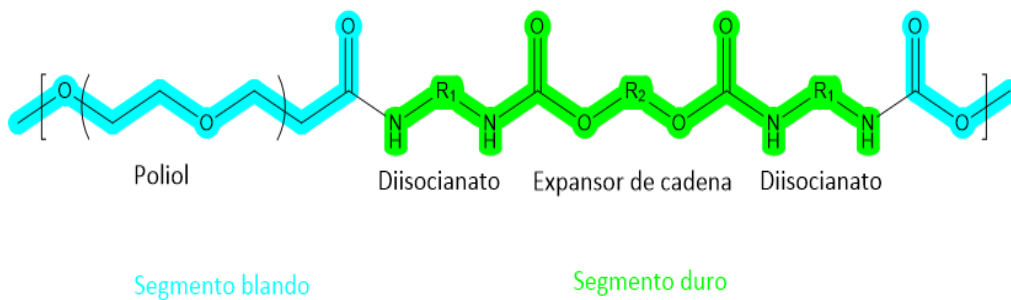


Figura 4: Estructura lineal de un PU, distinguiendo los monómeros que lo forman. Modificación propia basada en la referencia de Magnin et al., (2020).

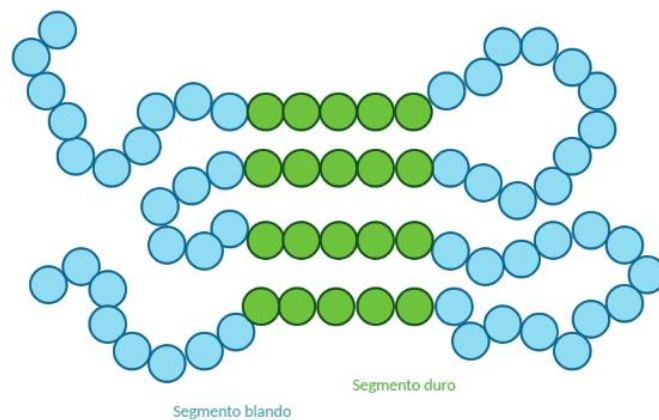


Figura 5: Representación esquemática de la cristalización del segmento duro, con alineación de los fragmentos de diisocianato, para un PU lineal. Modificación propia basada en la referencia de Magnin et al., (2020).

A continuación, se describen algunos de los monómeros de mayor relevancia para la síntesis de PUs.

#### 4.1.2. Macrodióles

Son macrodióles o polioles de cadena larga que componen el segmento blando del PU. En la síntesis de PUs, los macrodióles más comúnmente utilizados son poliésteres y poliéteres alifáticos, además de polialquilos y policarbonatos (Špírková et al., 2011).

#### 4.1.2.1. Poliésteres

Estos polioles con repeticiones de éster (Figura 6) poseen una gran dureza y resistencia química, mecánica y térmica (Kim y Lee, 1992; Govorčín Bajsić y Rek, 2001). Esto es debido a una baja separación de fases entre los segmentos duro y blando en comparación con otros macrodioles, debido a que las fuerzas de enlace intercatenarias son más elevadas por la mayor polaridad del carbonilo del grupo éster (Hepburn, 1992). La baja estabilidad frente a la hidrólisis es una de las desventajas de los poliésteres (Pegoretti et al., 1998). Las policaprolactonas, un tipo de poliéster donde el enlace éster es cíclico, mejoran sus propiedades hidrolíticas al mismo que tiempo que mantienen buenas propiedades mecánicas (Yang et al., 2010; Xie et al., 2019).

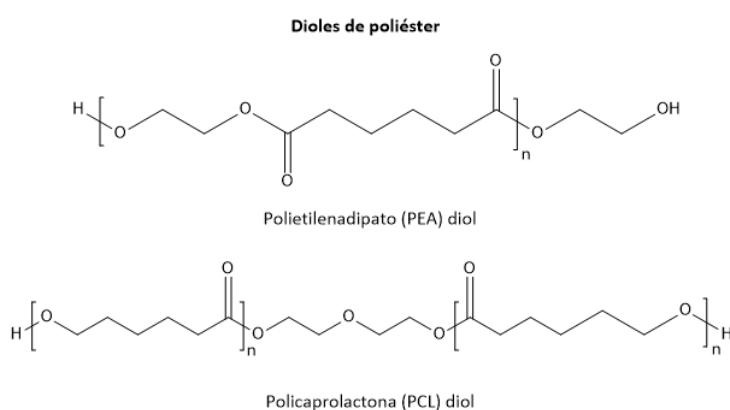


Figura 6. Dioles de poliéster usados para la síntesis del segmento blando de PUs. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

#### 2.1.2.2. Poliéteres

Son otro tipo de polioles, con repeticiones de enlaces éter (Figura 7). Destacan por su flexibilidad a bajas temperaturas, y alta resistencia a la hidrólisis, debido a la mayor estabilidad hidrolítica del enlace éter sobre el éster (Pegoretti et al., 1998) y a la biodegradación por microorganismos o enzimas (Loredo-Treviño et al., 2012). Presentan unas propiedades mecánicas inferiores, por fuerzas intercatenarias más débiles (Lövenich et al., 2017). En el polipropilenglicol, un metilo de la cadena lateral disminuye fuerzas de atracción entre cadenas e impide la cristalización de la fase flexible aumentando la separación de fases, lo que empobrece sus propiedades mecánicas (Kim y Lee, 1994).

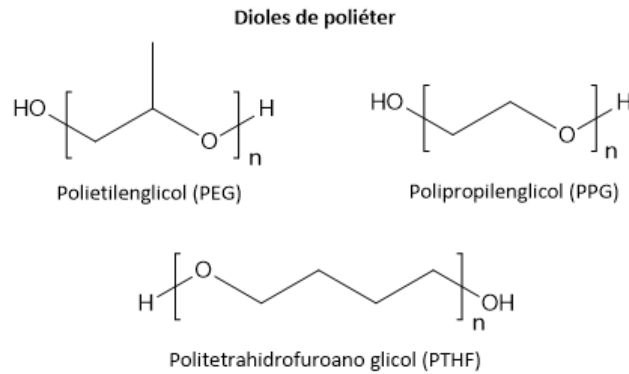


Figura 7. Dioles de poliéter usados para la síntesis del segmento blando de PUs. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

#### 4.1.2.3. Policarbonatos

Son polioles que contienen enlaces carbonato. Se da una menor separación de fases en comparación con los poliéteres, lo que les confiere mayor rigidez y mejores propiedades mecánicas, así como resistencia a la hidrólisis, en detrimento de la elasticidad del material (Diani y Gall, 2006; Špírková et al., 2011). También se caracterizan por una biocompatibilidad similar a la de otros macrodioles, lo que, junto con su resistencia a la hidrólisis y a la biodegradación, los hace objeto de estudio como materiales para implantes de larga duración (Sobczak et al., 2012).

#### 4.1.2.4. Polialquilos

Son otro tipo de polioles, como el polibutadieno, que se caracterizan por una mayor resistencia hidrolítica que los poliésteres, pero con inferiores propiedades mecánicas (Zhai et al., 2020).

Además, se utilizan copolímeros de distintos macrodioles para la formación del segmento blando, como poliésteres y poliéteres (Xie et al., 2019).

#### 4.1.3. Diisocianatos

Son el componente principal del segmento duro, junto a un glicol o una diamina como expansores de cadena (Xie et al., 2019). La alineación de los distintos bloques de segmentos duros afecta a la generación de puentes de hidrógeno y, por tanto, a la estructura tridimensional final del polímero, lo cual depende en mayor medida del diisocianato empleado. Las propiedades asociadas al monómero de diisocianato afectan a la dureza y resistencia. (Hepburn, 1992; Jiang et al., 2018; Riehle et al., 2021).

### Diisocianatos aromáticos

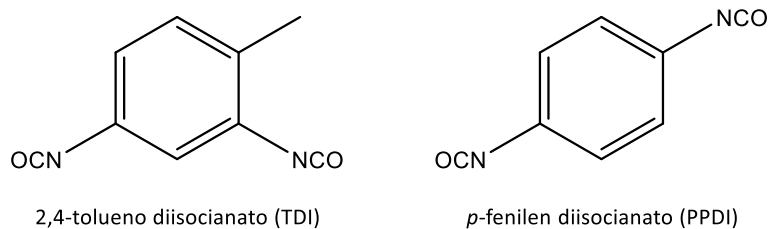


Figura 8. Diisocianatos aromáticos usados para la síntesis del segmento duro de PUs. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

Los diisocianatos están clasificados en aromáticos y alifáticos. Las figuras 8 y Figura 9 muestran algunos comúnmente utilizados para la síntesis de PUs. Los diisocianatos aromáticos presentan mayor rigidez estructural debido a su conformación, por lo que los elastómeros derivados se caracterizan por una alta dureza y resistencia térmica, así como mayor reactividad. Sin embargo son más susceptibles a la radiación ultravioleta y a la oxidación, provocando la degradación fotooxidativa y el amarilleo del material (Javni et al., 2003; Kojio et al., 2020).

### Diisocianatos alifáticos

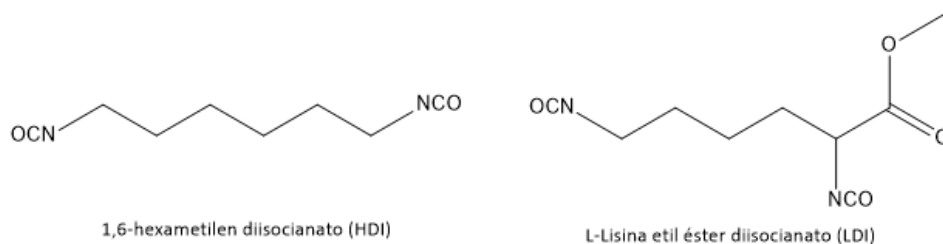


Figura 9. Diisocianatos alifáticos usados en la síntesis del segmento duro de PUs. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

En contraste, los diisocianatos alifáticos proporcionan mayor resistencia a la fotooxidación, radiación UV y a la hidrólisis, así como un comportamiento más flexible, debido a un mayor grado de separación de fases (Javni et al., 2003; Kojio et al., 2020).

