



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD EN
CONDICIONES DE COMPOSTAJE DE MATERIALES
COMPUESTOS JERÁRQUICOS (MULTIESCALA) A
BASE DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO), CELULOSA Y
NANOCRISTALES DE CELULOSA

Tesis que presenta

M. C. LUCIANO MIGUEL GALERA MANZANO

En opción al título de

DOCTOR EN CIENCIAS
(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, México

Octubre, 2021

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Firma:  _____

M.C. Luciano Miguel Galera Manzano.


CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA DE YUCATÁN, A. C.
POSGRADO EN CIENCIAS MATERIALES POLIMÉRICOS



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Luciano Miguel Galera Manzano** titulado “**Estudio de la biodegradabilidad en condiciones de compostaje de materiales compuestos jerárquicos (multiescala) a base de poli (ácido láctico), celulosa y nanocristales de celulosa**”, fue realizado en la Unidad de Materiales, línea de investigación en Materiales Compuestos y Nanomateriales, del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González y pertenece al Programa de Doctorado en Ciencias (Materiales Poliméricos) de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 28 de octubre de 2021.

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Alex Valadez González, por el apoyo y confianza que me proporciono durante el desarrollo de la tesis, por su asesoría, consejos, enseñanza y su paciencia, sobre todo por su tiempo y amistad.

Al comité tutorial; el Dr. Pedro Herrera Franco, la Dra. Gloria Bolio López, el Dr. Rolando Ríos Soberanis y el Dr. Mario Dzul Cervantes, por su dedicación, tiempo y aportaciones otorgadas en la revisión del trabajo.

A la M.C. María Verónica Moreno Chulim por su amistad y apoyo técnico por las pruebas térmicas de TGA, por los espectros de FT-IR y pruebas de peso molecular GPC.

Al Dr. Hugo Joel Carrillo Escalante por su amistad y asesoría en las pruebas térmicas de DSC.

A la M. Silvia Andrade por su asesoría en las pruebas de SEM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por apoyo brindado a través de la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

A la Unidad de Materiales del CICY, por facilitar sus instalaciones para el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de Semestre y Laboratorio por su amistad y apoyo durante la realización de la tesis.

DEDICATORIA.

A mis padres por su amor, por apoyarme incondicionalmente, por sus esfuerzos que han hecho para que cumpla mis sueños creyendo siempre en mí y por darme la oportunidad de estudiar este Doctorado.

A mis hermanos por sus consejos y apoyo que me han dado en todo momento.

A toda mi familia por apoyarme y creer siempre en mí.

A Rosalba Miranda, por animarme a seguir adelante, por darme su apoyo y amor incondicional.

Y a Dios por la fuerza para seguir adelante.

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	v
ABSTRACT.....	vi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1.....	3
ANTECEDENTES.....	3
1.1 Marco teórico.....	3
1.1.1 Materiales de interés.....	7
1.1.2 Materiales compuestos.....	11
1.1.3 Biodegradación.....	13
1.1.4 Compostaje.....	14
1.1.5. Método de caracterización de los materiales compuestos.....	15
1.1.6 Diseño experimental estadístico.....	17
1.2 HIPÓTESIS.....	18
1.3 OBJETIVOS.....	18
1.3.1 Objetivo general.....	18
1.3.2 Objetivos específicos.....	19
CAPÍTULO 2.....	20
MATERIALES Y MÉTODOS.....	20
2.1. Materiales y equipo.....	20
2.2 Diseño experimental factorial 2 ³	21
2.3 Obtención del PLA – g – MA.....	23
2.4 Obtención de materiales compuestos.....	24
2.4.1 Preparación de Mezclas.....	24
2.4.2 Obtención de placas.....	25
2.4.3 Obtención de probetas y acondicionamiento.....	26
2.5 Métodos de caracterización de la composta.....	26
2.5.1 Determinación de pH (NMX-AA-25-1984).....	26
2.5.2 Sólidos totales.....	26
2.5.3 Sólidos volátiles.....	27
2.5.4 Determinación de nitrógeno.....	28
2.6 Estudio de composteo.....	29
2.7 Métodos de caracterización para los materiales compuestos.....	30

2.7.1 Análisis por termogravimetría.....	30
2.7.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	30
2.7.3 Análisis por espectrofotometría.....	30
2.7.4 Microscopía electrónica de barrido.....	31
2.7.5 Determinación del peso molecular de los materiales compuestos multiescala.....	31
2.7.6 Pérdida de peso de los materiales compuestos multiescala.....	31
CAPÍTULO 3.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	32
3.1 Caracterización de la composta.....	32
3.2 Pérdida de peso de los materiales compuestos multiescala.....	32
3.3 Análisis del peso molecular (Mn) de los materiales compuestos multiescala durante el composteo.....	34
3.4 Análisis por termogravimetría.....	36
3.5 Análisis por espectrofotometría.....	44
3.6 Microscopía electrónica de barrido.....	47
3.7 Análisis por calorimetría diferencial de barrido.....	56
CONCLUSIONES.....	63
BIBLIOGRAFÍA.....	64

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Poli (Ácido láctico) (PLA).....	7
Figura 1.2 Estructura química de la celulosa.....	9
Figura 1.3 Raman de celulosa nanocrystalina catiónica.....	11
Figura 1.4 Material compuesto.....	12
Figura 1.5 Biodegradación en compostaje de materiales compuestos espumados basados de almidón de yuca, PLA y CaCO ₃	14
Figura 1.6 Representación geométrica del diseño factorial 2 ³	18
Figura 2.1 Compostera modelo IM4000.	21
Figura 2.2 Proceso de composteo.....	29
Figura 3.1 Gráfica de pérdida del peso de los MCM en diferentes tiempos de composteo.	33
Figura 3.2 Gráfica de pérdida de peso molecular de los MCM en diferentes tiempos de composteo.....	36
Figura 3.3 Curvas TGA y DTGA de los MCM: a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h) MC8 y i) MC9 en diferentes tiempos de composteo.	39
Figura 3.4 Espectro FTIR de los MCM: a) MC1, b) MC2 c) MC3, d) MC4, e) MC5, f)MC6, g)MC7, h)MC8 y i)MC9 en diferentes tiempos de composteo.....	46
Figura 3.5.a Morfologías superficiales de los MCM: MC1, MC2 y MC3 en diferentes tiempos de composteo.....	49
Figura 3.5.b Morfologías superficiales de los MCM: MC4, MC5 y MC6 en diferentes tiempos de composteo.....	50
Figura 3.5.c Morfologías superficiales de los MCM: MC7, MC8 y MC9 en diferentes tiempos de composteo.....	52
Figura 3.6 Morfología superficial de los MCM: a) MC1 – 120 Días, b) MC2 – 90 Días y c) MC5 – 150 Días.....	53
Figura 3.7 Morfologías superficiales de los MCM: a) MC3 – 120 Días, b) MC4 – 150 Días y c) MC7 – 150 Días.....	54
Figura 3.8 Morfologías superficiales de los MCM: a) MC6 – 150 Días, b) MC8 – 90 Días y c) MC9 – 120 Días.....	55
Figura 3.9 Termogramas de los MCM: a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h)MC8 y i)MC9, en diferentes tiempos de composteo.....	58

INDICE DE TABLAS.

Tabla 2.1 Intervalos evaluados para cada variable.....	22
Tabla 2.2 Matriz del diseño factorial 2^3 con 3 repeticiones en el centro.....	22
Tabla 2.3 Formulaciones obtenidas en base al diseño experimental factorial.....	23
Tabla 3.1 Resultados de las caracterizaciones realizadas en la muestras de composta.....	32
Tabla 3.2 Peso molecular.	34
Tabla 3.3 Temperatura de mayor pérdida de masa de los MCM en diferentes tiempos de composteo.	40
Tabla 3.4 % de masa residual de los MCM en diferentes tiempos de composteo.....	42
Tabla 3.5 T_g , T_{cc} , T_{m_1} y T_{m_2} de MC1, MC2 y MC5 en diferentes tiempos de composteo.	59

RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la incorporación de celulosa microfibrilada (MFC) y nanocristales de celulosa (NCC) en la biodegradación en condiciones de compostaje de materiales compuestos jerárquicos o multiescala (MCM). Los MCM se prepararon mediante un proceso de extrusión y se compostaron durante 180 días, y cada 30 días éstos fueron retirados del compost para su caracterización.

Los resultados encontrados muestran que la incorporación de la MFC mejora la biodegradación del PLA, mientras que con los NCC disminuyen su degradación cuando se le compara con la matriz de PLA. Sin embargo, se encontró que en presencia de MFC la inclusión de los NCC acelera la biodegradación de los MCM, y más los que presentan un porcentaje mayor de MFC. Esto debido al efecto combinado de la biodegradación del refuerzo que se da en la superficie del material y la hidrólisis que sufre el PLA en el interior, así como también se observó que los materiales con anhídrido maleico (MA) presentan un peso molecular bajo afectando la velocidad de degradación del PLA.

Los resultados también sugieren que durante los primeros 90 días de composteo predomina la degradación hidrolítica del PLA y después domina la biodegradación enzimática microbiana. Esto se puede deber a que con el aumento del tiempo de composteo, la interacción molecular y la adhesión interfacial se redujeron y las cadenas moleculares se rompieron, lo que permite mayor facilidad en la penetración de los microorganismos en los materiales lo que aumentó la degradación.

ABSTRACT

In this work, the effect of the incorporation of microfibrillated cellulose (MFC) and nanocellulose crystals (NCC) on the biodegradation under composting conditions of hierarchical or multiscale composite materials (MCM) was studied. The MCMs were prepared using an extrusion process and composted for 180 days, and every 30 days they were removed from the compost for their characterization.

The results found show that the incorporation of MFC improves the biodegradation of PLA, while the NCC decreases its degradation when compared to the PLA matrix. However, it was found that in the presence of MFC, the inclusion of NCC accelerates the biodegradation of the MCM, and especially those containing a higher percentage of MFC. This is attributed to a combined effect of the reinforcements of the biodegradation that occurs on the surface of the material and the PLA hydrolysis that undergoes inside, as well as it was also observed that materials with maleic anhydride (MA) have a low molecular weight, affecting the rate of degradation of PLA.

The results also suggest that during the first 90 days of composting the hydrolytic degradation of PLA predominates and afterwards, the microbial enzymatic biodegradation dominates. This may be attributed to the fact that with the increase in composting time, the molecular interaction and interfacial adhesion were reduced and the molecular chains were broken, allowing easier penetration of the microorganisms in the materials, thus increasing the degradation.

INTRODUCCIÓN

Dos de las principales desventajas que presentan hoy en día los plásticos sintéticos es que se producen a partir de compuestos petroquímicos y que sus desechos permanecen en el medio ambiente por tiempos prolongados. La creciente presión sobre los fabricantes por las nuevas políticas ambientales y de gestión de residuos, la demanda de los consumidores y también la escalada del precio del petróleo, están orientando las tendencias de la tecnología compuesta lejos de los materiales tradicionales. La mayoría de los materiales compuestos actualmente disponibles en el mercado apuntan a durabilidad a largo plazo, basándose en polímeros no degradables tales como epoxi y poliuretano reforzado con fibras como grafito, aramida y vidrio. Pero a partir de ahora la tendencia es utilizar materiales compuestos ‘verdes’ en sustitución de los plásticos comunes en los productos de consumo, con el fin de aumentar el desempeño mientras se reduce el peso y el costo [1].