#### 4.1.4 Expansores de cadena

Suponen menos de un 5% del volumen total del polímero. Son compuestos de bajo peso molecular, como diaminas o dioles de cadena corta (Figura 10) que sirven como espaciadores entre poliisocianatos vecinos (Sonnenschein, 2014). Las diaminas producen enlaces urea al reaccionar con el isocianato, así como los dioles producen enlaces uretano muy polares. Esto se traduce en una extensión de la cadena del segmento duro, permitiendo un mayor grado de segregación con respecto al segmento blando, y por tanto de ordenación local y



microcristalización del fragmento (Negim et al., 2013).

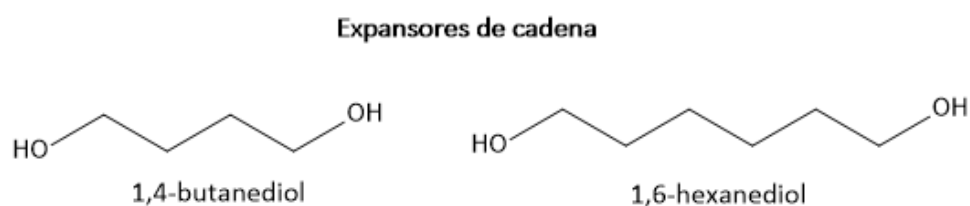


Figura 10. Expansores de cadena usados para la síntesis del segmento duro de PUs. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

A pesar de componer una fracción tan pequeña de la totalidad de la estructura del poliuretano, el expansor de cadena juega un rol de gran importancia en las características finales del material. Un poliuretano sintetizado sin expansor, es decir, solo con un macrodiol y diisocianato, perdería gran parte de sus propiedades físicas y mecánicas al ser la separación de fases mucho menor debido a una menor concentración de enlaces urea o uretano (Sonnenschein, 2014).

Algunas diaminas y dioles típicamente usados se muestran en la Figura 10. Las diaminas y dioles aromáticos son más duros y resistentes que sus correspondientes alifáticos (Lövenich et al., 2017).

#### 4.2. Degradación de PUs

La degradación de los polímeros de PU consiste en la rotura de los enlaces que forman los bloques del material, liberándose en forma de monómeros los productos de degradación (Kemono y Piotrowska, 2020). Estos procesos suelen ser muy prolongados en el tiempo (Mahajan y Gupta, 2015), y a menudo producen una degradación débil por el carácter recalcitrante del polímero (Okeke et al., 2022). Además, la heterogeneidad en la composición de los PUs hace difícil el estudio de los procesos degradativos (Cregut et al., 2013).

Se conocen procesos de degradación física, química y biológica (Mahajan y Gupta, 2015), siendo la revisión del último tipo el objetivo central de esta revisión.

##### 4.2.1. Degradación física

Consiste en la rotura de enlaces mediante métodos físicos, como la radiación ultravioleta o la temperatura que producen la liberación de monómeros de la estructura del PU.

###### 4.2.1.1. Termooxidación

Consistente en un proceso de autooxidación, que requiere una alta temperatura mantenida durante un tiempo. Es una degradación isotérmica que tiene lugar en dos fases (Xie et al., 2019).

En la primera de las fases tiene lugar la degradación de los enlaces urea y uretano y ocurre a temperaturas superiores a 250° C, y la segunda se corresponde con la degradación de los macrodioles que forman el segmento blando (Xie et al., 2019). La cantidad de peso perdido por el material en la primera fase está relacionada con la concentración del segmento duro en el polímero, lo que sugiere que es aquí donde se inicia la degradación. A mayor cantidad de segmento duro, mayor degradación se produce en la primera fase. De la misma forma, una mayor concentración de segmento blando en el polímero aumenta la tasa de degradación de la segunda fase (Shieh et al., 1999).

Sin embargo, para procesos más largos a menor temperatura (unos 150° C), se comprobó que los macrodioles presentaron una menor resistencia a la oxidación que los enlaces uretano (Xie et al., 2019).

#### 4.2.1.2. Fotooxidación

Éste proceso de degradación se produce cuando la molécula recibe, mediante fotones, una cantidad de energía que supera la energía de disociación de enlace (Hawkins, 1984). Este tipo de degradación solo afecta a la superficie del material o zonas muy próximas, dependiendo de la capacidad de permeación del oxígeno y la penetración de la radiación ultravioleta en el material (Cui et al., 2013).

Para PUs compuestos por isocianatos alifáticos, la estabilidad fotooxidativa es mucho mayor que para aquellos formados por isocianatos aromáticos (Sonnenschein, 2014).

#### 4.2.2. Degradación química

La degradación química consiste en la rotura de los enlaces entre los monómeros del PU, liberando dichos monómeros mediante el empleo de sustancias químicas (Grdadolnik et al., 2022). Aunque estos métodos suponen una dificultad mayor a la del depósito en vertederos municipales o el reciclaje mecánico por la mayor complejidad de la técnica y un coste más elevado, son de gran interés por la posibilidad de recuperar monómeros derivados de dicha degradación para la industria química (Heiran et al., 2021). A continuación, se presentan algunos de los procesos empleados.

##### 4.2.2.1. Glicólisis

Es el proceso más ampliamente estudiado y utilizado entre los métodos químicos de degradación, por la calidad de los polioles obtenidos y por su interés económico (Alavi Nikje y Tavassoli, 2012).

Consiste en una reacción de depolimerización, como la representada en la Figura 11, en la que el polímero de partida se hace reaccionar con glicoles a alta temperatura (alrededor de 200° C). Al final del proceso, en el reactor a alta temperatura se forman dos capas, conteniendo la superior normalmente los polioles recuperados. La presencia de grupos hidroxilo terminales hace que los productos obtenidos, conocidos como polioles secundarios, puedan ser utilizados como materia prima para la elaboración de nuevos poliuretanos (Alavi Nikje y Tavassoli, 2012).

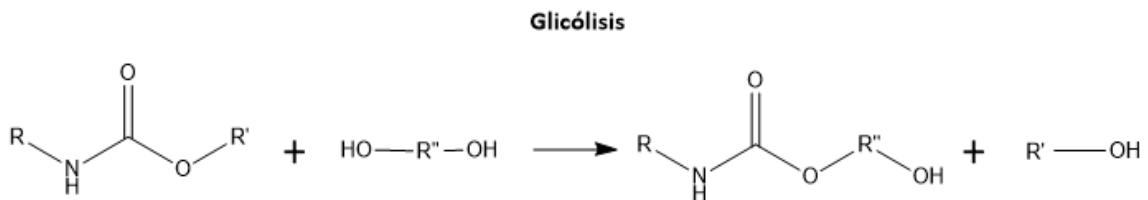


Figura 11. Esquema general de una reacción de glicólisis sobre PU basado en poliéster. Modificación propia basada en la referencia de Heiran et al., (2021).

#### 4.2.2.2. Hidrólisis

En el caso de los poliuretanos tipo poliéster consiste en el ataque por parte de una molécula de agua al grupo carbonilo de un éster y la rotura del enlace tal y como se muestra en la Figura 12, dando como resultado dos moléculas de cadena más corta. Una de estas cadenas presenta un grupo carboxilo terminal (-COOH) y la otra un grupo hidroxilo (-OH) (Schollenberger y Stewart, 1973). El grupo carboxilo, de carácter ácido, acelera las sucesivas reacciones de hidrólisis del polímero, convirtiéndose en una reacción autocatalítica (Brown et al., 1980). En los poliésteres también se da, aunque en menor medida, la hidrólisis de los enlaces uretano con la obtención de dos nuevas cadenas más cortas, siendo una carboxilo terminal (-COOH) y la otra amino terminal (-NH<sub>2</sub>) además de la creación de CO<sub>2</sub> (Schollenberger y Stewart, 1973). Además puede producirse la hidrólisis de los enlaces urea, con la formación de dos cadenas amino terminal y CO<sub>2</sub>, siendo los enlaces urea más fácilmente hidrolizables que los uretano. (Xie et al., 2019).

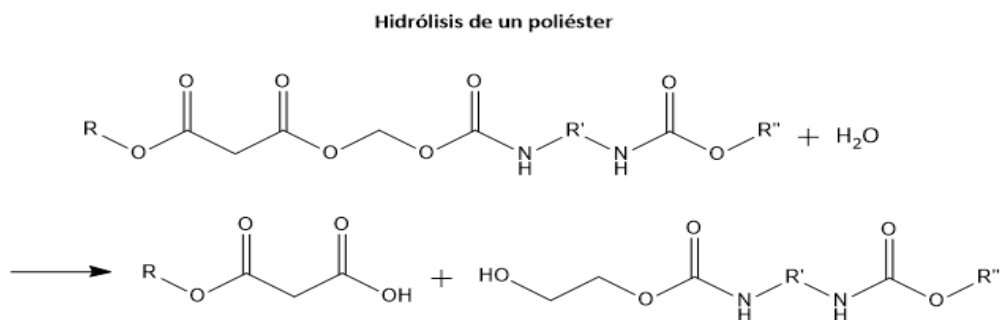


Figura 12. Esquema general de una reacción de hidrólisis sobre PU de poliéster. Modificación propia basada en la referencia de Xie et al., (2019).

La mayoría de los PUs presentan una gran resistencia a la hidrólisis, a excepción de los basados en poliéster como segmento blando (Rutkowska et al., 2002). La hidrofilia del enlace éster en comparación con otro tipo de macrodioles, como poliéteres o policarbonatos, es clave en la mayor reactividad hidrolítica de poliuretanos basados en poliéster (Xie et al., 2019).

Los poliuretanos basados en poliéter para formar el segmento blando son más resistentes a la hidrólisis ya que presentan menor grado de hidrofilia que el enlace éster (Christenson et al., 2007), necesiéndose condiciones más extremas para su degradación. Según Davies y Evrard (2007), no se apreció pérdida de las propiedades mecánicas de los PUs tras 5 años de inmersión en agua marina, estimándose que el tiempo para la pérdida de un 20% de sus propiedades en agua marina a 20° C sería de más de 200 años.