En años recientes, la ciencia de los polímeros ha visto el desarrollo de materiales compuestos reforzados a nano-escala tales como nanotubos, hojuelas y nanofibras, todos con propiedades mecánicas que prometen ser excepcionales. Los materiales compuestos conforman una nueva generación de plásticos biodegradables cuyos componentes derivan completamente de materias primas renovables, ayudan a preservar los recursos no renovables (petróleo, gas natural y carbón) y pueden contribuir de manera eficaz al gravoso problema de la gestión de los residuos. Esto ha promovido el desarrollo de una nueva generación de materiales compuestos y productos biocompatibles e innovadores; tales materiales son reciclables, eco-sostenibles y a menudo biodegradables y sus prestaciones finales son equiparables a las de los polímeros de origen petroquímico. En este sentido, la norma ASTM D 6400 (Standard Specification for Compostable Plastics) define un plástico biodegradable como un polímero que se degrada por la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas [2].

La creciente demanda social de soluciones sostenibles en los sectores de consumo es la principal fuerza impulsora que promueve la sustitución de plásticos de origen fósil no biodegradables por los materiales compostables, cuyas emisiones de CO₂ son entre 3 y 10 veces menores que los plásticos sintéticos. Esta nueva clase de materiales está llamada a sustituir a los

plásticos sintéticos en sectores muy dinámicos y demandantes como el envasado y empaquetado, en la construcción, en el sector automotriz y en el textil con una nueva generación de materiales compuestos avanzados jerárquicos compostables que combinen su baja huella de carbono (sostenibilidad) con la versatilidad de la incorporación de inclusiones nanométricas (biocompuestos). El compostaje es un método de disposición final, que consiste en el reciclaje natural de residuos únicamente orgánicos mediante la descomposición biológica (biodegradación). Los microorganismos que degradan los residuos orgánicos utilizan la materia orgánica como su fuente de alimento, generando CO₂, agua, minerales y materia orgánica estabilizada (*compost o humus*) como producto final.

El Poli (ácido láctico) (PLA) es uno de los polímeros que reúne las características de definición de biodegradabilidad, según la ASTM. El PLA es un poliéster alifático lineal, sintetizado por condensación del monómero ácido láctico o por polimerización catalítica de apertura de anillo del lacturo del ácido láctico. El PLA (ácido láctico o el lacturo), se obtiene por fermentación a partir de maíz, trigo o productos residuales de otros procesos como suero de leche o melazas [3 – 5]. El PLA es un polímero biodegradable cuyos enlaces tipo éster son susceptibles a hidrólisis enzimática y química por lo que ha sido un reto mantener su estabilidad durante su uso como envase y posteriormente, al ser descartado y promover su degradación. Esto se ha logrado controlando la composición estereoquímica, el peso molecular y la cristalinidad del polímero.

Diversos estudios relacionados con el PLA han señalado que se biodegrada sin problemas en condiciones de composteo y en suelos. Pranamuda et al. [6], realizaron un estudio de biodegradación de diferentes poliésteres y reportan que el PLA es el que posee la menor velocidad de biodegradación, comparado con otros como el Polihidroxibutirato (PHB), la Policaprolactona (PCL) y el polibutilensuccinato (PBS).

La tecnología actual de los materiales compuestos reforzados con fibras naturales se ha centrado en el desarrollo de materiales livianos, de alto desempeño y de bajo costo, para la sustitución de polímeros puros o materiales compuestos reforzados con fibras sintéticas. Los polímeros termoplásticos como el polietileno y el polipropileno que son derivados del petróleo con refuerzo de fibras naturales han sido ampliamente estudiados y reportados en la literatura técnica [7 – 9].

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Marco teórico

Se han realizado muchos estudios para utilizar el PLA como matriz para fibras naturales. Sin embargo, la escasa adhesión interfacial entre las fibras naturales y la matriz de PLA limita su uso generalizado. Las fibras polares tienen una compatibilidad inherentemente menor con la matriz de PLA menos polar, y la incompatibilidad puede influir en el procesamiento del material compuesto y las propiedades de los materiales compuestos. Los enlaces de hidrógeno formados entre las fibras hidrofílicas hacen que las fibras se aglomeren en manojos. La absorción de humedad de las fibras naturales puede provocar cambios dimensionales de los compuestos resultantes y debilitar la adhesión interfacial [10].

Sin embargo, la compatibilización de los rellenos de tipo celulósico que son de naturaleza polar, como relleno de polímeros termoplásticos que generalmente son de naturaleza no polar, todavía presentan retos científicos y tecnológicos. Sin embargo, en algunas aplicaciones, especialmente aquellas que son demandantes de propiedades mecánicas como aquellas ofrecidas por las resinas de ingeniería que se caracterizan por rigidez y resistencia elevadas así como su vida larga ante cargas repetitivas, los biopolímeros aún adolecen de estas propiedades y también son notorias, especialmente su baja resistencia al impacto y una temperatura de distorsión baja. Estas propiedades de ingeniería son muy demandadas en la industria automotriz o industria eléctrica. En estos sectores, la resina todavía predominante es el polipropileno que ofrece una combinación atractiva de bajo costo y buenas propiedades. Una alternativa para lograr las propiedades y parámetros de resistencia es el refuerzo de las resinas utilizando fibras [11].

Recientemente, se adoptó una ruta de modificación interfacial más prometedora para las mezclas binarias inmiscibles del PLA y compuestos. Esta ruta incluye injertar una fracción reactiva, por ejemplo anhídrido maleico (MA) en la matriz polimérica, y luego hacer que esta fracción reaccione de alguna manera con los polímeros naturales. El PLA injertado con MA

(PLA-g-MA) se ha utilizado ampliamente como compatibilizador en mezclas de PLA con almidón y silicato [12].

Los polímeros injertados con anhídrido maleico (MA) como compatibilizadores entre el polímero y la fibra natural pueden mejorar la adhesión interfacial de los compuestos. Se ha reportado la mejora entre la compatibilidad del PLA y una fibra natural o con almidón, y los autores lo atribuyeron a la introducción resultante de grupos reactivos en la interfaz entre la matriz del PLA y la superficie de la fibra natural más polar (o partículas de almidón), donde la formación de esta interfase refuerza la interacción química y física entre la superficie polar de la fibra natural (o las partículas de almidón) y la matriz de PLA menos polar [11].

Los polímeros a base de celulosa son algunos de los polímeros de base natural más ampliamente disponibles. Por ejemplo, la celulosa regenerada se utiliza en aplicaciones de envasado. Un grado biodegradable de acetato de celulosa está disponible en Rhône-Poulenc S.A. (Bioceta y Biocellat), donde un aditivo actúa para mejorar la biodegradación. Este material encuentra su aplicación en envases blíster, envolturas de ventanas transparentes y otras aplicaciones de envasado [13].

La nanocelulosa es un nano-biomaterial atractivo en parte debido a la facilidad de su modificación química para adaptarse a aplicaciones variadas y su núcleo celulósico biodegradable. Sin embargo, el impacto de la modificación superficial en su biodegradabilidad sigue siendo desconocido. Se ha observado que todas las formas de la nanocelulosa se biodegradan efectivamente dentro de las 11 semanas, como lo indican las mediciones de glucosa después de la digestión con celulosa [14]. Los compuestos fibro-reforzados con celulosa hechos con matrices poliméricas biodegradables, tales como el PLA, son considerados como una opción más ambientalmente amigable, debido a su completa conversión a agua y CO₂ durante el ataque microbiano y a su inocuidad, ya que no dejan residuos dañinos [15].

Durante la hidrólisis las cadenas macromoleculares largas se descomponen con la consecuente erosión de la superficie de la muestra, los oligómeros de bajo peso molecular formados por la degradación pueden difundirse lejos de la superficie de la muestra y estar disponibles para el ataque enzimático. Se ha encontrado que la cristalinidad afecta parcialmente las primeras etapas de difusión de agua en la matriz polimérica, también tiene un efecto

significativo sobre el hinchamiento final de las muestras y sobre su velocidad de degradación [16].

Natacha et al. [17], estudiaron la biodegradación de los bio-nanocompuestos de las mezclas, PLA/caucho natural (NR)/nanocristales de celulosa (NCC). Este estudio fue llevado a cabo siguiendo el estándar europeo ISO 20200, el cual considera el grado de degradación de un material plástico bajo condiciones de compostaje simulado pruebas en escala a laboratorio a 58°C, 50% de humedad y en condiciones aeróbicas. Los tratamientos modificaron la afinidad de los nanocristales de celulosa hacia los polímeros y se reflejaron en las propiedades finales. Curiosamente, el PLA-g-NCC (nanocristales de celulosa injertados) actuó como un agente de nucleación para la matriz de PLA en la mezcla de PLA/NR de base biológica. Se reporta que los bio-nanocompuestos fueron capaces de mantener altos valores de alargamiento a la rotura para concentraciones en peso de NCC hasta de un 3%. Además, el estudio de degradación confirmó que los materiales se degradaron completamente después de un mes en el compost. La influencia de las nanopartículas sobre el proceso de biodegradación depende fuertemente de su hidrofiliidad y su dispersión. Las propiedades de barrera mejoradas de los nanocompuestos también podrían tener un efecto negativo sobre la difusión del agua a través de la masa, retardando la biodegradabilidad.

En otra investigación, la estabilidad térmica de los biocompuestos (PLA/fibra de coco) disminuyó con el incremento del contenido de fibra. La disminución de la temperatura de la cristalización en frío de los biocompuestos confirmó el efectivo rol de agente nucleante de las fibras de coco. La degradación de los biocompuestos es mucho más rápida que la del PLA, con la pérdida de peso máxima de 34.9% en relación con el 18% del PLA después de 18 días de compostaje, que se debe a la naturaleza hidrofílica de las fibras de coco. El nivel de biodegradabilidad de los biocompuestos se caracterizó usando la pérdida de peso del material de las muestras después de 6, 12 y 18 días. Casi no se encontró pérdida de peso para el PLA puro hasta después de 18 días con la reducción de 18.1% de peso. El grado de biodegradación de los biocompuestos PLA/fibra de coco aparenta ser mayor en comparación que el del PLA puro, resultando de la naturaleza hidrofílica de las fibras de coco que facilitan la rápida difusión de agua desde el compost hasta los compuestos a través de la interface fibra-matriz [18].

Otro estudio, con el aumento del tiempo de degradación del PLA en el compost, las masas moleculares, en número (M_n) como en peso (M_w) disminuyeron progresivamente, pero solo se observó un cambio marginal del índice de polidispersidad, lo que indica que la biodegradación no es un proceso aleatorio. La espectroscopia FTIR reveló que a pesar de la gran disminución del peso molecular, no se encontraron cambios sustanciales en la composición química. La modificación más significativa de los espectros consistió en la aparición de una banda ancha en la región $3100-3300\text{ cm}^{-1}$, que se asignó a una formación de una biopelícula en las superficies de la muestra. La medición de los cambios en la porción cristalina confirmó que la fase amorfa se degrada sustancialmente más rápido en comparación con la parte cristalina. Durante la fase primaria de degradación, el PLA sufre hidrólisis química, que depende de la temperatura y la humedad, y probablemente no involucra ningún factor biológico. A medida que el peso molecular en número M_n desciende a $10,000 - 20,000$, los microorganismos presentes en el suelo comienzan a digerir a los oligómeros de bajo peso molecular y el ácido láctico [19].

En otra investigación, aunque los plásticos de base biológica como el PLA producido a partir de recursos renovables pueden degradarse en diferentes ambientes microbianos. Las condiciones ambientales en el medio como el pH, los contenidos de humedad, oxígeno y la temperatura juegan un papel importante en el grado de biodegradación de los bioplásticos. La presencia de maíz en compuestos elaborados con PLA/maíz parecía mejorar la biodegradación en el compost ya que el maíz era un material altamente biodegradable. Por lo tanto, los microorganismos degradaron el material y la fracción del PLA de manera más eficiente. Los microorganismos son responsables de la biodegradación de bioplásticos en diferentes ecosistemas. De hecho, los microorganismos catalizan la biodegradación de biopolímeros a través de enzimas responsables. Más de 90 tipos de microorganismos que incluyen: aerobios, anaerobios, bacterias fotosintéticas, arqueobacterias y eucariotas inferiores son responsables de la biodegradación y el catabolismo de los bioplásticos. Estos microorganismos se pueden encontrar ampliamente en el suelo o materiales de compost. Las enzimas que pueden ser intracelulares o extracelulares son responsables de la degradación enzimática de los bioplásticos [20].