#### 4.2.2.3. Oxidación

La oxidación es un proceso de transferencia electrónica entre el sustrato, en este caso un PU, y un oxidante, como puede ser una molécula de O<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los PUs se caracterizan por una buena estabilidad a la oxidación en condiciones normales atmosféricas. Los poliésteres son más resistentes a este tipo de degradación que los poliéteres o policarbonatos, al contrario de lo que ocurre con su resistencia a la hidrólisis (Feng y Li, 2006).

Según Feng y Li (2006), para un sistema basado en la inmersión del PU en una solución de peróxido de hidrógeno con CoCl<sub>2</sub> como catalizador de la reacción (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/CoCl<sub>2</sub>) a 37° C, los resultados demostraron una pérdida en peso, volumen, entrecruzamiento y propiedades del material altamente significativas.

La oxidación no parece ser una ruta importante de degradación sin la presencia de catalizadores metálicos para los elastómeros de poliuretano en aplicaciones biomédicas por la baja concentración de oxígeno. Sin embargo, la secreción de peróxidos por macrófagos puede estimular su degradación (Griesser, 1991).

#### 4.2.3. Degradación biológica

Los polímeros de PU se caracterizan por su baja biodegradabilidad, la cual se produciría por una descomposición aeróbica o anaeróbica por la acción de microorganismos (bacterias, hongos y algas). A este fenómeno se le denomina degradación biológica, mediante la cual los microorganismos serían capaces de obtener recursos y energía de dichos polímeros (Shah et al., 2008). Estos materiales serían degradados por acción de las distintas enzimas sintetizadas por dichos microorganismos, como las poliuretanasas principalmente en el caso de los polímeros de PU, además de la acción conjunta con otras enzimas (Gaytán et al., 2020). Los estudios que se

han realizado hasta ahora para la biodegradación de los polímeros de poliuretano siguen tres vías principalmente.

- 1) Uso de enzimas con actividad poliuretanasas (Álvarez-Barragán et al., 2016)
- 2) Aislamiento de microorganismos presentes en muestras de poliuretano ambientales y/o uso de microorganismos con actividades poliuretanasas conocidas (Gaytán et al., 2020).
- 3) Uso de insectos para la degradación del poliuretano (Bulak et al., 2021).

#### 4.2.3.1. Screening de microorganismos y enzimas

El screening (o cribado en español) de microorganismos y enzimas es una técnica que consiste en la aplicación de pruebas o test para la detección de ciertas características entre los componentes de una muestra, que permite conocer cuáles son viables para su uso en procesos de biodegradación de PUs (Wald, 2001).

Generalmente, se sigue un proceso de screening en dos fases. En la primera fase, los microorganismos y enzimas se estudian en dos tipos de sustratos distintos, como una dispersión de partículas de poliuretano basado en poliéster y modelos de bajo peso molecular basados en uretano que mimetizan un segmento del polímero completo. Ambos tipos de sustrato se caracterizan por una biodegradabilidad mucho más marcada que la del elastómero completo de poliuretano, por lo que podrían aparecer falsos positivos. Por ejemplo, microorganismos con hidrolasas que solo actúan sobre los enlaces éster (Liu et al., 2021).

En la segunda fase, los microorganismos y enzimas positivos para ambos sustratos en el proceso anterior se seleccionan y se estudia su capacidad de degradar polímeros de poliuretano, testando así su verdadera capacidad para la biodegradación del material (Liu et al., 2021).

#### 4.2.3.2. Degradación enzimática

Los procesos degradativos de polímeros de PU se dan principalmente bajo los mecanismos de oxidación y/o hidrólisis enzimática. La producción de estas por parte de microorganismos lleva a la rotura de enlaces presentes en la estructura del polímero (Skleničková et al., 2022).

Los sustratos sólidos, al contrario que aquellos solubles en agua, se caracterizan por una muy baja capacidad de contacto con la enzima (Akutsu et al., 1998) lo cual es debido a la capacidad hidrofóbica que les confiere el segmento duro. Las enzimas capaces de degradar este tipo de sustratos insolubles (poliuretanasas) poseen dominios para su adsorción a la superficie del sustrato (Shigeno-Akutsu et al., 1999).

Las poliuretanasas son un grupo de enzimas cuya actividad está relacionada con la hidrólisis de enlaces que componen el poliuretano (Magnin et al., 2020; Mahajan y Gupta, 2015). Entre ellas

podemos destacar las lipasas (Nakajima-Kambe et al., 1999), esterases (Loredo-Treviño et al., 2012), proteasas (Oceguera-Cervantes et al. 2007), ureasas (Álvarez-Barragán et al. 2016), hidrolasas (Nadeau et al. 2021) y lacasas (Magnin et al. 2021). A continuación se presentan algunas de las principales enzimas implicadas en la biodegradación del poliuretano.

- Esterasas.

Las esterases son enzimas que catalizan la hidrólisis de un enlace éster. Se propone que la enzima cataliza una reacción que ocurre en dos etapas: adsorción a la superficie del material por interacciones hidrofóbicas, seguida de la rotura de los enlaces éster del poliuretano mediante hidrólisis (Nomura et al., 1998). Para ello, la esterasa cuenta con un dominio hidrofóbico de unión al polímero en su superficie compuesto por una serie de aminoácidos hidrofóbicos, que permite la adsorción a la superficie del poliuretano y que resulta esencial para su degradación (Shigeno-Akutsu et al., 1999), y un centro catalítico que provoca posteriormente la hidrólisis de los enlaces éster del segmento blando del polímero, liberando dietilenglicol y ácido adípico como productos de la reacción (Nakajima-Kambe et al., 1997) (Figura 13).

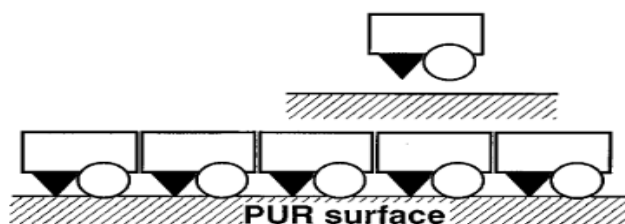


Figura 13. Representación de la unión de la esterasa de *Comamonas acidovorans*, con dominios de adsorción al sustrato y centro catalítico, a la superficie del PU. Referencia: Akutsu et al., (1998).

En un estudio por Nakajima-Kambe et al. (1995) se aisló una bacteria, *Comamonas acidovorans* cepa TB-35, capaz de utilizar poliuretanos basados en poliéster como única fuente de carbono y nitrógeno. Esta bacteria presenta una esterasa unida a la superficie de su membrana que es la responsable de la degradación del polímero (Nomura et al., 1998).

En otro artículo de Magnin et al., (2019) se analizaron 50 hidrolasas para la selección de enzimas que degradaran PU de forma eficiente, siendo la esterasa E3576 la que obtuvo los mejores resultados, con una pérdida de peso del 33% en 51 días en un PU tipo policaprolactona.

La colesterol esterasa es un tipo de esterasa obtenida del hígado de cerdo pertenece a la familia de las hidrolasas (DiPersio et al., 1990). La capacidad de la colesterol esterasa para degradar PUs basados en poliéster y policarbonato fue demostrada por Christenson (2006). Las pérdidas de peso en el segmento blando tras 6 meses de incubación resultaron del 35% y el 24%,

respectivamente. El mismo estudio pone de manifiesto la superioridad de la oxidación con una solución de  $H_2O/CoCl_2$  frente a la reacción enzimática, con unas pérdidas de peso del 30% para poliéter y y 20% para policarbonato en solo 18 días.

- Lipasas.

Las lipasas son enzimas hidrolasas, que se caracterizan por la presencia de una serina en su centro catalítico, es decir, son serin hidrolasas (Rowe y Howard, 2002; Jin et al., 2021).

En una publicación de El-Bindary et al., (2003) se estudió la degradación provocada por tres tipos de lipasas en un polímero basado en policaprolactona como polioliol en el segmento blando. La única lipasa que demostró capacidad para degradar un film de policaprolactona fue extraída de una especie del género *Pseudomonas*. La degradación ocurrió tanto el segmento duro como en el blando, provocando pérdida de grosor, aumento de la fragilidad y la desaparición completa del film tras 96 horas de hidrólisis.

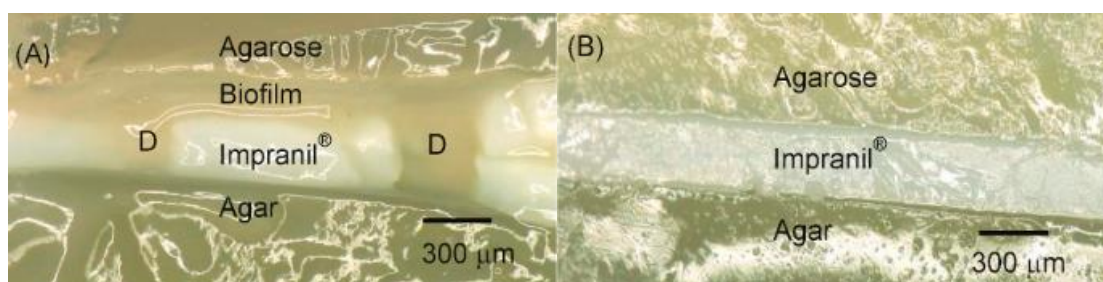


Figura 14. Imágenes comparativas de la degradación producida por *Pseudomonas protegens* Pf-5 en un disco de Impranil (A) y una muestra control sin inóculo (B). La letra "D" marca las zonas degradadas por las estereras de *P. protegens*. Referencia: Nadeau et al., (2021).

En un artículo de Nedeau et al. (2021) se realizó un estudio usando la cepa *Pseudomonas protegens* Pf-5, con 4 días de incubación sobre un disco de Impranil. La disección del disco, al compararla con otro disco control sin inoculación de *P. protegens*, revela la degradación del polímero, como se aprecia en la Figura 14. El análisis del material que no había sido completamente degradado mostró una mayor concentración relativa de enlaces uretano, en comparación con enlaces éster, debido a la hidrólisis de este último tipo por la acción de las lipasas extracelulares de *P. protegens*, PueA y PueB. Mutantes de *P. protegens* que no expresan las lipasas PueA y PueB no pudieron degradar el Impranil.

- Lacasas.

Es una enzima oxidasa que utiliza  $O_2$  como oxidante (Llevot et al., 2016). Contiene 4 átomos de cobre distribuidos en 3 sitios activos, que participan en la transferencia electrónica mediada

desde el sustrato (polímeros de poliuretano) hacia el compuesto oxidante ( $O_2$ ) (Margot et al., 2013).

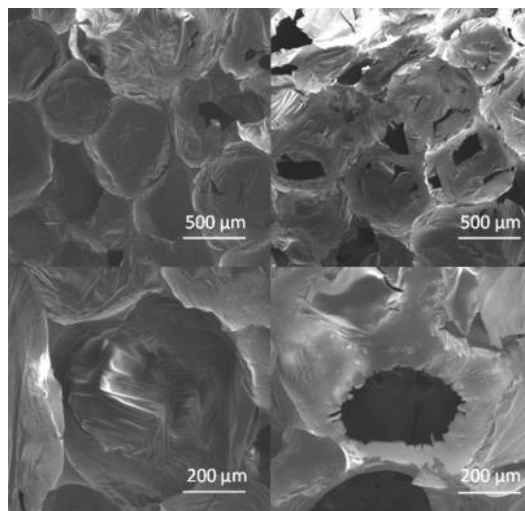


Figura 15. Imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), donde se aprecia la degradación producida por la lacasa en la superficie de un polímero de PTHF a distintos aumentos. Referencia: Magnin et al., (2021).

En la Figura 15 se muestra una imagen obtenida por microscopía electrónica en la que se observa, a distintos aumentos, la degradación producida por la enzima lacasa sobre un polímero tipo poliéter para el segmento blando (PTHF) comparada con un control negativo, si bien la pérdida de peso registrada fue solo de un 1.7% según Magnin et al., (2021). En este estudio, se concluyó que la degradación tras 18 días de incubación fue menor en comparación con la degradación por hidrolasas en la literatura. Los poliuretanos en forma de espumas que presentan celdas abiertas en su estructura fueron más susceptibles a la degradación por la mayor facilidad para la penetración y adsorción de la encima a la superficie del polímero.

- Ureasas.

La ureasa de *Canavalia ensiformis* pertenece a la familia de las hidrolasas, y se caracteriza por la presencia de dos átomos de níquel en su sitio activo (Blakeley y Zerner, 1984). Puede encontrarse también en leucocitos propios de la respuesta inflamatoria, adquiriendo importancia su capacidad de degradación de polímeros de poliuretano en aplicaciones biomédicas (Phua et al., 1987).

La ureasa tiene la capacidad de romper enlaces urea presentes en el poliuretano, liberando compuestos amino terminales (Xie et al., 2019), como se muestra en la Figura 16.



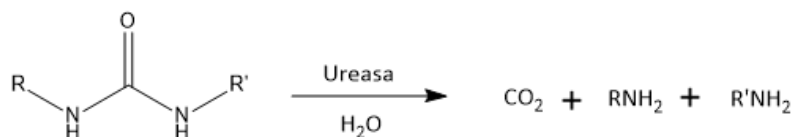


Figura 16. Esquema general de la reacción de hidrólisis catalizada por ureasa sobre el enlace uretano de un PU. Modificación propia basada en la referencia de Phua et al., (1987).

Según Phua et al., (1987) la ureasa no demostró ser capaz de degradar significativamente el polímero Biomer®, un tipo de poli (éter uretano) que contiene enlaces urea. En este estudio, en el que se comparaba la capacidad de degradación de la ureasa y de la papaína para dicho polímero, se concluye que el elevado peso molecular de la ureasa, de 483.000 Da (Blakeley y Zerner, 1984), impide la difusión de la enzima más allá de la superficie del material, restringiendo su acción solo a este nivel superficial (Blakeley y Zerner, 1984; Phua et al., 1987).

- Papaína.

La enzima Papaína se extrae del látex de la papaya. Perteneciente a la clase de las hidrolasas, es una tiol proteinasa o cistein proteinasa, es decir, una enzima proteolítica cuyo centro activo posee un grupo tiol -SH- de cisteína (Drenth et al., 1971).

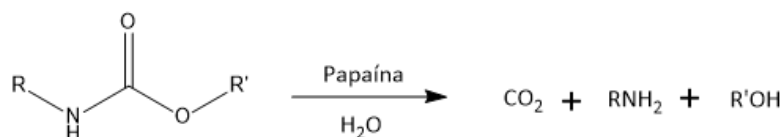


Figura 17. Esquema general de la reacción de hidrólisis catalizada por papaína sobre el enlace éster de un polímero de PU. Modificación propia basada en la referencia de Phua et al., (1987).

Aunque la papaína es una endopeptidasa, es decir, que rompe enlaces peptídicos en zonas no cercanas a los extremos amino terminales de la cadena peptídica (Jordi et al., 2010), también se conoce su actividad catalizadora de hidrólisis de enlaces éster, así como enlaces uretano (Yamamoto et al., 2007) y urea (Phua et al., 1987). La especificidad de las cistein proteasas por el sustrato no parece ser tan estricta como la de otros grupos de proteasas (Yamamoto et al., 2007).

Además de la hidrólisis de enlaces urea, siguiendo un esquema parecido al de la ureasa en Figura 16, la papaína hidrolizó enlaces uretano del segmento duro del polímero Biomer® (Phua et al.,

1987), representado en la Figura 17. La degradación de polímeros de poliuretano por la acción de la papaína dio grupos hidroxilo y amina libres como productos (Phua et al., 1987).

La papaína resultó significativamente más efectiva a la hora de degradar el polímero Biomer® que la ureasa por su más amplia especificidad y su menor tamaño (2.700 Da, por los 483.000 de la ureasa), que le permite difundir a través de la superficie del polímero, por lo que su actividad no se limita tanto a la superficie (Phua et al., 1987). El tratamiento previo del material con un proceso oxidativo mejoró la actividad degradativa de la papaína. La superficie del polímero queda negativamente cargada tras la oxidación, atrayendo las moléculas de papaína cargadas positivamente y facilitando la hidrólisis del material (Hsu y Huang, 2000).

#### 4.2.3.3. Degradación por microorganismos

La degradación de polímeros de poliuretano mediada por microorganismos se ha convertido en los últimos años en objeto de estudio de gran importancia para la comunidad científica. Han sido estudiadas tanto especies de hongos como bacterianas, siendo los hongos con los que se han obtenido mejores resultados de biodegradación del poliuretano (Loredo-Treviño et al., 2012). El ataque a polímeros de PU con microorganismos provoca una reducción de las propiedades mecánicas de espumas de poliuretano como las fuerzas ténsiles y de elongación que presentan éstas (Cregut et al., 2013).

En un artículo de Gambarini et al., (2021) se reunieron los resultados de 408 artículos en los que se describen microorganismos degradadores de varios tipos de plásticos, obteniendo 436 tipos de hongos y bacterias. Estos se clasificaron en cinco filos de bacterias, Proteobacteria, Actinobacteria, Firmicutes, Bacteroidetes y Cyanobacteria, y tres filos fúngicos, Ascomycota, Basidiomycota y Mucoromycota (Figura 18).

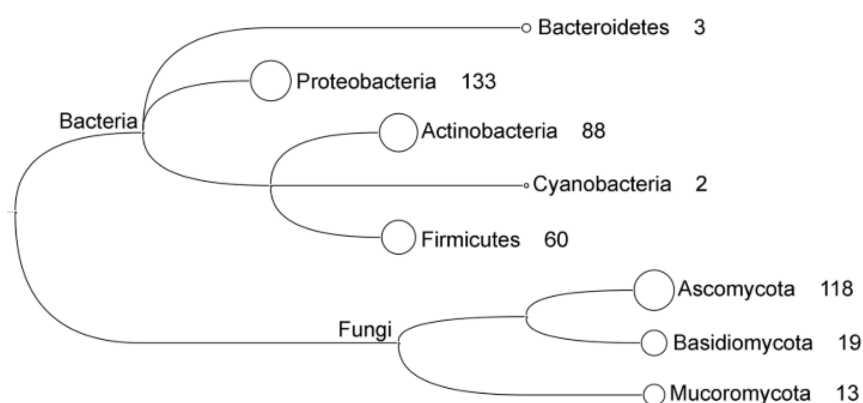


Figura 18. Clasificación a nivel de filos de los microorganismos degradadores de plásticos estudiados por Gambarini et al., (2021) donde los números representan el número de especies de cada filo capaces de degradar PU. Referencia: Lear et al., (2021).

Aunque tanto bacterias como hongos han sido aislados de la superficie de polímeros de poliuretano, sugiriendo la utilización de estos como fuente de carbono, solo algunas de las bacterias demostraron poder degradar Impranil, la mayoría de forma poco significativa (Cosgrove et al., 2007).

En un artículo de Barrat et al., (2003) se propone la predominancia de los hongos frente a las bacterias en la degradación y colonización del poliuretano, a pesar de que ambos produjeron enzimas degradativas. En dicho estudio, tras 44 días de incubación, solo se encontraron dos colonias de bacterias capaces de degradar poliuretano basado en poliéster, frente a más de  $3 \times 10^5$  CFU  $\text{cm}^{-2}$  en el caso de los hongos.

Tanto hongos como bacterias comparten un mecanismo degradativo común en dos fases, siendo la primera la adhesión a la superficie del polímero de poliuretano (Khan et al., 2017). Las interacciones hidrofóbicas de dominios superficiales de los microorganismos con la superficie del polímero fueron responsables de la adhesión al mismo (Bos et al., 1999). La segunda etapa consiste en la proliferación y secreción de enzimas capaces de hidrolizar los enlaces del polímero, promoviendo su degradación en monómeros de menor tamaño (Khan et al., 2017).

#### 4.2.3.3.1. Degradación fúngica

Se ha demostrado que el uso de hongos para la degradación de PUs es más efectivo que el uso de bacterias (Barratt et al., 2003; Skleničková et al., 2022). Esto es debido a que el ataque por hongos a los polímeros de poliuretano es mucho más aleatorio, causando pequeños cambios en su estructura e induciendo degradaciones más efectivas en productos de bajo peso molecular. Sin embargo, las bacterias causan ataque más específicos dirigidos a sitios de la molécula de poliuretano, causando mayores roturas en su estructura pero no obteniendo los mismos resultados de biodegradación que los hongos (Skleničková et al. 2022) por ello que numerosos estudios han realizado distintas técnicas de degradación del poliuretano obteniendo resultados óptimos (Zafar et al., 2013; Khan et al., 2017).