En este trabajo se estudia la biodegradación en condiciones de compostaje, de materiales compuestos jerárquicos o multiescala a base de celulosa (dimensión micrométrica), nanocelulosa (dimensión nanométrica) y PLA.

1.1.1 Materiales de interés

1.1.1.1 Poli (ácido láctico)

El Poli (ácido láctico) (PLA) es un poliéster alifático de cadena molecular corta, rígida y no ramificada. Es obtenido a través de un proceso complejo de la polimerización por condensación o por apertura de anillo del ácido (L, D) láctico (Figura 1.1), el cual es obtenido mediante la bio-conversión del maíz y otras fuentes de almidón [21]. Entre sus propiedades deseables se encuentra la baja permeabilidad a los gases y líquidos, es translúcido debido a su baja cristalinidad; y entre sus propiedades mecánicas destaca su elevada resistencia a la ruptura en tensión, similar al poli (etilén tereftalato) (PET), y su alto módulo de elasticidad a tensión, el cual puede ser hasta cuatro veces el módulo del HPDE [22].

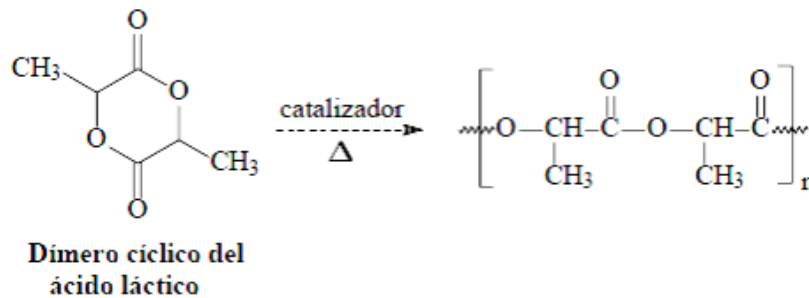


Figura 1.1 Poli (Ácido láctico) (PLA).

El PLA es semi-cristalino, con un grado de cristalinidad de 50% y una temperatura de transición vítrea (T_g) cerca de 60 °C. Es susceptible al ataque biológico, generalmente insoluble al agua y su constitución es sólida. Como tal, el PLA es una atractiva alternativa sostenible a los plásticos derivados del petróleo, ya que puede procesarse utilizando la misma maquinaria. Puede ser moldeado, formado por vacío, soplado o incluso extraído con la misma facilidad que los plásticos convencionales. Además, el PLA es en principio compostable bajo ciertas condiciones, es decir, en presencia de los disparadores correctos el material se puede degradar en compuestos naturales inofensivos [1].

Se han realizado estudios de biodegradación en compostaje a nivel laboratorio, obteniéndose una degradación del 80% de PLA en 80 días [23]. En condiciones de campo, el PLA se degrada en períodos de 30 a 50 días [24, 25]. La biodegradación de este plástico es precedida por la degradación hidrolítica y térmica, ambos parámetros (temperatura y humedad) influyen en la rapidez de degradación del PLA [26].

Entre los microorganismos que degradan el PLA se ha encontrado que los *actinomicetos* tienen un alto potencial para la despolimerización de estos poliésteres como por ejemplo la cepa HT-32 de *Amicolaptosis*, *Lentzea*, *kibdelosporangio*, *streptoalloteichus* y *saccharothrix*. Los hongos como *tritirachium album* degradan el PLA debido a la enzima *serina proteasa* [27].

Se han realizados estudios de la biodegradación del PLLA en condiciones termofílicas aeróbicas y anaeróbicas, y en escala de laboratorio. Se observó que el PLLA fue biodegradable en ambos sistemas, fue más rápido en el anaeróbico debido a que el ácido láctico es un sustrato más favorable para los microorganismos anaeróbicos. En ambos sistemas hubo una mayor biodegradación, generación de CO₂ y grado de mineralización a temperaturas cercanas y mayores a la (Tg) 55 °C del PLLA. En el compostaje a escala de laboratorio, el PLLA en gránulos y películas se degradó y mineralizó más rápido, la temperatura de compostaje aumentó rápidamente a un valor de 70 °C que dio una rápida degradación. El PLLA que se expuso a temperaturas altas presentó cambios microestructurales, reordenamientos moleculares y dio inicio a la hidrólisis. La absorción de agua en la matriz polimérica se incrementó a altas temperaturas, esto aceleró la hidrólisis química y facilitó la unión de microbios y enzimas sobre la superficie del polímero aumentando la hidrofiliidad del polímero. Se observó que la temperatura fue el factor principal que regula el comportamiento de la biodegradación, el PLLA en forma de película tuvo una mejor degradación debido a la estructura física y la cantidad de muestra en el compost y la aparición de condiciones alcalinas durante el compostaje pueden potenciar la hidrólisis y por lo tanto la biodegradación [28].

1.1.1.2 Microfibra de celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante que compone las células vivas de toda la vegetación. Es el material en el centro del ciclo del carbono, y el biopolímero más abundante y renovable del planeta. La celulosa natural en forma de algodón, durante siglos la más importante de todas las fibras, ocupa ahora el segundo lugar en el poliéster. La celulosa, está presente en la pared celular de las plantas y que junto con la hemicelulosa y la lignina les proporcionan estructura y soporte. La estructura química de la celulosa (Figura 1.2), es la de un polímero hidrofílico que consiste de unidades monoméricas de anhidroglucosa unidas por enlaces β -1,4-glucosídicos, los cuales contienen grupos hidroxilos. Estos grupos hidroxilos forman enlaces de hidrógeno inter e intramolecular con la macromolécula y también con otras moléculas polares [29].

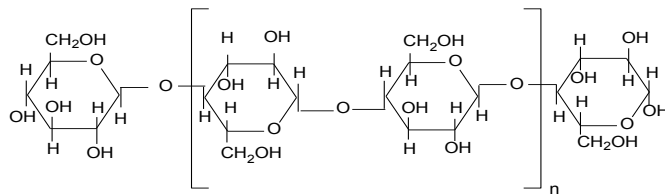


Figura 1.2 Estructura química de la celulosa.

El contenido de celulosa varía de acuerdo al tipo de planta. La celulosa en la planta de henequén (*agave fourcroydes*) está presente en porcentajes de 60 a 77 % [29].

Ciertos microorganismos presentes en el proceso de compostaje como por ejemplo: *gliocladium*, *pseudomonas*, *trichoderma*, *estreptomices*, y *phanerochaete chrysosporium* entre otros producen enzimas capaces de romper compuestos de celulosa [30, 31]. Las enzimas presentes en estos microorganismos actúan sinérgicamente en el rompimiento de la celulosa mediante una serie de reacciones de hidrólisis. Las enzimas celulolíticas hidrolizan el enlace glucosídico β -1,4 de la celulosa. Estas enzimas pueden ser del tipo endoglucanasas y celobiohidrolasas. Las endoglucanasas (endo-1,4- β -glucanasas) pueden hidrolizar enlaces internos (preferencialmente las regiones amorfas de la celulosa) liberando nuevos grupos

terminales. Las celobiohidrolasas (exo-1,4- β -glucanasas) actúan en sinergia con las endoglucanasas solubilizando moléculas de celulosa de alto peso molecular, generando cadenas finales. Ambos tipos de enzimas degradan la celulosa amorfa, sin embargo, las celobiohidrolasas son las únicas enzimas que degradan eficientemente la celulosa cristalina. Las celobiohidrolasas y endoglucanasas liberan moléculas de celobiosa. Una hidrólisis efectiva de celulosa también requiere de enzimas β -glucosidasas, las cuales rompen la celobiosa liberando dos moléculas de glucosa. [30, 31, 32].

1.1.1.3 Nanocristales de celulosa

Los nanocristales de celulosa (NCC) es un nanobiomaterial versátil, fácilmente modificado, procedente de la celulosa, un alimento biológico esencialmente inagotable. Su núcleo celulósico contiene múltiples grupos hidroxilo superficiales fácilmente funcionalizados y existe en una variedad de morfologías. Como tal, la nanocelulosa tiene una diversidad establecida de propiedades y aplicaciones que van desde la medicina, a estructuras reforzadas, a pantallas flexibles y maquillaje iridiscente. Las propiedades superficiales de los nanomateriales se modifican a menudo para aumentar la estabilidad coloidal y así mejorar la utilidad [14].

El método de ensayo de coco ha sido estandarizado por varias organizaciones, como la ASTM (ASTM D 5338-92), el CEN (Cen Draft), y la ISO (ISO / DIS 14855), estudios sobre la mineralización de la celulosa bajo condiciones de compostaje mediante la prueba de coco señalan que, en algunos casos, se pueden encontrar valores superiores al 100%. La superación del límite del 100% (en un caso un valor del 109% se alcanzó después de 50 días) podría considerarse como un claro signo de que un efecto de cebado está actuando. Sin embargo, estos valores "por encima del 100%" podrían ser vistos como una consecuencia del error de la medición. Por lo tanto, también para la celulosa, como se ha visto antes para el almidón, los datos indican una mineralización completa del sustrato después de 45-50 días. Los datos aquí presentados apoyan la hipótesis de que la prueba de coco es un sistema fiable también para almidón y celulosa y, en consecuencia, para materiales basados en almidón y celulosa [33].

La disminución en la intensidad de los picos de longitudes de onda de 1370 y 2888 cm^{-1} en el espectro Raman de celulosa nanocrystalina catiónica expuesta a los cultivos AD (digestor aeróbico) y W (material de humedal) (Figura 1.3), indicó su biodegradación a pesar de su carga superficial positiva hipotéticamente deletérea y morfología cristalina similar a una varilla. En particular, la forma aniónica de celulosa nanocrystalina se degradó a un ritmo ligeramente más rápido que todas las demás formas de nanocelulosa [14].

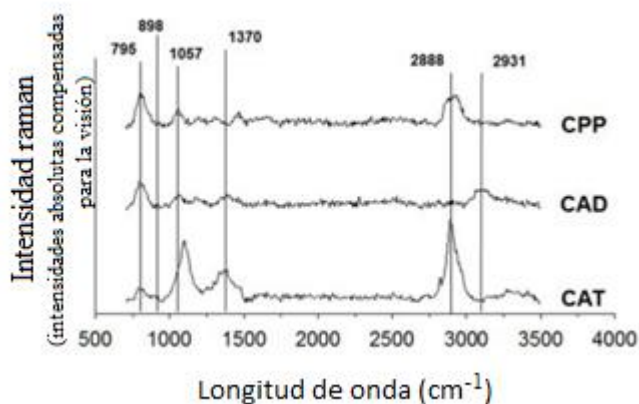


Figura 1.3 Raman de celulosa nanocrystalina catiónica.

Los resultados obtenidos mostraron que la biodegradabilidad no se pierde debido a las dimensiones nanométricas de la celulosa. Se demostró que en entornos acuosos los nanocristales de celulosa y almidón se biodegradan con mayor facilidad en comparación a sus homólogos macroscópicos [14].

1.1.2 Materiales compuestos

Un material compuesto se prepara combinando dos o más materiales para dar una combinación única de propiedades. Típicamente, el material compuesto se forma reforzando una matriz de resina con fibras (Figura 1.4). Los refuerzos pueden ser fibras, partículas o *whiskers*, y los materiales de matriz pueden ser metales, polímeros o cerámicas. La matriz da rigidez y

resistencia al medio ambiente a las fibras, mientras que la fibra proporciona resistencia y rigidez al material compuesto. Las fibras de refuerzo se encuentran en diferentes conformaciones, desde fibras continuas largas, tejidos, fibras cortas cortadas y estera [34].

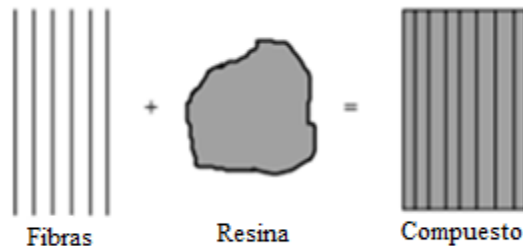


Figura 1.4 Material compuesto.

Dentro de la clasificación de los materiales compuestos, se encuentran los de matriz polimérica reforzados con fibras. Para desarrollar una buena comprensión del comportamiento compuesto, se debe tener un buen conocimiento de los papeles de las fibras y materiales de la matriz en un compuesto. Un material de matriz cumple varias funciones en una estructura compuesta, como rigidez y resistencia al medio ambiente, la mayoría de las cuales son vitales para el desempeño satisfactorio de la estructura. Las fibras en sí mismas son de poco uso, debido a que no tienen protección contra el medio ambiente y no tienen como transmitir la tensión entre los elementos de refuerzo, por lo que opta utilizarlas con un material de matriz o aglutinante [35].

El uso de los materiales compuestos poliméricos reforzados con fibras tradicionales (FRCP) en aplicaciones estructurales como la construcción, aeronáutica, aeroespacial o automoción se ha extendido en los últimos años gracias a su alta rigidez en relación al peso y su facilidad de procesado. Las propiedades en dirección del plano dominadas por la fibra muestran un comportamiento similar al de los metales, sin embargo, en dirección transversal, las propiedades están mayoritariamente dominadas por la matriz polimérica, lo que limita su aplicación. La incorporación de nanopartículas a polímeros abre un nuevo paradigma donde es posible obtener materiales con propiedades específicas (mayor cristalinidad y mayor velocidad de degradación) [34].

1.1.3 Biodegradación

La biodegradación, es el proceso de descomposición de la materia orgánica efectuada por la acción enzimática de microorganismos. La biodegradación puede llevarse a cabo en distintos medios: suelo, composta, en medios acuáticos, utilizando un medio específico, por ejemplo, enzimas o microorganismos específicos, o bien utilizando una mezcla de suelo-enzimas o consorcios microbiales [36, 37].

La biodegradación se puede separar en dos tipos: degradación química y microbiana. La degradación química incluye degradación por oxidación, fotodegradación, degradación térmica e hidrólisis. La degradación microbiana puede incluir tanto hongos como bacterias. La susceptibilidad de un polímero a la biodegradación depende de la estructura de la columna vertebral [13].

Por ejemplo, los polímeros con esqueleto hidrolizable pueden ser atacados por ácidos o bases, disminuyendo el peso molecular, por lo tanto, es más probable que se degraden. Los polímeros que entran en esta categoría incluyen a la mayoría de los polímeros provenientes de la naturaleza, tales como polisacáridos y materiales sintéticos, tales como poliuretanos, poliamidas, poliésteres y poliéteres. Los polímeros que contienen sólo grupos de carbono en la cadena principal son más resistentes a la biodegradación [13].

La fotodegradación puede llevarse a cabo usando polímeros que son inestables a fuentes de luz o por el uso de aditivos que se someten a fotodegradación. Los copolímeros de divinil cetona con estireno, etileno o polipropileno (*Eco Atlantic*®) son ejemplos de materiales que son susceptibles a la fotodegradación. La adición de un material absorbente de UV también actuará para aumentar la fotodegradación de un polímero. Un ejemplo es la adición de ditiocarbamato de hierro. La degradación debe ser controlada para asegurar que el polímero no se degrade prematuramente [13].

1.1.4 Compostaje

El compostaje es el proceso de descomposición al que son sometidos los materiales de desecho biodegradables, durante el compostaje estos materiales desarrollan una descomposición biológica que produce dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa a una velocidad comparable con otros materiales compostables en condiciones de compostaje industrial o comercial y no deja residuos tóxicos visibles o distinguibles. En este proceso la biodegradación puede acelerarse cuando se le provee condiciones óptimas al sistema; para ello los factores a controlar son pH, humedad, relación C/N, temperatura y aireación. Existen en la literatura estudios de la biodegradación de películas de polietileno llevada a cabo en suelo o compostaje efectuada a nivel laboratorio o en campo [38].

La biodegradación en compostaje se ha estandarizado para ser aplicado a nivel laboratorio mediante la cuantificación de CO_2 (ASTM, 2015). Otros estudios han reportado la biodegradación en sistema de compostaje en campo (Figura 1.5) [39]. Cuando la biodegradación se realiza a nivel de campo la biodeterioración puede ser monitoreada en función de la masa residual (gravimetría), erosión superficial, caracterización de la estructura química mediante FTIR, RMN, entre otras técnicas [40]. En el trabajo de Nabila [37] sobre biodegradación reporto, la biodegradación de películas de polietileno/almidón previamente termo-oxidados, las muestras fueron enterradas en un vertedero público durante 300 días [38].



Figura 1.5 Biodegradación en compostaje de materiales compuestos espumados basados de almidón de yuca, PLA y CaCO_3 .

1.1.5. Método de caracterización de los materiales compuestos

1.1.5.1 Análisis por termogravimetría

El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición en un ambiente de gas inerte o en presencia de oxígeno. El análisis termogravimétrico consiste en registrar continuamente la variación de la masa del material en estudio conforme se varía la temperatura a una tasa térmica constante (cambio de temperatura lineal). Este tipo de procedimiento termogravimétrico se conoce como análisis dinámico. Existe la opción de hacer un análisis termogravimétrico isotérmico, en el cual se mantiene la temperatura constante por un periodo establecido [41].

1.1.5.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica experimental dinámica que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas [42].

Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC podemos destacar las siguientes:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización, etc.
- Estabilidad térmica de los materiales.
- Cinética de cristalización de los materiales.

1.1.5.3 Determinación del peso molecular de los materiales compuestos multiescala

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es una herramienta muy importante en la caracterización de polímeros. Puede proporcionar las respuestas a propiedades clave en materiales poliméricos como almidones, celulósicos, nailon, polietileno, PET, etc. Los instrumentos GPC están equipados con columnas para fases móviles acuosas u orgánicas. SEC (o GPC) se utiliza para separar cromatográficamente moléculas de polímero por tamaño (o volumen hidrodinámico) y, a través de varios métodos de calibración, determinar los promedios de peso molecular (peso molecular, viscosidad y número molecular promedio) y la distribución del peso molecular de una muestra. La técnica es generalmente aplicable en el rango de peso molecular de 500 a 5.000.000 amu [43].

1.1.5.4 Microscopía electrónica de barrido

Se utiliza un microscopio electrónico de barrido (SEM) con una fuente de electrones para obtener imágenes de alta resolución de muestras sólidas. Pueden emplearse técnicas especiales de preparación de muestras, como pulido y grabado, para examinar la estructura interna de los aditivos de partículas en materiales compuestos. También se pueden realizar mediciones de estéreoimagen y rango de tamaño de partícula. La información elemental cualitativa se puede obtener mediante un detector de electrones retrodispersados [43].

1.1.5.5 Análisis por espectrofotometría

La espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es una técnica empleada para obtener la huella dactilar molecular de una muestra biológica que absorbe la onda infrarroja de acuerdo con los enlaces químicos y estructurales de las moléculas, proporcionando información de la estructura específica de biomoléculas como lípidos, proteínas, carbohidratos y ácidos nucleicos, a través de una serie de bandas identificables de grupos funcionales en la región electromagnética del infrarrojo medio. Algunos autores han reportado el uso de la espectroscopia FTIR para aplicaciones potenciales en sistemas biológicos, los cuales incluyen estudios

citológicos, histológicos y microbianos, acercándose al diagnóstico clínico en combinación con técnicas computacionales [44].

1.1.6 Diseño experimental estadístico

El diseño experimental es una estrategia experimental que permite planear el experimento de tal forma que se recaben datos adecuados y que puedan analizarse mediante herramientas estadísticas lo que permite identificar y cuantificar las causas de un efecto dentro de un experimento [45]. En un diseño experimental se manipulan deliberadamente una o más variables (variables independientes), vinculadas a las causas, para medir el efecto que tienen en otra variable de interés (variable dependiente). El diseño experimental prescribe una serie de pautas relativas como las variables a manipular, de qué manera, cuántas veces hay que repetir el experimento y en qué orden para poder establecer con un grado de confianza preestablecido la relación de causa-efecto.

1.1.6.1 Diseños Factoriales

Este tipo de diseño experimental es útil cuando se tiene que estudiar el efecto de dos o más factores en un experimento e incluye dos o más niveles de cada factor. Entre los diseños factoriales ampliamente utilizados se encuentran los diseños 2^k ya que proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse k factores. Este tipo de diseño es útil cuando se investigan muchos factores [45].

1.1.6.2 Diseño factorial 2^3

En este diseño se estudian tres factores cada uno con dos niveles. Una réplica completa de este diseño requiere 8 experimentos, los cuales se pueden representar geoméricamente en forma de un cubo, como se muestra en la Figura 1.6; donde las notaciones minúsculas representan las

combinaciones o experimentos y los signos + y -, indican los niveles altos y bajos respectivamente [45].

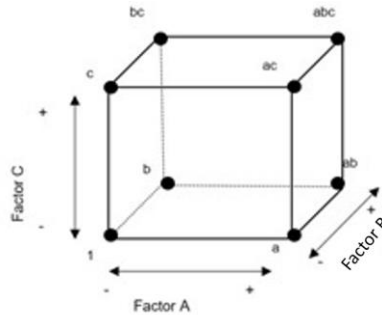


Figura 1.6 Representación geométrica del diseño factorial 2³.

1.2 HIPÓTESIS

La incorporación de nanocristales de celulosa a una matriz de PLA reforzada con microfibras de celulosa modificará sus propiedades fisicoquímicas, mecánicas y térmicas y por ende su rapidez de biodegradación en condiciones de compostaje.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

Estudiar la biodegradación en condiciones de compostaje de materiales compuestos multiescala a base de PLA, microfibras de celulosa y nanocristales de celulosa.

1.3.2 Objetivos específicos

- Obtención de materiales compuesto multiescala a base de Poli (ácido láctico), microfibras de celulosa y nanocristales de celulosa usando un diseño experimental factorial 2^3 con repeticiones en el punto central.
- Estudiar el efecto de la incorporación de microfibras de celulosa y nanocristales de celulosa sobre las propiedades fisicoquímicas y térmicas de los materiales compuestos multiescala: Morfología superficial; Temperatura de cristalización en frío; % de cristalinidad y Peso molecular de la matriz (PLA).
- Estudiar el efecto de la incorporación de microfibras de celulosa y nanocristales de celulosa sobre la biodegradación en condiciones de compostaje de un material compuesto multiescala: Morfología superficial; Peso molecular de la matriz (PLA); Pérdida de peso.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales y equipo

En este estudio se utilizaron los siguientes materiales.