##### - *Cladosporium*

Hongos del género *Cladosporium* fueron cultivados exitosamente en medios mínimos con poliuretano como única fuente de carbono (Crabbe et al., 1994). Según Guanawan et al., (2020) se encontraron diferencias significativas al comparar muestras de espuma de poliuretano inoculadas con *Cladosporium sp.* y muestras control, con crecimiento del hongo y degradación superficial.

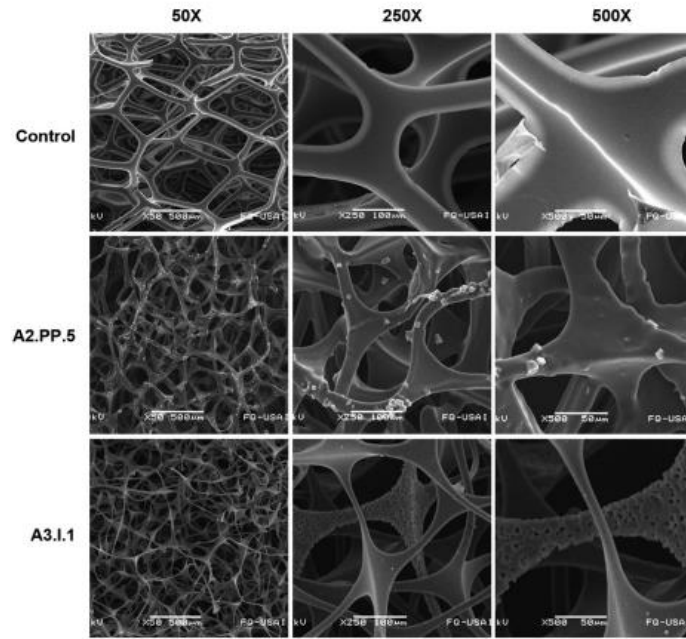


Figura 19. Imagen obtenida por SEM, donde se aprecia la degradación producida por las cepas A2.PP.5 y A3.I.1 de *C. tenuissimum* sobre un PU tipo poliéter tras 21 días. Referencia: Álvarez-Barragán et al., (2016).

En un estudio de Álvarez-Barragán (2016) se aislaron 31 especies de hongos provenientes de muestras recogidas de distintos medios, y que pudieron crecer en medios con Impranil. Las seis cepas que mejor degradaron el Impranil pertenecieron al género *Cladosporium*.

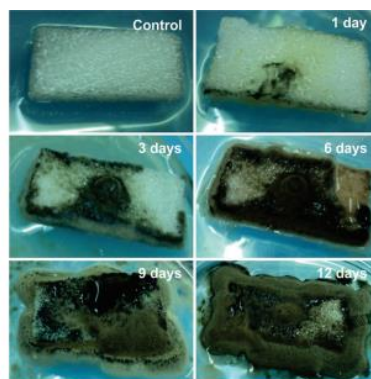


Figura 20. Crecimiento de *C. asperulatum* BP3.I.2 en un PU tipo poliéter tras 12 días de incubación. Referencia: Álvarez-Barragán et al., (2016).

Estas seis cepas se seleccionaron para estudiar su degradación en poliuretanos sólidos. De entre ellas, *Cladosporium tenuissimum* A2.PP.5 resultó ser la cepa que más degradación produjo en una espuma sólida de poliuretano basado en poliéter, llegando al 65.3% de degradación tras 21 días de incubación. *C. tenuissimum* A3.I.1 y *C. asperulatum* BP3.I.2, la siguieron, con 49.3% y 47.1%, respectivamente, (Álvarez-Barragán et al., 2016). Las Figuras 19 y 20 ilustran la degradación producida sobre el PU en este estudio de forma visual.

La penetración de las hifas en el interior de la estructura de la espuma sólida de poliuretano pareció ser fundamental para el proceso de degradación, siendo las cepas más degradativas aquellas que más invadieron el material (Álvarez-Barragán et al., 2016).

- *Aspergillus*

Diversas especies del género *Aspergillus* han sido aisladas y estudiadas para la degradación de polímeros de poliuretano con resultados prometedores (Wu et al., 2020; Liu et al., 2021).



Figura 21. Degradación de un film de PU tipo poliéster producido por *Aspergillus tubingensis* comprado con una muestra control tras 2 semanas de incubación. Referencia: Khan et al., (2017).

En un estudio de Khan et al., (2017) se aisló una cepa de *Aspergillus tubingensis* capaz de degradar PU basado en poliéster de manera altamente eficiente. *A. tubingensis* creció en la superficie de un film de poliéster provocando roturas, erosión y formación de porosidad, presumiblemente por la acción de sus enzimas lipasa y esterasa. En la Figura 21 se muestran dos films compuestos de poliéster, un control y otro bajo la acción de *A. tubingensis* durante dos semanas, en los que se aprecia visiblemente la degradación producida por el hongo. En este mismo estudio se obtuvo que tras dos meses de tratamiento, el film de PU fue totalmente degradado en pequeñas piezas (Figura 21). En otro artículo de Liu et al., (2021) se obtuvo que *A. tubingensis*, tras 21 días de incubación a 37° C, descompuso el PU en monómeros de menor tamaño además de degradación física visible con agujeros macroscópicos en el material.

En otro estudio de Mathur y Prasad (2012) se aisló un hongo del género *Aspergillus* procedente de vertederos donde se almacenaban poliuretanos, comprobando su capacidad para utilizar dicho polímero como única fuente de carbono. La incubación de este hongo, clasificado como *Aspergillus flavus*, en un medio con poliuretano basado en poliéster, produjo resultados significativos para la degradación de dicho polímero con un 60.6 % de reducción en su masa.

#### 4.2.3.3.2. Degradación bacteriana

El rol de las bacterias en la degradación de PUs ha sido ampliamente estudiado, ofreciendo en la mayoría de los casos resultados significativamente pobres de su capacidad degradativa para estos polímeros (Magnin et al., 2019). Dentro de este grupo de microorganismos, el género *Pseudomonas* ha sido el más revisado en la literatura (Magnin et al., 2019), siendo *Pseudomonas aeruginosa* y una cepa de *Corynebacterium* las más prometedoras (Kay et al., 1991). El artículo de Kay et al. (1991) analizó 16 bacterias capaces de degradar poliuretano, incluyendo *Serratia rubidaea*, dos especies del género *Corynebacterium*, *Enterobacter agglomerans* y *Pseudomonas aeruginosa*. Se han estudiado esterases tanto intracelulares como extracelulares producidas por bacterias capaces de degradar el poliuretano, incluyendo esterases de superficie asociadas a membrana que permiten la adhesión bacteriana a la superficie del polímero (Shah et al., 2013b).

##### - *Pseudomonas*

Según Shah et al., (2013a) la cepa MZA-85 de *Pseudomonas aeruginosa* demostró ser capaz de degradar polímeros de poliuretano basado en poliéster, liberando monómeros de 1,4-butadienol y ácido adípico como productos de la hidrolización del segmento del polímero. Este estudio concluyó que, además de la depolimerización del poliuretano, la cepa MZA-85 lo mineralizó hasta H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, y pudo usarlo como única fuente de carbono.

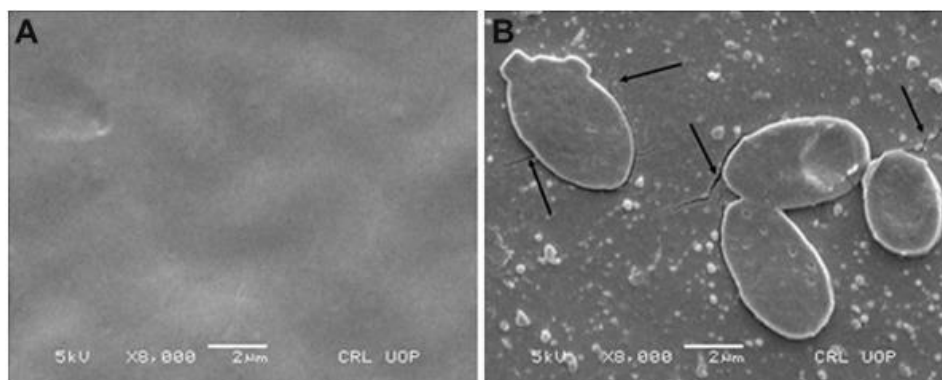


Figura 22. Imagen obtenida por SEM donde se aprecian las fracturas producidas por *Pseudomonas aeruginosa* MZA-85 en la superficie de un PU tipo poliéster y una muestra control. Referencia: (Shah et al. 2013a).

En la Figura 22 se aprecian las roturas en la superficie del poliuretano que salen del punto de adhesión de la bacteria a la superficie, indicando la producción y secreción de enzimas extracelulares (Shah et al., 2013a).

En otro estudio realizado por Peng et al., (2014), una cepa de *Pseudomonas putida* fue capaz de degradar un polímero compuesto de Impranil DLN hasta un 92% en cuatro días, encontrándose actividad poliuretanasas de tipo esterasa tanto en el citosol como en el medio extracelular. Este



estudio también demostró actividad degradativa de poliuretano para *Pseudomonas otitidis* y *Burkholderia gladioli*.

- *Bacillus*

Shah et al., (2013b) dirigió otro estudio en el mismo año para el cual se recogieron muestras de un vertedero de Pakistán, de las cuales se aisló una colonia de bacterias capaz de crecer en presencia de poliuretano como única fuente de carbono identificándola como *Bacillus subtilis* cepa MZA-75. Se demostró la capacidad de la cepa para degradar, con esterasas tanto intracelulares como extracelulares, el segmento blando del poliéster de poliuretano hasta 1,4-butadienol y ácido adípico, lo que disminuyó la masa de poliuretano. Además, pudo utilizar los productos de hidrólisis para su crecimiento, consiguiendo la mineralización del poliéster hasta H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.