- PLA Ingeo™ Biopolymer 3251D de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA) grado inyección, en forma de pellets con una temperatura de fusión de 188–210 °C y está diseñado para aplicaciones de moldeo por inyección, claras y opacas, que requieren alto brillo, resistencia a los rayos UV y rigidez.
- PLA Ingeo™ Biopolymer 2003D de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA) grado extrusión, en forma de pellets con una temperatura de fusión de 188–210 °C y está diseñado para aplicaciones por extrusión como son: servicio de comida, contenedores de leche, tazas de bebidas frías y recipiente de comida transparente.
- Celulosa obtenida de fibras de Henequén.
- Nanocelulosa. Cellulose Nanocrystals (CNC) – dry de The University of MAINE Process Development Center. 0.94% en peso de azufre en forma seca de CNC sódico.
- Anhídrido maléico en polvo 95% de Sigma-Aldrich.
- Peróxido de benzoilo grado de reactivo $\geq 98\%$ de Sigma-Aldrich.
- Silica.
- Composta madura proveniente de la planta de separación de residuos sólidos del municipio de Mérida (5kg)
- Residuos sólidos domésticos, hojarasca y otros.

Equipos utilizados:

- Compostera con capacidad de 140 L (Figura 2.1).



Figura 2.1 Compostera modelo IM4000.

- Balanza analítica.
- Potenciómetro.
- Termómetro.
- Bureta
- Estufa de Vacío marca JEIO TECH modelo OV-12.
- Plasticorder PLE 330.
- Extrusor de doble husillo marca Brabender.
- Cámara de mezclado de 3 zonas de calentamiento marca Brabender.
- Calorímetro diferencial de barrido (DSC 7), Perkin Elmer.
- Cromatógrafo por permeación de gel (1100 series), Agilent.
- Microscopio Electrónico de Barrido, marca Jeol, modelo JSM-6360 LV.
- Espectrofotómetro ThermoScientific modelo Nicolet 8700.
- Analizador Termogravimétrico (TGA 7), Perkin Elmer.

2.2 Diseño experimental factorial 2³

En la Tabla 2.1 se presentan los intervalos estudiados para cada variable y se incluye el nivel correspondiente a los puntos centrales. Estos intervalos fueron establecidos con base a ensayos preliminares y de acuerdo a la revisión de la literatura.

Tabla 2.1 Intervalos evaluados para cada variable.

Niveles de factor	Contenido de Celulosa (%)	Contenido de Maleico (%)	Contenido de Nanocristales de celulosa (%)
-1	0	0	0
0	10	1.25	2.5
1	20	2.5	5

La matriz del diseño obtenida de las combinaciones de los niveles de cada factor consta de 8 experimentos e incorporando los cinco puntos centrales se obtuvieron un total de 13 experimentos como se indican en la Tabla 2.2 y cuyas formulaciones se presentan en la Tabla 2.3.

Tabla 2.2 Matriz del diseño factorial 2^3 con 3 repeticiones en el centro.

Experimento	Factores		
	Celulosa	Maleico	Nanocristales de celulosa
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0
13	0	0	0

Tabla 2.3 Formulaciones obtenidas en base al diseño experimental factorial.

Experimento	MCE*	Contenido de Celulosa (%)	Contenido de Maleico (%)	Contenido de Nanocristales de celulosa (%)
1	MC1	0	0	0
2	MC2	20	0	0
3	MC3	0	2.5	0
4	MC4	20	2.5	0
5	MC5	0	0	5
6	MC6	20	0	5
7	MC7	0	2.5	5
8	MC8	20	2.5	5
9	MC9	10	1.25	2.5
10	MC10	10	1.25	2.5
11	MC11	10	1.25	2.5
12	MC12	10	1.25	2.5
13	MC13	10	1.25	2.5

MC*Denota Material Compuesto

Las variables de respuesta seleccionadas fueron:

- Temperatura de cristalización en frío y % de cristalinidad.
- Peso molecular de la matriz de PLA.

En el caso del estudio de biodegradación en condiciones de compostaje las variables de respuesta seleccionadas fueron:

- La masa residual de los materiales expuestos a compostaje.
- La Temperatura de cristalización en frío y % de cristalinidad.
- El cambio en el peso molecular de la matriz de PLA.

2.3 Obtención del PLA – g – MA

Para obtener el PLA – g – MA (PLA injertado con anhídrido maléico), el PLA 2003D fue secado a 50 °C con vacío por 24 horas; se prepararon lotes de 100 gr de PLA 2003D, 2 gr de anhídrido maléico y 0.08 gr de peróxido de benzoílo, el PLA 2003D se mezcló con el anhídrido

maléico y el peróxido de benzoílo en un recipiente. Posteriormente se procesó en un equipo de extrusión de doble husillo de marca brabender acoplado a un Plasticorder PLE 330. La velocidad de giro fue de 8 rpm y el perfil de temperaturas fue de: 160, 165, 165 y 165 °C para las tres zonas del barril y el cabezal respectivamente. El monofilamento continuo que salió en la descarga del extrusor fue seccionado en partículas comúnmente llamadas pellets, con la ayuda de un pelletizador. El PLA-g-MA ya pelletizado se almaceno en bolsas y se colocó en desecadores (T=25 °C y HR=25 %). Posteriormente se determinó el porcentaje de injerto de MA en el PLA mediante titulación.

2.4 Obtención de materiales compuestos

2.4.1 Preparación de Mezclas

Las microfibras de celulosa, nanocristales de celulosa y el PLA 3251D, fueron secados a 50 °C con vacío por 24 horas; la preparación de las mezclas se realizó en una mezcladora intensiva de marca brabender las condiciones de procesamiento fueron las siguientes: la temperatura fue de 170 °C en las tres zonas de calentamiento, con una velocidad de rotación de los álabes de 50 rpm, la metodología para la preparación de las mezclas fue la siguiente:

Para la mezcla PLA, el PLA 3251D se vertió en la cámara de mezclado y se dejó mezclando durante 20 minutos, la mezcla se almaceno en bolsas y se colocó en un desecador. Para la preparación de las mezclas PLA/MFC y PLA/NCC se vertió primero el PLA 3251D en la cámara de mezclado y se esperó a que fundiera 5 minutos; pasado el tiempo se agregó la MFC o NCC y se dejó mezclando durante 15 minutos, la mezcla se almaceno en bolsas y se colocó en un desecador (T=25 °C y HR=25 %).

Para la preparación de la mezcla PLA/MFC/NCC se vertió el PLA 3251D en la cámara de mezclado y se esperó a que fundiera 5 minutos; seguido se agregó la NCC y se dejó mezclando durante 5 minutos; pasado el tiempo se agregó la MFC y se dejó mezclando durante 10 minutos, la mezcla se almaceno en bolsas y se colocó en un desecador (T=25 °C y HR=25 %).

Para la preparación de las mezclas PLA/PLA-g-MA/MFC y PLA/PLA-g-MA/NCC; se vertió el PLA 3251D y el PLA-g-MA en la cámara de mezclado y se esperó a que fundieran 5 minutos; pasado este tiempo se agregó los NCC o MFC y se dejó mezclando durante 15 minutos. La mezcla se colocó en bolsas y en un desecador (T=25 °C y HR=25 %).

Para la preparación de las mezclas PLA/PLA-g-MA/MFC/NCC; se vertió el PLA 3251D y el PLA-g-MA en la cámara de mezclado y se esperó a que fundieran 5 minutos; entonces se agregó la NCC y se dejó mezclando durante 5 minutos más; pasado el tiempo se agregó la MFC y se dejó mezclando durante 10 minutos. La mezcla se colocó en bolsas y en un desecador (T=25 °C y HR=25 %).

2.4.2 Obtención de placas

Se prepararon placas a partir de los materiales compuestos multiescala (MCM), preparados en el apartado anterior. Para la preparación de las placas, primero a los MCM se les redujo el tamaño de partícula ya que el MCM obtenido de la cámara de mezclado no se pudo prensar, por lo que primero el MCM se congeló con nitrógeno líquido seguido se molió, posteriormente se secaron a 50 °C con vacío durante 24 horas, después se colocaron en bolsas y en un desecador (T=25 °C y HR=25 %).

La metodología que se utilizó para la preparación de las placas fue la siguiente:

- Temperatura de la prensa 170 °C.
- Se prensó a 2000 lb (2 minutos), se quitó la presión (30 segundos),
- se prensó a 3500 lb (2 minutos), se quitó la presión (30 segundos),
- se prensó a 5500 lb (1 minutos), se quitó la presión (30 segundos),
- se prensó a 5500 lb (5 minutos), se le quitó la temperatura y se dejó enfriar (agua) durante 9 minutos con la presión.

Las placas preparadas se almacenaron en bolsas y se colocaron en desecadores ($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{HR}=25\text{ }\%$).

2.4.3 Obtención de probetas y acondicionamiento

De los laminados multiescala obtenidos se prepararon probetas de un tamaño de $18 \times 5 \times 1$ mm, que fueron sometidas al estudio de compostaje siguiendo la norma ASTM D 6002, con la práctica D5338-98. Las probetas se colocaron en bolsitas de tela de aluminio identificadas y se sometieron a compostaje durante 6 meses. Los muestreos se realizaron cada 30 días.

2.5 Métodos de caracterización de la composta

Para el estudio de composteo, la composta se caracterizó por triplicado para determinar si era óptima para utilizarla en el estudio.

2.5.1 Determinación de pH (NMX-AA-25-1984)

Para la determinación del pH se colocaron 10 gr de muestra (composta) en un vaso de precipitado y se le adiciono 90 mL de agua destilada. La mezcla composta/agua se agitó durante 15 minutos en una placa de agitación, después se dejó reposar durante 30 minutos. El sobrenadante se separó y se vertió en una probeta para la medición del pH.

2.5.2 Sólidos totales

La determinación de sólidos totales se realizó por triplicado. Se colocaron 3 crisoles en una estufa de convección a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta que alcanzo el peso constante de cada crisol. Una vez alcanzado el peso constante de los crisoles, se adicionó 3 gr de composta en cada uno de ellos, los

crisoles conteniendo las muestras se mantuvieron en la estufa registrando la masa cada hora hasta alcanzar el peso constante de cada muestra.

El contenido de sólidos totales expresado en porcentaje se determinó de acuerdo a la ecuación I.

$$ST (\%) = \frac{b-c}{a-c} * 100 \dots\dots\dots (I)$$

Dónde:

a, es la masa en gramos de la composta tal como se recibió más la masa del crisol a peso constante

b, es la masa en gramos de la composta seca a 105°C más la masa del crisol a peso constante

c, es la masa constante en gramos del crisol

2.5.3 Sólidos volátiles

Una vez determinado el contenido de sólidos totales (paso anterior), los crisoles conteniendo la muestra se colocaron en una mufla modelo Furnace, a 550 °C durante 2 horas, para cuantificar el contenido de sólidos volátiles de acuerdo con la ecuación (II):

$$SV (\%) = \frac{a-b}{m} * 100 \dots\dots\dots (II)$$

Donde:

a, es la masa en gramos, del residuo más el recipiente, antes de la calcinación

b, es la masa en gramos, del residuo más el recipiente, después de la calcinación

m, es la masa en gramos de la muestra composta

Con los resultados obtenidos, se determinó el contenido de carbón orgánico, de acuerdo con la siguiente ecuación (III):

$$\text{Carbón orgánico (\%)} = \frac{\text{Materia orgánica (\%)}}{1.8} \dots\dots\dots \text{(III)}$$

Donde:

Materia orgánica, es el valor de sólidos volátiles (paso anterior).

2.5.4 Determinación de nitrógeno

La determinación del contenido de nitrógeno se llevó a cabo en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Yucatán.

- Se pesó 0.50 gr de la composta en un matraz de digestión Digesdhal.
- Se Colocaron 15 ml de H₂O₂ al 30 % o 10 ml al 50 % en el embudo del digestor.
- Se Llevó el Digesdhal a la temperatura de 440 °C.
- Cuando alcanzo la temperatura, se le agregó al matraz con la muestra 4 ml de H₂SO₄ concentrado.
- Se llevó a ebullición por 4 minutos. Después se agregó por goteo lento el H₂O₂.
- Después se caliento por 1 minuto adicional para eliminar el exceso de H₂O₂.
- Se dejó enfriar el matraz, se diluyo el digerido a 100ml aforando con agua des ionizada.
- Se ajustó el pH del digerido a 2.5 usando NaOH.
- Se agregaron alícuotas en los cilindros del espectrofotómetro.

Cálculos.

$$ppm\ TKN = \frac{(75)A}{B \times C}$$

Donde:

A = mg/L lectura de la muestra.

B = peso en gramos de la muestra que se tomaron para la digestión.

C = volumen de la alícuota (ml) que se usó para el análisis.

2.6 Estudio de composteo

La composta madura se mezcló con residuos sólidos orgánicos domésticos y hojas secas, la mezcla se preparó manteniendo la siguiente proporción en volumen: 25 % de composta madura, 50 % de residuos orgánicos y 25 % de hojas secas. Se utilizó una compostera modelo IM4000 con capacidad de 140 L, la compostera consiste en dos compartimentos y ambos compartimientos fueron utilizados ocupando $\frac{3}{4}$ partes del volumen. El proceso de composteo se inició en abril del 2018 finalizando en octubre del 2018 con una duración de 180 días, los muestreos se realizaron cada 30 días (Figura 2.2). El sistema se humedeció y ventiló diariamente durante el primer mes y posteriormente cada tercer día. Se monitoreó la temperatura del sistema en tres zonas (en los extremos y en el centro de la composta). Para la determinación del pH, se retiró muestras (composta) en los extremos y en el centro después de ventilar la composta. Los muestreos se realizaron cada 30 días.



Figura 2.2 Proceso de composteo.

Para comprobar la actividad microbiana se colocó almidón de maíz como control positivo, el cual se retiró cada dos semanas de la composta. Como control negativo se colocó una película de polietileno. Las probetas correspondientes se retiraron cada mes de la composta, las muestras se secaron durante 24 horas en una estufa a 50 °C con vacío y posteriormente se realizaron las caracterizaciones correspondientes (SEM, DSC, TGA, FTIR, GPC y pérdida de masa).

2.7 Métodos de caracterización para los materiales compuestos

2.7.1 Análisis por termogravimetría

Los MCM fueron analizados en un Analizador Termogravimétrico (TGA 7), las condiciones fueron las siguientes: Intervalo de temperatura de 40 – 600 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min con flujo de nitrógeno.

2.7.2 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

Los MCM se analizaron en un calorímetro diferencial de barrido (DSC 7). Se realizaron 2 corridas de calentamiento, éstas se llevaron a cabo de la siguiente manera:

- Se calentó en un intervalo de 45 – 200 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.
- Se mantuvo a 200 °C durante 5 min.
- Se enfrió en un intervalo de 200 – 45 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.
- Se calentó en un intervalo de 45 – 200 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

2.7.3 Análisis por espectrofotometría

Los MCM fueron analizados en un Espectrómetro ThermoScientific modelo Nicolet 8700. Se realizaron 100 barridos usando una resolución de 4 cm⁻¹.

2.7.4 Microscopía electrónica de barrido

Las superficies morfológicas de los MCM se observaron en un microscopio electrónico de barrido JEOL SEM Modelo LV 5400 operado a 20 keV, las muestras fueron cubiertas previamente con oro.

2.7.5 Determinación del peso molecular de los materiales compuestos multiescala

Los pesos moleculares de los MCM se determinó en un Cromatógrafo por permeación de gel (1100 series), Agilent. Se disolvió 5 mg del MCM en 5 ml de cloroformo grado HPLC.

2.7.6 Pérdida de peso de los materiales compuestos multiescala

El procedimiento para la obtención de los pesos de los MCM fue el siguiente: se utilizó la estufa de vacío marca JEIO TECH modelo OV-12 y una balanza analítica, las probetas se secaron a 50 °C en una estufa con vacío durante 24 horas y se pesaron. Después del proceso de composteo las probetas se limpiaron con agua destilada, se secaron a 50 °C en una estufa con vacío durante 24 horas y se pesaron.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización de la composta

Los resultados de las determinaciones de la composta realizadas se presentan en la Tabla 3.1, en la norma ASTM D5338-15, para el pH pide valores entre 7 y 8.2, y para C/N entre 10 y 40. Con los resultados obtenidos la relación C/N y el pH, la composta cumple con lo especificado, por lo que la composta es apta para ser utilizada en la prueba de biodegradación.

Tabla 3.1 Resultados de las caracterizaciones realizadas en la muestras de composta.

	pH	Sólidos Totales (%)	Sólidos Volátiles (%)	Materia orgánica (%)	Nitrógeno (%)	C/N
Composta	7.3	48.2 ± 1.3	16.2 ± 0.3	46.5±0.1	1.2±0.01	37.8

3.2 Pérdida de peso de los materiales compuestos multiescala

En la Figura 3.1, se presentan las curvas de pérdida de peso de los MCM para diferentes tiempos de composteo, donde se observó que con el aumento en el tiempo de composteo la pérdida de peso aumentó, aunque fue diferente entre los MCM. Como se observó, durante los primeros 30 días de composteo la pérdida de peso de los MCM muestran un comportamiento similar. Y es hasta los 90 días de composteo donde se comenzó a observar una diferencia en la pérdida de peso de los MCM. Es interesante notar que la adición de las MFC, resulta en una pérdida de peso mayor comparado a la matriz PLA, mientras que con NCC reduce la pérdida de peso del MCM.

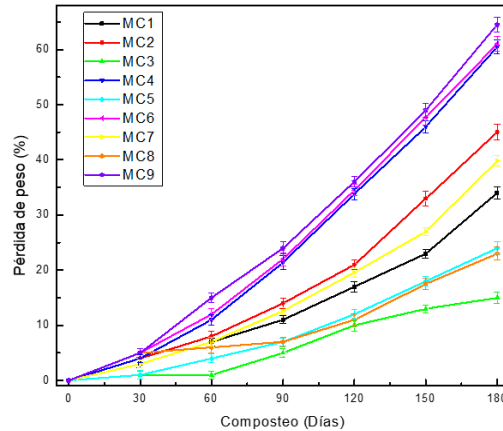


Figura 3.1 Gráfica de pérdida del peso de los MCM en diferentes tiempos de composteo.

MC1 presentó una pérdida de peso del 34 % a los 180 días de composteo, esto debido a su alto carácter hidrofóbico y a que el composteo se dio a una baja temperatura, ya que el PLA requiere una temperatura cercana a los 60 °C para una degradación óptima, mientras que con la incorporación de MFC (MC2) la pérdida de peso fue mayor que MC1, debido a que el MFC es hidrofílico lo que contribuye a una mejor hidrólisis y facilita el ataque de microorganismos sobre el PLA [46, 47], a diferencia que con los NCC (MC5) que presentó una pérdida de peso menor a MC1, debido a que los NCC presentan propiedades de barrera que pueden estar teniendo un efecto negativo sobre la difusión del agua a través de la matriz polimérica lo que afecta la velocidad de degradación [17], esto puede atribuirse también a que el contenido de MFC es mayor con respecto a NCC. Como se pudo observar con la incorporación de ambos rellenos, MFC y NCC (MC6) la pérdida de peso fue prácticamente el doble de MC1 a los 180 días de composteo, esta disposición sugiere que existe un efecto sinérgico entre MFC y NCC, lo que está promoviendo una mayor degradación del MC.

Con la incorporación de MA (MC3) presentó una pérdida de peso mucho menor a MC1, sin embargo en MC4 este presentó un comportamiento similar a MC6 lo que puede sugerir que el MA está ayudando a que el carácter hidrofílico del MFC aumente la hidrólisis en el PLA. Cabe mencionar que MC9 fue el que presentó una mayor pérdida de peso, lo que sugiere que el MA puede estar ayudando al efecto sinérgico entre MFC y NCC, promoviendo una mayor degradación en este, sin embargo MC8 presentó un comportamiento completamente opuesto ya que tuvo una pérdida de peso menor a MC1, esto puede deberse a que haya tenido una baja velocidad de

hidrólisis y un bajo nivel de ataque de los microorganismos degradantes. Los cambios insignificantes de pérdida de peso indicaron la baja tasa de degradación del PLA en el suelo, lo que está de acuerdo con el rendimiento hidrofóbico del PLA. Este fenómeno también podría atribuirse a la baja velocidad de hidrólisis, a baja temperatura y la no amplia distribución de microorganismos degradantes del PLA en el entorno natural del suelo [48].

3.3 Análisis del peso molecular (Mn) de los materiales compuestos multiescala durante el composteo

En la Tabla 3.2, se presentan los pesos moleculares del PLA 3251D, PLA 2003D y el PLA-g-MA en donde se puede observar una disminución en el peso molecular del PLA 2003D después de ser injertado con el MA, debido a la escisión de las cadenas [49].

Tabla 3.2 Peso molecular.

	Mn
PLA 3251D	4.23E+04
PLA 2003D	7.94E+04
PLA-g-MA	3.89E+04

En la Figura 3.2 se muestran las curvas de la pérdida del peso molecular promedio (Mn) de los MCM. Se observó que durante los primeros 30 días de composteo la pérdida de peso molecular (Mn) es similar para los MCM, se puede observar que hay unos MCM que están por debajo del MC1, esto puede deberse que algunos MCM que contienen MFC empiezan la degradación más rápidamente con respecto a los otros MCM, a partir de ese momento los MCM presentaron diferencias en su pérdida de peso molecular (Mn). Hasta los 90 días es cuando se observó un aumento considerable en la pérdida de peso molecular (Mn), además estas tendencias son similares a las descritas en la prueba de pérdida de peso. Se pudo observar que en los 180 días de composteo el MC1 presentó una pérdida del 48 %.

Con la incorporación del MFC (MC2) se tuvo un aumento ya que presentó una pérdida del 55 %, con los NCC (MC5) fue menor la pérdida del 46 %, así mismo se observó que con ambos rellenos MFC y NCC (MC6) este presentó una mayor pérdida que MC1, ya que fue del 67 %. Con la incorporación del MA (MC3), tuvo una disminución ya que la pérdida fue del 38 %, sin embargo en MC4 este presentó una pérdida del 66 % presentando un comportamiento similar al MC6, en MC7 presentó un aumento respecto a MC3 ya que presentó una pérdida del 51 %. Se observó que en MC9 este presentó una mayor pérdida que fue del 72%, sin embargo en MC8 presentó un comportamiento diferente ya que tuvo una pérdida del 45 %. Se observó que la presencia de MFC presentó una mayor biodegradación, mientras que con los NCC esta disminuyó.

La influencia de las nanopartículas sobre el proceso de degradación depende fuertemente de su hidrofiliidad y su dispersión, lo que puede acelerar o retardar la biodegradabilidad. Esta pérdida en el peso molecular se debe al efecto combinado de la biodegradación de los refuerzos y la hidrólisis, que se produce por la escisión del enlace químico en la cadena principal por la reacción con el agua, iniciada por la protonación, seguido por la adición de agua y la escisión del enlace éster [50].

La degradación usualmente inicia con la hidrólisis de las cadenas del PLA inducido por la difusión de agua dentro de los materiales. La reducción del peso molecular de PLA causada por las escisiones aleatorias no enzimáticas de los grupos éster conduce a la formación de oligómeros y ácido láctico. Cuando el peso molecular alcanza cerca $10,000-20,000 \text{ g mol}^{-1}$, los microorganismos como el fungí y bacterias pueden metabolizar las macromoléculas convirtiéndolos a dióxido de carbono, agua y humus, este paso ocurre en la superficie del material [17].