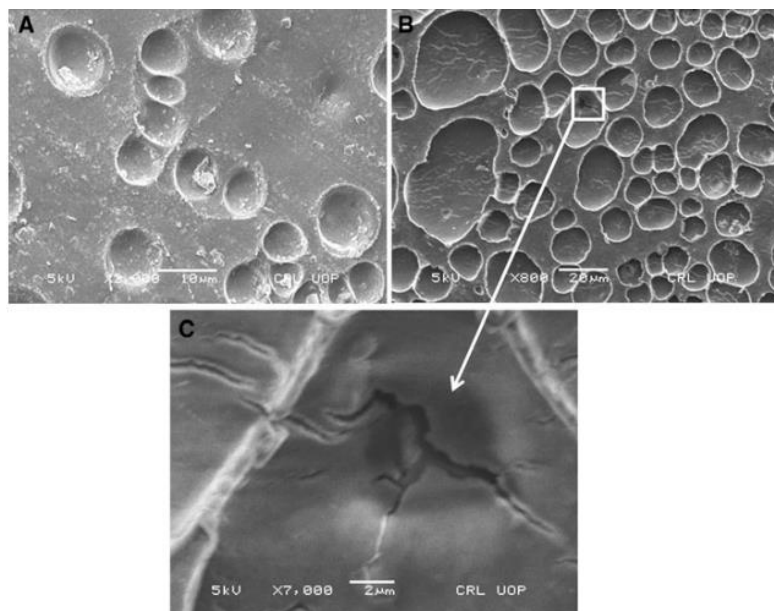


Figura 23. Imágenes obtenidas por SEM en las que se observan las diferencias entre la muestra control (A) y la muestra incubada con *Bacillus subtilis* MZA-75 (B), con las fracturas producidas en el PU ampliadas en la toma C.

La incubación con *B. subtilis* provocó una pérdida de opacidad en el material, además de las grietas producidas en la superficie del polímero que pueden apreciarse en la Figura 23, producidas por la actividad esterasa del microorganismo (Shah et al., 2013b).

Otros géneros también demostraron capacidad de degradar PUs, como *Corynebacterium* y *Enterobacter*, (Kay et al., 1991), o especies como *Comamonas acidovorans*, productora de esterasas de gran relevancia, ya estudiadas en el apartado de degradación enzimática (Nakajima-Kambe et al., 1997).

#### 4.2.3.3.3. Degradación por otros organismos

Numerosas especies de insectos y concretamente las larvas de algunas especies de escarabajos y polillas han generado interés por su capacidad para consumir y degradar polímeros plásticos (Lear et al., 2021). Se ha demostrado que las larvas del escarabajo *Tribolium confusum* (Abdulhay, 2020) y el gusano *Zophobas atratus* (Yang et al., 2020) son capaces de biodegradar polietileno y poliestireno, así como la polilla de la cera *Galleria mellonella* con el polietileno (Lou et al., 2020). Se ha demostrado, a su vez, que las larvas del gusano de la harina (*T. molitor*) son capaces de ingerir y degradar diferentes tipos de plásticos como el polietileno, poliestireno o poliuretano, siendo estos últimos menos estudiados (Bombelli et al., 2017; Peng et al., 2019; Urbanek et al., 2020; Sanchez-Hernandez, 2021). Las espumas de PU son masticadas por las larvas (Figura 24), lo que aumenta su área de superficie específica y promueve el contacto con microorganismos y enzimas extracelulares en el tracto digestivo de las larvas (Przemieniecki et al., 2020)

*T. molitor* es capaz de masticar y digerir el PU pero afecta el metabolismo de las larvas provocando una disminución de peso que puede deberse al bajo contenido de elementos esenciales para el desarrollo de las larvas o al gasto energético necesario para eliminar sustancias tóxicas derivadas de la degradación de la espuma (Peng et al., 2019; Bulak et al., 2021; Sanchez-Hernandez, 2021). A su vez, provoca cambios en las poblaciones microbianas, consolidando aquellos géneros que tienen especies involucradas en la degradación del PU (Stern y Howard, 2000; Wang et al., 2022).



Figura 24. Larva de *Tenebrio molitor* alimentándose de un polímero de poliestireno. Referencia: Yang et al., (2018).

En la mayoría de los casos, se requiere un estudio más amplio para confirmar si la degradación es producida por enzimas procedentes de la microbiota intestinal de los insectos o es totalmente dependiente del microbioma del hospedador (Lear et al., 2021).



Bulak et al., (2021) demostró la capacidad de la larva de *Tenebrio molitor* para degradar distintos plásticos, incluyendo dos tipos espuma de PU así como polietileno y poliestireno. El nivel de biodegradación alcanzado después de 58 días fue del 41.0% y 53.2% para los PUs. Wang et al., (2022) realizó otro estudio donde se alimentó a larvas de *Tenebrio molitor* y *Zophobas atratus*, observándose que el índice de supervivencia fue del 63% y 100% respectivamente, mientras que el consumo del polímero fue similar para ambas especies, por lo que *T. molitor* podría ser más sensible al consumo de poliuretano que otras especies.

En otro estudio reciente, Urbanek, (2020) encontró microorganismos en la flora intestinal de larvas de *T. molitor* conocidos por su capacidad para degradar PUs, como son *Serratia marcescens*, *Klebsiella oxytoca* y *Pseudomonas aeruginosa*.

## 5. Proyectos de actualidad científica

Como se ha descrito en el presente trabajo, existen numerosos estudios científicos enfocados a la degradación de plásticos, y concretamente de PUs. Los países comienzan a concienciarse con la problemática y destinan financiación para el desarrollo de tecnologías sostenibles para su degradación, entre las que podemos destacar el proyecto europeo RECOVER, mediante el cual se aborda el problema de la acumulación de plásticos mediante el uso de enzimas, microorganismos e insectos en combinación, no solo para degradarlos sino para elevar el valor de sus subproductos, que resultan de gran utilidad como biofertilizantes y bioestimulantes en agricultura (Recover, 2022). Cabe destacar el proyecto BIOEMERGER, del cual forma parte un grupo de investigación de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla, que estudia el reciclaje, biodegradación y valorización de espumas de poliuretano como estrategias para la gestión de este tipo de residuos (Bioemerger, 2022).

## 6. Conclusiones

- El poliuretano es un polímero sintetizado por el ser humano con un difícil reciclado que se limita a la incineración y la acumulación en vertederos, generando una alta tasa de contaminación.
- Se conocen distintos métodos de degradación del poliuretano como son la física o la química, no obstante resultan insuficientes ante la magnitud de los residuos, la contaminación generada en los procesos y su baja sostenibilidad.
- Actualmente se están desarrollando distintas técnicas de biodegradación con el fin de acercarse al reciclado total de los residuos de poliuretano generando la menor cantidad de contaminación en el proceso y obteniendo bioproductos sostenibles para el medioambiente y la agricultura como los biofertilizantes y bioestimulantes.

- A pesar de los nuevos avances para la biodegradación de PUs, resulta necesario el perfeccionamiento de los mecanismos conocidos y el estudio de otros nuevos para hacer frente al desafío global que supone este tipo de residuos para el medioambiente.

## 7. Bibliografía

- Abdulhay HS. Biodegradation of plastic wastes by confused flour beetle *Tribolium confusum* Jacquelin du Val larvae. *Asian J Agric Biol*. 2020;8(2):201–6.
- Ahmed N, Kausar A, Muhammad B. Advances in Shape Memory Polyurethanes and Composites: A Review. *Polym - Plast Technol Eng [Internet]*. 2015;54(13):1410–23.
- Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nomura N, Nakahara T. Purification and properties of a polyester polyurethane-degrading enzyme from *Comamonas acidovorans* TB-35. *Appl Environ Microbiol*. 1998;64(1):62–7.
- Alavi Nikje MM, Tavassoli KM. Chemical recycling of semi-rigid polyurethane foams by using an eco-friendly and green method. *Curr Chem Lett*. 2012;1(4):175–80.
- Álvarez-Barragán J, Domínguez-Malfavón L, Vargas-Suárez M, González-Hernández R, Aguilar-Osorio G, Loza-Tavera H. Biodegradative activities of selected environmental fungi on a polyester polyurethane varnish and polyether polyurethane foams. *Appl Environ Microbiol*. 2016;82(17):5225–35.
- Amundarain I, Miguel-Fernández R, Asueta A, García-Fernández S, Arnaiz S. Synthesis of Rigid Polyurethane Foams Incorporating Polyols from Chemical Recycling of Post-Industrial Waste Polyurethane Foams. *Polymers (Basel)*. 2022;14(6):1157.
- Barratt SR, Ennos AR, Greenhalgh M, Robson GD, Handley PS. Fungi are the predominant micro-organisms responsible for degradation of soil-buried polyester polyurethane over a range of soil water holding capacities. *J Appl Microbiol*. 2003;95(1):78–85.
- Blakeley RL, Zerner B. Jack bean urease: the first nickel enzyme. *J Mol Catal*. 1984;23(2–3):263–92.
- Bioemerger. Centro tecnológico del mueble y la madera. [Consultado en junio 2022].  
Disponible en <https://www.bioemerger.es/>
- Bombelli P, Howe CJ, Bertocchini F. Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella*. *Curr Biol [Internet]*. 2017;27(8):R292–3.
- Bordoloi S, Gupt CB, Sarmah AK. Exploring the theoretical effects of landfill based microplastic