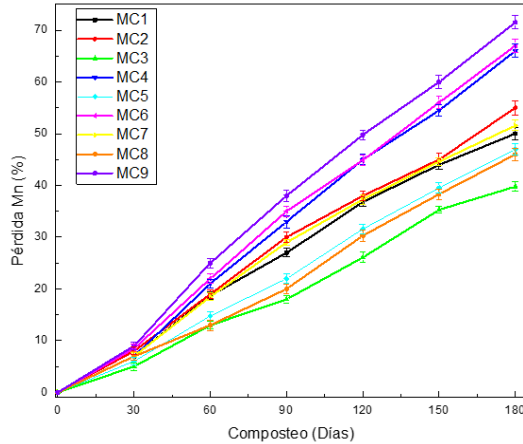


Figura 3.2 Gráfica de pérdida de peso molecular de los MCM en diferentes tiempos de composteo.

3.4 Análisis por termogravimetría

En la Figura 3.3 se muestran los termogramas correspondientes al TGA y DTGA de los MCM: a) MC1, b) MC2 c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h)MC8 y i) MC9. Se observó que los MCM no presentaron una disminución en su temperatura de mayor pérdida de masa hasta los 60 días de composteo y con el aumento en el tiempo de composteo esta disminución aumentó.

El material compuesto MC1 como se puede apreciar en la Figura 3.3 a, empezó a mostrar una disminución mayor en la temperatura de mayor pérdida de masa a partir de los 120 días y en los 180 días de composteo presentó una temperatura de mayor pérdida de masa de 304 °C. En el caso del material compuesto MC2 como se puede observar en la Figura 3.3, b la temperatura de mayor pérdida de masa 287 °C tuvo una disminución en comparación con el MC1, esto puede deberse a que el MFC tiene una menor estabilidad térmica que el PLA, y en los 180 días de composteo presentó una temperatura de mayor pérdida de masa de 297 °C, esto puede deberse a que el MFC se degrada más rápido por lo que su porcentaje en el MCM disminuyó.

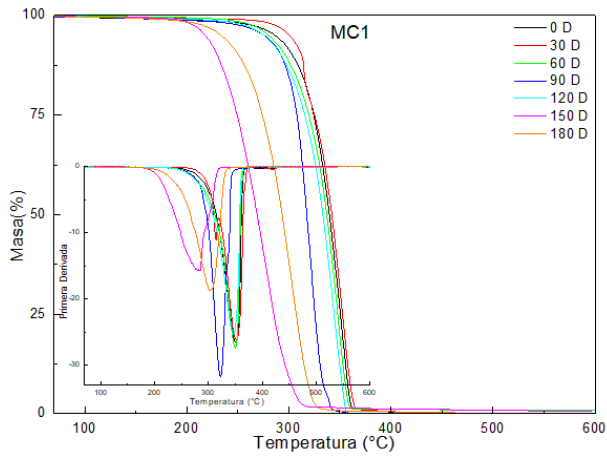
El material compuesto MC5 como se puede apreciar en la Figura 3.3 e, presentó un comportamiento similar a MC1, esto debido a que los NCC ayudaron a la estabilidad térmica del PLA y a los 180 días de composteo presentó una temperatura de mayor pérdida de masa de 293 °C. En cambio el material compuesto MC6 como se puede observar en la Figura 3.3 f, presentó

una disminución significativa en su temperatura de mayor pérdida de masa a los 180 días de composteo 284 °C en comparación con el MC1, esto debido al efecto combinado de MFC y NCC, que esta última sugiere una mejora en la biodegradación del MCM. Este comportamiento se confirma ya que los MCM que contienen MFC con un porcentaje mayor (MC2) presentan un rendimiento térmico mucho menor en comparación con los que contienen NCC (MC5) que presentan un rendimiento térmico ligeramente menor comparado con MC1 [51].

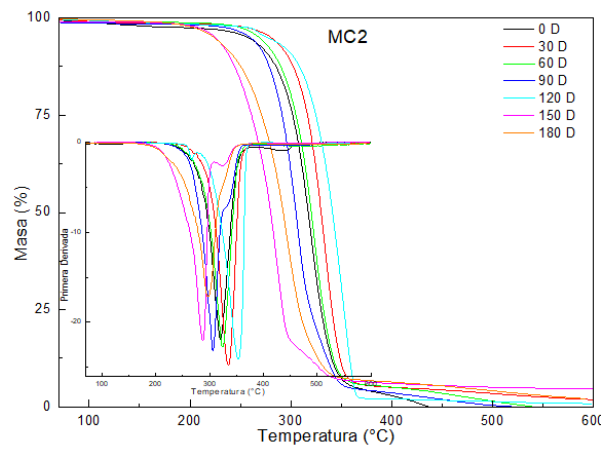
El material compuesto MC3 como se puede apreciar en la Figura 3.3 c, se observó que presentó el mismo comportamiento que MC1, presentó una temperatura de mayor pérdida de masa en los 180 días de composteo de 286 °C. En el caso del material compuesto MC4 como se puede observar en la Figura 3.3 d, si presentó una disminución en su temperatura de mayor pérdida de masa respecto a MC3 esto debido a la incorporación de la MFC, y en los 180 días de composteo la temperatura de mayor pérdida de masa fue de 310 °C, un comportamiento parecido a MC2.

El material compuesto MC7 como se puede apreciar en la Figura 3.3 g, presentó un comportamiento en la temperatura de mayor pérdida de masa parecido a MC5 durante el tiempo de composteo y a los 180 días de composteo presentó una temperatura de mayor pérdida de masa de 294 °C. En el caso de los materiales compuestos MC8 y MC9 como se puede observar en la Figura 3.3 h y 3.3 i respectivamente, presentaron una menor temperatura de mayor pérdida de masa a los 180 días de composteo de 316 °C para MC8 y 309 °C para MC9 en comparación a MC6, cabe mencionar que MC8 fue el que tuvo una menor temperatura de mayor pérdida de masa esto debido a que contenía un porcentaje mayor de MFC en el MCM [50].

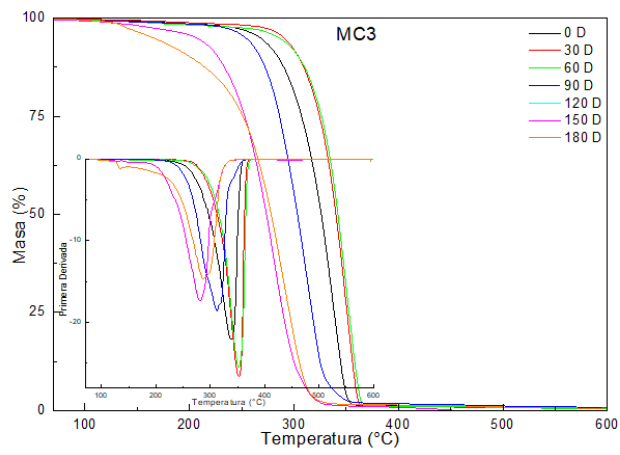
Como se pudo observar en los termogramas correspondientes TGA y DTGA de los MCM, hubo una disminución en la temperatura donde se presenta la mayor pérdida de masa del MC1 con la incorporación de MFC y NCC, esto se debe a que el rendimiento térmico de los refuerzos es mucho menor al de la matriz de PLA en este caso. Es evidente que el aumento en el contenido del refuerzo permite la disminución de la estabilidad térmica del material compuesto debido a la menor temperatura de degradación del refuerzo [18].



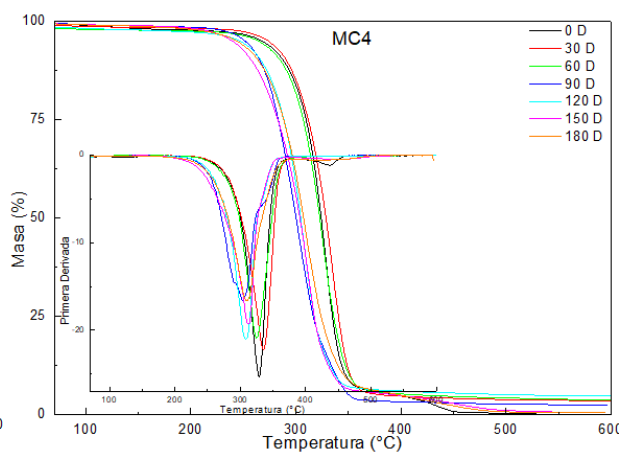
(a)



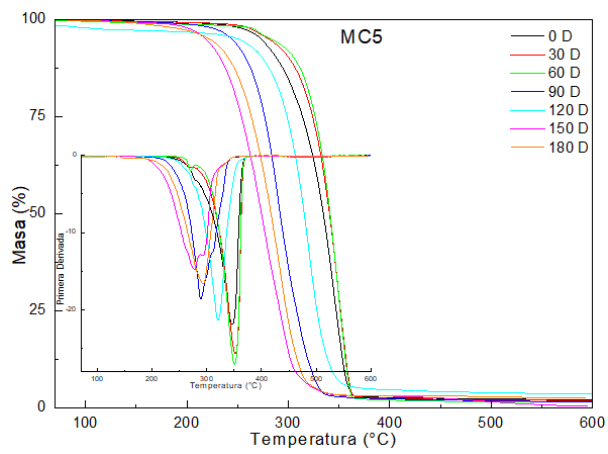
(b)



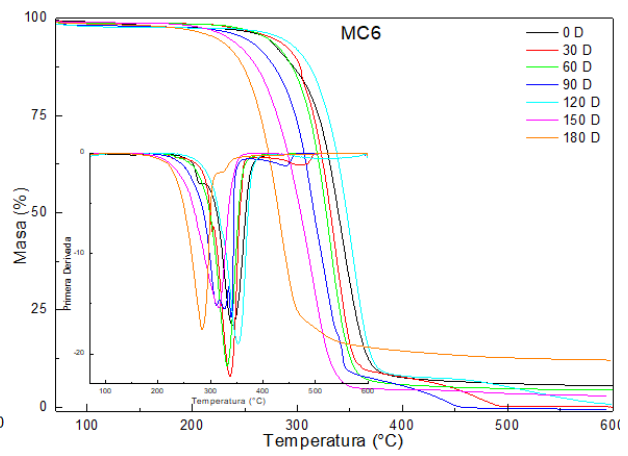
(c)



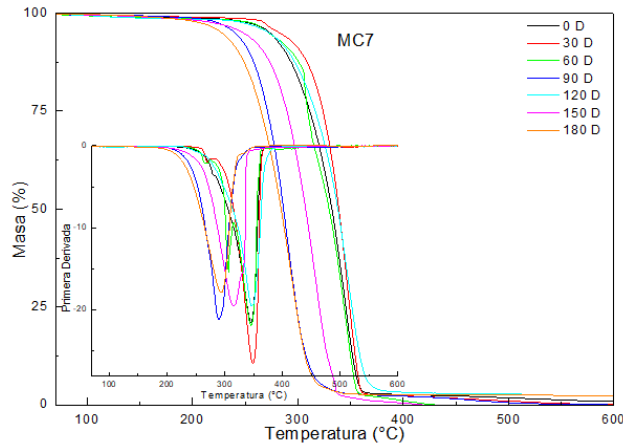
(d)



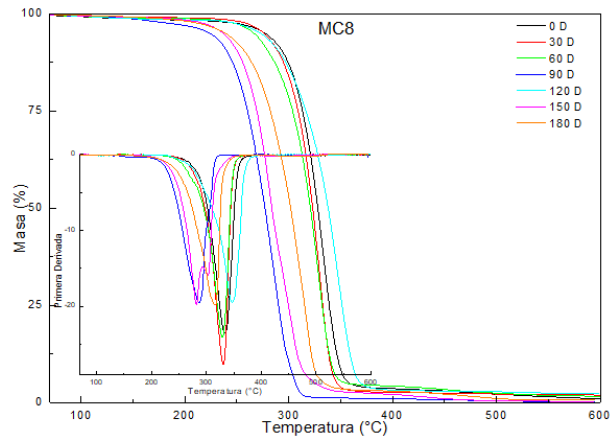
(e)



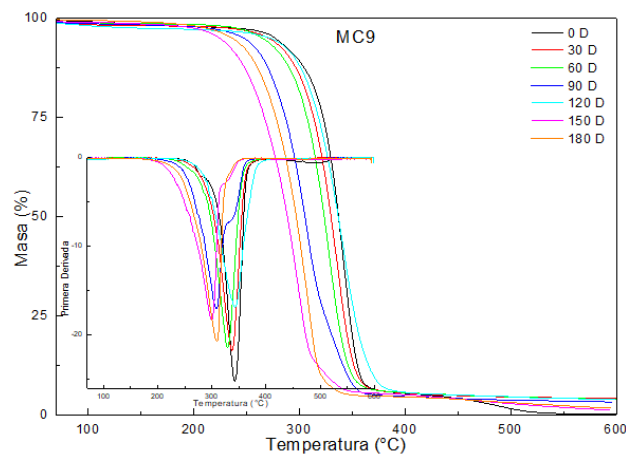
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 3.3 Curvas TGA y DTGA de los MCM: a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h) MC8 y i) MC9 en diferentes tiempos de composteo.