- accumulation on the hydro-mechanical properties of porous soil media. *Curr Opin Environ Sci Heal* [Internet]. 2022;26:100332.
- Bos R, Mei HC Van Der, Busscher HJ. *FEMS MR*(1999).pdf. 1999;23.
- Brown DW, Lowry RE, Smith LE. Kinetics of Hydrolytic Aging of Polyester Urethane Elastomers. *Macromolecules*. 1980;13(2):248–52.
- Bulak P, Proc K, Pytlak A, Puszka A, Gawdzik B, Bieganowski A. Biodegradation of different types of plastics by *tenebrio molitor* insect. *Polymers (Basel)*. 2021;13(20).
- Calvo-Correas T, Benitez M, Larraza I, Ugarte L, Peña-Rodríguez C, Eceiza A. Advanced and traditional processing of thermoplastic polyurethane waste. *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2022;198:109880.
- Chen JC, Huang JS. Theoretical and experimental study on the emission characteristics of waste plastics incineration by modified O<sub>2</sub>/RFG combustion technology. *Fuel*. 2007;86(17–18):2824–32.
- Christenson EM, Anderson JM, Hiltner A. Biodegradation mechanisms of polyurethane elastomers? *Corros Eng Sci Technol*. 2007;42(4):312–23.
- Cosgrove L, McGeechan PL, Robson GD, Handley PS. Fungal communities associated with degradation of polyester polyurethane in soil. *Appl Environ Microbiol*. 2007;73(18):5817–24.
- Crabbe JR, Campbell JR, Thompson L, Walz SL, Schultz WW. Biodegradation of a colloidal ester-based polyurethane by soil fungi. *Int Biodeterior Biodegrad*. 1994;33(2):103–13.
- Cregut M, Bedas M, Durand MJ, Thouand G. New insights into polyurethane biodegradation and realistic prospects for the development of a sustainable waste recycling process. *Biotechnol Adv* [Internet]. 2013;31(8):1634–47.
- Cui H, Hanus R, Kessler MR. Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation. *Polym Degrad Stab* [Internet]. 2013;98(11):2357–65.
- Davies P, Evrard G. Accelerated ageing of polyurethanes for marine applications. *Polym Degrad Stab*. 2007;92(8):1455–64.
- Diani J, Gall K. Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model. *Society*. 2006;1–10.
- DiPersio LP, Fontaine RN, Hui DY. Identification of the active site serine in pancreatic

- cholesterol esterase by chemical modification and site-specific mutagenesis. *J Biol Chem* [Internet]. 1990;265(28):16801–6.
- Drenth J, Jansonius JN, Koekoek R, Wolthers BG. The structure of papain. *Adv Protein Chem*. 1971;25(C):79–115.
- El-Bindary AA, El-Sonbati AZ, Issa RM, Kera HM. Polymer complexes XXXVIII. Potentiometric and thermodynamic studies of N-(3-phenylacrylidene)-2'-mercaptoaniline and its metal complexes in monomeric and polymeric forms. *Des Monomers Polym*. 2003;6(4):411–24.
- Fan W, Wang J, Zhang Z, Li Z. Synergistic enhancement of UV-resistance and electrical conductivity of waterborne polyurethane composite with combination of functionalized 2D graphene oxide and 1D nanocellulose. *Prog Org Coatings* [Internet]. 2021;151(October 2020):106017.
- Feng Y, Li C. Study on oxidative degradation behaviors of polyesterurethane network. *Polym Degrad Stab*. 2006;91(8):1711–6.
- Gambarini V, Pantos O, Kingsbury JM, Weaver L, Handley KM, Lear G. Phylogenetic Distribution of Plastic-Degrading Microorganisms. *mSystems*. 2021;6(1).
- Gaytán I, Sánchez-Reyes A, Burelo M, Vargas-Suárez M, Liachko I, Press M, et al. Degradation of Recalcitrant Polyurethane and Xenobiotic Additives by a Selected Landfill Microbial Community and Its Biodegradative Potential Revealed by Proximity Ligation-Based Metagenomic Analysis. *Front Microbiol*. 2020;10(January).
- Govorčin Bajsić E, Rek V. Thermal stability of polyurethane elastomers before and after UV irradiation. *J Appl Polym Sci*. 2001;79(5):864–73.
- Grdadolnik M, Drinčić A, Oreški A, Onder OC, Utroša P, Pahovnik D, et al. Insight into Chemical Recycling of Flexible Polyurethane Foams by Acidolysis. *ACS Sustain Chem Eng*. 2022;10(3):1323–32.
- Griesser HJ. Degradation of polyurethanes in biomedical applications-A review. *Polym Degrad Stab*. 1991;33(3):329–54.
- Gunawan NR, Tessman M, Schreiman AC, Simkovsky R, Samoylov AA, Neelakantan NK, et al. Rapid biodegradation of renewable polyurethane foams with identification of associated microorganisms and decomposition products. *Bioresour Technol Reports* [Internet]. 2020;11(May):100513.

- Hepburn C. Polyurethane Elastomers. 1st ed. 1992. Dordrecht: Springer Netherlands; 1992.
- Hawkins WL. Polymer Degradation. 1984;3–34.
- Heiran R, Ghaderian A, Reghunadhan A, Sedaghati F, Thomas S, Haghighi A hossein. Glycolysis: an efficient route for recycling of end of life polyurethane foams. J Polym Res [Internet]. 2021;28(1).
- Howard GT. Biodegradation of polyurethane: A review. Int Biodeterior Biodegrad. 2002;49(4):245–52.
- Hsu SH, Huang T Bin. Susceptibility of poly(ether)urethanes to enzymatic degradation after oxidative pretreatment. Polym Degrad Stab. 2000;67(1):171–8.
- Ishigaki T, Sugano W, Nakanishi A, Tateda M, Ike M, Fujita M. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. Chemosphere. 2004;54(3):225–33.
- Javni I, Zhang W, Petrović ZS. Effect of different isocyanates on the properties of soy-based polyurethanes. J Appl Polym Sci. 2003;88(13):2912–6.
- Jiang L, Ren Z, Zhao W, Liu W, Liu H, Zhu C. Synthesis and structure/properties characterizations of four polyurethane model hard segments. R Soc Open Sci. 2018;5(7).
- Jin X, Dong J, Guo X, Ding M, Bao R, Luo Y. Current advances in polyurethane biodegradation. Polym Int. 2021;(December).
- Jordi L, Carmen M, Rosana AS, Sandra K. V12N14a04. 2010;XII:35–44.
- Joseph B, James J, Kalarikkal N, Thomas S. Recycling of medical plastics. Adv Ind Eng Polym Res [Internet]. 2021;4(3):199–208.
- Kay MJ, Morton LHG, Prince EL. Bacterial degradation of polyester polyurethane. Int Biodeterior. 1991;27(2):205–22.
- Kemona A, Piotrowska M. Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. Polymers (Basel). 2020;12(8).
- Khan S, Nadir S, Shah ZU, Shah AA, Karunarathna SC, Xu J, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by *Aspergillus tubingensis*. Environ Pollut [Internet]. 2017;225:469–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.03.012>
- Kim BK, Lee YM. Structure-property relationship of polyurethane ionomer. Colloid Polym Sci.

1992;270(10):956–61.

- Kim BK, Lee YM. Aqueous dispersion of polyurethanes containing ionic and nonionic hydrophilic segments. *J Appl Polym Sci*. 1994;54(12):1809–15.
- Kim YD, Kim SC. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. *Polym Degrad Stab*. 1998;62(2):343–52.
- Kojio K, Nozaki S, Takahara A, Yamasaki S. Influence of chemical structure of hard segments on physical properties of polyurethane elastomers: a review. *J Polym Res*. 2020;27(6):64–7.
- Kucinska-Lipka J, Gubanska I, Janik H, Sienkiewicz M. Fabrication of polyurethane and polyurethane based composite fibres by the electrospinning technique for soft tissue engineering of cardiovascular system. *Mater Sci Eng C [Internet]*. 2015;46:166–76.
- Lear G, Kingsbury JM, Franchini S, Gambarini V, Maday SDM, Wallbank JA, et al. Plastics and the microbiome: impacts and solutions. *Environ Microbiomes*. 2021;16(1):1–19.
- Liu J, He J, Xue R, Xu B, Qian X, Xin F, et al. Biodegradation and up-cycling of polyurethanes: Progress, challenges, and prospects. *Biotechnol Adv [Internet]*. 2021;48(December 2020):107730.
- Llevot A, Grau E, Carlotti S, Grelier S, Cramail H. Selective laccase-catalyzed dimerization of phenolic compounds derived from lignin: Towards original symmetrical bio-based (bis) aromatic monomers. *J Mol Catal B Enzym [Internet]*. 2016;125:34–41.
- Loredo-Treviño A, Gutiérrez-Sánchez G, Rodríguez-Herrera R, Aguilar CN. Microbial Enzymes Involved in Polyurethane Biodegradation: A Review. *J Polym Environ*. 2012;20(1):258–65.
- Lou Y, Ekaterina P, Yang SS, Lu B, Liu B, Ren N, et al. Biodegradation of Polyethylene and Polystyrene by Greater Wax Moth Larvae (*Galleria mellonella* L.) and the Effect of Co-diet Supplementation on the Core Gut Microbiome. *Environ Sci Technol*. 2020;54(5):2821–31.
- Lövenich C, Albers R, Brassat L, Chrisochoou A, Ehbing H, Hättig J. Polyurethanes (PU). *Kunststoffe Int*. 2017;107(10):46–51.
- Magnin A, Entzmann L, Pollet E, Avérous L. Breakthrough in polyurethane bio-recycling: An efficient laccase-mediated system for the degradation of different types of polyurethanes. *Waste Manag*. 2021;132(June):23–30.
- Magnin A, Pollet E, Perrin R, Ullmann C, Persillon C, Phalip V, et al. Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: Synergistic effect of an esterase and an amidase and

- recovery of building blocks. *Waste Manag* [Internet]. 2019;85(January):141–50.
- Magnin A, Pollet E, Phalip V, Avérous L. Evaluation of biological degradation of polyurethanes. *Biotechnol Adv* [Internet]. 2020;39:107457.
- Mahajan N, Gupta P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes. *RSC Adv* [Internet]. 2015;5(52):41839–54.
- Margot J, Maillard J, Rossi L, Barry DA, Holliger C. Influence of treatment conditions on the oxidation of micropollutants by *Trametes versicolor* laccase. *N Biotechnol* [Internet]. 2013;30(6):803–13.
- Mathur G, Prasad R. Degradation of polyurethane by *Aspergillus flavus* (ITCC 6051) isolated from soil. *Appl Biochem Biotechnol*. 2012;167(6):1595–602.
- Murtola T, Bunker A, Vattulainen I, Deserno M, Karttunen M. This paper is published as part of a PCCP Themed Issue on : Coarse-grained modeling of soft condensed matter polymers phases Multiscale modeling of emergent materials : biological and soft matter. *Phys Chem Chem Phys*. 2009;11:1869.
- Nadeau LJ, Barlow DE, Hung CS, Biffinger JC, Crouch AL, Hollomon JM, et al. Colonization and degradation of polyurethane coatings by *Pseudomonas protegens* biofilms is promoted by *PueA* and *PueB* hydrolases. *Int Biodeterior Biodegrad* [Internet]. 2021;156(November 2020):105121.
- Nakajima-Kambe T, Onuma F, Akutsu Y, Nakahara T. Determination of the polyester polyurethane breakdown products and distribution of the polyurethane degrading enzyme of *Comamonas acidovorans* strain TB-35. *J Ferment Bioeng*. 1997;83(5):456–60.
- Nakajima-Kambe T, Onuma F, Kimpara N, Nakahara T. Isolation and characterization of a bacterium which utilizes polyester polyurethane as a sole carbon and nitrogen source. *FEMS Microbiol Lett*. 1995;129(1):39–42.
- Nakajima-Kambe T, Shigeno-Akutsu Y, Nomura N, Onuma F, Nakahara T. Microbial degradation of polyurethane, polyester polyurethanes and polyether polyurethanes. *Appl Microbiol Biotechnol*. 1999;51(2):134–40.
- Negim ESM, Khatib JM, Faizova E, Shilibekov S, Mussylmanbek S. The effect of diamine extender on the properties of polyurethane dispersions. *Middle East J Sci Res*. 2013;16(7):890–5.

- Nomura N, Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nakahara T. Cloning and sequence analysis of a polyurethane esterase of *Comamonas acidovorans* TB-35. *J Ferment Bioeng.* 1998;86(4):339–45.
- Oceguera-Cervantes A, Carrillo-García A, López N, Bolaños-Nuñez S, Cruz-Gómez MJ, Wachter C, et al. Characterization of the polyurethanolytic activity of two *Alicyclophilus* sp. strains able to degrade polyurethane and N-methylpyrrolidone. *Appl Environ Microbiol.* 2007;73(19):6214–23.
- Okeke ES, Okoye CO, Atakpa EO, Ita RE, Nyaruaba R, Mgbechidinma CL, et al. Microplastics in agroecosystems-impacts on ecosystem functions and food chain. *Resour Conserv Recycl* [Internet]. 2022;177(October 2021):105961.
- Pegoretti A, Fambri L, Penati A, Kolarik J. Hydrolytic resistance of model poly(ether urethane ureas) and poly(ester urethane ureas). *J Appl Polym Sci.* 1998;70(3):577–86.
- Peng BY, Su Y, Chen Z, Chen J, Zhou X, Benbow ME, et al. Biodegradation of Polystyrene by Dark (*Tenebrio obscurus*) and Yellow (*Tenebrio molitor*) Mealworms (Coleoptera: Tenebrionidae). *Environ Sci Technol.* 2019;53(9):5256–65.
- Peng YH, Shih Y hsin, Lai YC, Liu YZ, Liu YT, Lin NC. Degradation of polyurethane by bacterium isolated from soil and assessment of polyurethanolytic activity of a *Pseudomonas putida* strain. *Environ Sci Pollut Res.* 2014;21(16):9529–37.
- Phua SK, Castillo E, Anderson JM, Hiltner A. Biodegradation of a polyurethane in vitro. *J Biomed Mater Res.* 1987;21(2):231–46.
- Recover. Universidad de Almería. [Consultado en junio 2022]. Disponible en <https://recover-bbi.eu/>
- Riehle N, Athanasopulu K, Kutuzova L, Götz T, Kandelbauer A, Tovar GEM, et al. Influence of hard segment content and diisocyanate structure on the transparency and mechanical properties of poly(Dimethylsiloxane)-based urea elastomers for biomedical applications. *Polymers (Basel).* 2021;13(2):1–38.
- Rowe L, Howard GT. Growth of *Bacillus subtilis* on polyurethane and the purification and characterization of a polyurethanase-lipase enzyme. *Int Biodeterior Biodegrad.* 2002;50(1):33–40.
- Russell JR, Huang J, Anand P, Kucera K, Sandoval AG, Dantzler KW, et al. Biodegradation of polyester polyurethane by endophytic fungi. *Appl Environ Microbiol.* 2011;77(17):6076–



84.

- Rutkowska M, Krasowska K, Heimowska A, Steinka I, Janik H. Degradation of polyurethanes in sea water. *Polym Degrad Stab.* 2002;76(2):233–9.
- Sanchez-Hernandez JC. A toxicological perspective of plastic biodegradation by insect larvae. *Comp Biochem Physiol Part - C Toxicol Pharmacol* [Internet]. 2021;248(February):109117.
- Schollenberger CS, Stewart FD. Thermoplastic polyurethane hydrolysis stability. *Die Angew Makromol Chemie.* 1973;29(1):413–30.
- Schultz FC, Everding S, Pies I. Circular supply chain governance: A qualitative-empirical study of the European polyurethane industry to facilitate functional circular supply chain management. *J Clean Prod* [Internet]. 2021;317(July 2020):128445.
- Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnol Adv.* 2008;26(3):246–65.
- Shah Z, Hasan F, Krumholz L, Atkas D, Shah AA. Degradation of polyester polyurethane by newly isolated *Pseudomonas aeruginosa* strain MZA-85 and analysis of degradation products by GC-MS. *Int Biodeterior Biodegrad* [Internet]. 2013a;77:114–22.
- Shah Z, Krumholz L, Aktas DF, Hasan F, Khattak M, Shah AA. Degradation of polyester polyurethane by a newly isolated soil bacterium, *Bacillus subtilis* strain MZA-75. *Biodegradation.* 2013b;24(6):865–77.
- Shen M, Hu T, Huang W, Song B, Qin M, Yi H, et al. Can incineration completely eliminate plastic wastes? An investigation of microplastics and heavy metals in the bottom ash and fly ash from an incineration plant. *Sci Total Environ* [Internet]. 2021;779:146528.
- Shieh YT, Chen HT, Liu KH, Twu YK. Thermal degradation of MDI-based segmented polyurethanes. *J Polym Sci Part A Polym Chem.* 1999;37(22):4126–34.
- Shigeno-Akutsu Y, Nakajima-Kambe T, Nomura N, Nakahara T. Purification and properties of culture-broth-secreted esterase from the polyurethane degrader *Comamonas acidovorans* TB-35. *J Biosci Bioeng.* 1999;88(5):484–7.
- Skleničková K, Abbrent S, Halecký M, Kočí V, Beneš H. Biodegradability and ecotoxicity of polyurethane foams: A review. *Crit Rev Environ Sci Technol* [Internet]. 2022;52(2):157–202.
- Sobczak M, Dębek C, Olędzka E, Nałęcz-Jawecki G, Kołodziejcki WL, Rajkiewicz M. Segmented

- polyurethane elastomers derived from aliphatic polycarbonate and poly(ester-carbonate) soft segments for biomedical applications. *J Polym Sci Part A Polym Chem*. 2012;50(18):3904–13.
- Sonnenschein MF. Polyurethane Building Blocks. *Polyurethanes*. 2014;10–104.
- Špírková M, Pavličević J, Strachota A, Poreba R, Bera O, Kaprálková L, et al. Novel polycarbonate-based polyurethane elastomers: Composition-property relationship. *Eur Polym J*. 2011;47(5):959–72.
- Sun N, Wang Z, Ma X, Zhang K, Wang Z, Guo Z, et al. Preparation and characterization of lignin-containing self-healing polyurethane elastomers with hydrogen and disulfide bonds. *Ind Crops Prod*. 2021;174(June).
- Suzuki G, Uchida N, Tuyen LH, Tanaka K, Matsukami H, Kunisue T, et al. Mechanical recycling of plastic waste as a point source of microplastic pollution. *Environ Pollut [Internet]*. 2022;303(December 2021):119114.
- Urbanek AK, Rybak J, Wróbel M, Leluk K, Mirończuk AM. A comprehensive assessment of microbiome diversity in *Tenebrio molitor* fed with polystyrene waste. *Environ Pollut*. 2020;262.
- Wald NJ. The definition of screening. *J Med Screen*. 2001;8(1):1.
- Wu YH, Li JY, Wang CC, Chen CY. Effect of oxalate unit on polycarbonate-based polyurethane and biodegradation by fungi. *Mater Chem Phys [Internet]*. 2020;252(April):123463.
- Xie F, Zhang T, Bryant P, Kurusingal V, Colwell JM, Laycock B. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Prog Polym Sci [Internet]*. 2019;90:211–68.
- Xu C, Hong Y. Rational design of biodegradable thermoplastic polyurethanes for tissue repair. *Bioact Mater [Internet]*. 2022;15(November 2021):250–71.
- Yamamoto N, Nakayama A, Oshima M, Kawasaki N, Aiba S ichi. Enzymatic hydrolysis of lysine diisocyanate based polyurethanes and segmented polyurethane ureas by various proteases. *React Funct Polym*. 2007;67(11 SPEC. ISS.):1338–45.
- Yang SS, Brandon AM, Andrew Flanagan JC, Yang J, Ning D, Cai SY, et al. Biodegradation of polystyrene wastes in yellow mealworms (larvae of *Tenebrio molitor* Linnaeus): Factors affecting biodegradation rates and the ability of polystyrene-fed larvae to complete their life cycle. *Chemosphere [Internet]*. 2018;191:979–89.

- Yang Y, Wang J, Xia M. Biodegradation and mineralization of polystyrene by plastic-eating superworms *Zophobas atratus*. *Sci Total Environ* [Internet]. 2020;708:135233.
- Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. Crystallization behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. *J Appl Polym Sci*. 2010;116(5):2658–67.
- Zafar U, Houlden A, Robson GD. Fungal communities associated with the biodegradation of polyester polyurethane buried under compost at different temperatures. *Appl Environ Microbiol*. 2013;79(23):7313–24.
- Zhai J, Guo X, Liu N. Preparation , Characterization of Propargyl Terminal Polybutadiene and Its Crosslinked. *Eur Polym J* [Internet]. 2020;
- Zhang G, Yin T, Nian G, Suo Z. Fatigue-resistant polyurethane elastomer composites. *Extrem Mech Lett* [Internet]. 2021;48:101434.