La temperatura de mayor pérdida de masa de los MCM disminuyó con el tiempo de composteo tabla 3.3, se observó que para los MCM en los 120 días de composteo hubo un aumento en la temperatura de mayor pérdida de masa esto puede deberse a una variación en la temperatura de la compostera lo que pudo afectar el grado de degradación de los MCM.

Se observó que los MCM que contienen MA, MFC y NCC con 30 días de composteo presentaron un aumento en la temperatura de mayor pérdida de masa y luego con 60 días de composteo una disminución en la temperatura, esto se puede a deber a que en los 30 días el MFC

y NCC sufren una mayor degradación por su carácter hidrofílico, sin embargo a los 60 días el PLA presentó un incremento en su degradación esto puede deberse a que las fibras celulósicas promueven la hidrólisis del PLA, y la hidrólisis descompone las cadenas macromoleculares largas, y los oligómeros de bajo peso molecular formados por la degradación pueden estar disponibles para el ataque de los microorganismos en los materiales aumentando la degradación [16], y también a que durante el proceso de injerto del MA al PLA las cadenas principales se rompieron facilitando la degradación del PLA, Daorat et al, [49] reportaron que el PLA-g-MA exhibió más hidrofiliidad en comparación con el PLA puro, además de que los pesos moleculares disminuyeron, probablemente debido a la reacción de escisión de la cadena.

Tabla 3.3 Temperatura de mayor pérdida de masa de los MCM en diferentes tiempos de composteo.

Días de composteo	MCM		
	Temperatura de mayor pérdida de masa (°C)		
	MC1	MC2	MC3
0	351	320	338
30	352	335	352
60	350	324	353
90	323	306	322
120	346	353	341
150	281	287	281
180	304	297	286
	MC4	MC5	MC6
0	329	347	343
30	336	352	337
60	324	350	332
90	304	289	311
120	309	320	352
150	312	278	316
180	310	293	284
	MC7	MC8	MC9
0	346	333	343
30	349	330	337

60	345	329	328
90	289	287	308
120	347	347	342
150	315	282	299
180	294	316	309

Como se pudo observar en la Tabla 3.4, no se presentaron cambios en el % de masa residual en intervalos hasta 150 °C, solamente en MC2 se observó un % de masa residual ligeramente menor en comparación a los demás. La incorporación de MFC y NCC en el PLA presentó un cambio en los MCM en intervalos de temperaturas mayores 450 – 600 °C, ya que presentaron un % de masa residual mayor en comparación al PLA. Cabe mencionar que se observó que los MCM con MFC presentan un % de masa residual mayor en comparación a los MCM con NCC a intervalos de temperaturas mayores. Sin embargo cuando el MCM incorporó MFC y NCC el % de masa residual a intervalos de temperaturas 450 – 600 °C es mayor a los demás MCM, esto indica que el enlace intermolecular de H entre los grupos OH de la MFC y los grupos >C=O de la matriz del PLA.

La MFC actúa como una barrera térmica sobre la matriz, el cual mejora la estabilidad térmica de los biocompuestos de PLA así como ayudar en la formación de carbón después de la descomposición térmica [52]. En MC8 y MC9 se presentaron cambios significativos en el MCM que incorpora el menor porcentaje de MA, ya que presentó un mayor % de masa residual a intervalos de temperaturas 450 – 600 °C, esto puede deberse a que por el menor porcentaje de MA las escisiones de la cadena del PLA es menor comparado al otro MCM [49]. Se observó que los MCM con 150 días de composteo presentaron un % de masa residual mucho menor en el intervalo de temperatura de 150 – 300 °C, esto puede deberse a que con el aumento en el tiempo de composteo ya se degradó el MFC y NCC, y el PLA sufrió una mayor degradación debido a la hidrólisis.

Tabla 3.4 % de masa residual de los MCM en diferentes tiempos de composteo.

MCM	Días de composteo	% Masa Residual			
		40-150°C	150-300°C	300-450°C	450-600°C
MC1	0	99.2	91.3	0	0
	30	99.5	94.8	0	0
	60	99.5	88.4	1	0
	90	99.2	84.6	0	0
	120	99.4	86.3	0	0
	150	99.5	8.8	1	0.5
	180	99.4	37.7	0.3	0
MC2	0	97.7	75.9	0	0
	30	98.6	88.6	4.3	1.8
	60	98.9	79.8	3.4	0
	90	98.5	60	1.9	0
	120	98.8	90.7	1.6	0.8
	150	98.8	16.8	5.4	4.6
	180	99.1	36.3	5.4	2.1
MC3	0	99.2	80.9	1	0.5
	30	99.4	91.7	0.8	0.6
	60	99.4	91.6	0.8	0
	90	99	54.8	1.4	0.8
	120	98.2	80.6	3.7	3.5
	150	98.1	12	0.1	0
	180	96.6	18.1	1.2	0
MC4	0	98.3	83.2	0.9	0
	30	98.3	84.7	4.1	3.5
	60	97.6	81.6	4.6	3.8
	90	98.7	49.4	3	2.4
	120	97.6	58.7	5.5	4.7
	150	98.7	54.7	2.8	0.6
	180	98.6	60.9	2.3	0.6
MC5	0	99.4	88.4	2.4	2
	30	99.4	90	2.1	1.8
	60	99.4	91.7	2.1	1.3
	90	99.3	36	2	1.5

	120	97.1	73.4	4.1	3.5
	150	99.2	13.7	2.4	0.4
	180	99	22.2	3.0	2.5
MC6	0	98.2	85.9	6.6	5.5
	30	98.7	88.7	4.7	0.1
	60	98.7	84.3	5.1	4.3
	90	97.9	72.3	0.5	0
	120	97.6	91.7	7.2	0.6
	150	98.8	53.4	4.1	2.9
	180	98.2	24.6	13.4	12.1
MC7	0	99.2	83.4	2.2	0.8
	30	99.2	91	1.6	0.1
	60	98.9	87.5	0	0
	90	99.3	21.4	1.4	0.1
	120	98.7	85.7	2.9	2.2
	150	99	60.8	0	0
	180	99.2	22.0	2.6	2.4
MC8	0	99.1	86.7	2.3	0.9
	30	99.1	83.1	2.3	1.8
	60	98.9	77.6	3.3	1.5
	90	98.6	10.4	0.7	0.1
	120	98.5	26.8	4.2	3.2
	150	99.1	23.6	0.9	0.2
	180	99.1	51.4	2.1	0.7
MC9	0	98.1	88.9	4.1	0.2
	30	98.1	85.5	4.8	4
	60	98.6	81.1	5	4
	90	98.3	57.7	4.1	3.2
	120	97.5	88.1	5	3.9
	150	98.6	29.7	4	1.2
	180	99.1	43.4	3.9	1.7

3.5 Análisis por espectrofotometría

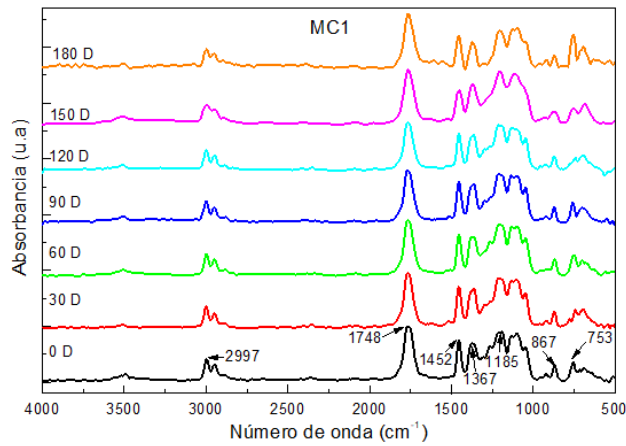
En la Figura 3.4 a, se muestran los picos característicos del MC1. La banda de absorción en 2997 cm^{-1} asignado al estiramiento C-H de los grupos metilo del PLA, el pico a 1748 cm^{-1} correspondiente al estiramiento -C=O de los grupos carbonilos del PLA. Los picos $1452 - 1367\text{ cm}^{-1}$ se atribuyeron a las bandas de deformación C-H y absorción C-O-H, el pico de absorción 867 cm^{-1} estos picos son asociados con la vibración del estiramiento asimétrico del anillo =C-O-C= del compuesto anhídrido de cinco miembros cíclico saturado. La banda a 753 cm^{-1} asignada como vibraciones de flexión C-H del anillo de anhídrido involucrado en la reacción de injerto [53].

En la Figura 3.4 b, se presentan los picos característicos del MC2. El estiramiento del -OH de los enlaces de hidrogeno intramoleculares a $3700 - 3000\text{ cm}^{-1}$, a 2900 cm^{-1} el estiramiento del C-H, la banda de absorción a 1595 cm^{-1} asociado con la vibración de estiramiento del aromático C-O, la flexión C-H a 1370 cm^{-1} y el estiramiento C-O a 1058 cm^{-1} [54].

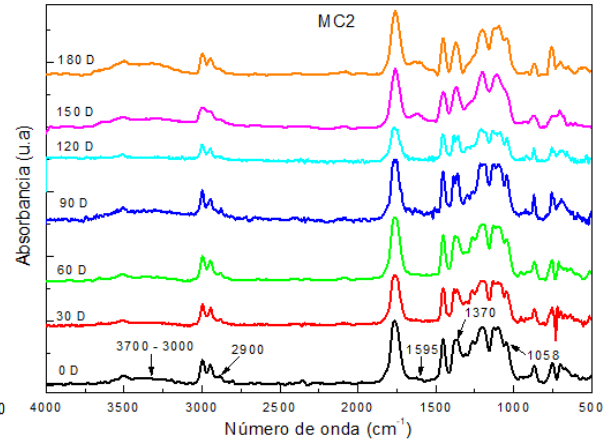
En la Figura 3.4 c, se presentan los picos característicos del MC3, el pico 3592 cm^{-1} se puede asignar a la vibración del estiramiento simétrico del OH del agua parcialmente unida por hidrógeno con el grupo carbonilo hidrófilo de MA, los picos $3125 - 3057\text{ cm}^{-1}$ a la vibración de estiramiento del =C-H de la banda de los anhídridos. La banda de absorción 2888 cm^{-1} asignado al estiramiento C-H de los grupos metilo del PLA, el pico a 1754 cm^{-1} correspondiente al estiramiento -C=O de los grupos carbonilos del PLA. Los picos $1434 - 1261\text{ cm}^{-1}$ se atribuyeron a las bandas de deformación C-H y absorción C-O-H, el pico a 1055 cm^{-1} indica el estiramiento -C-O- del grupo anhídrido MA, el pico de absorción a 832 cm^{-1} este pico es asociado con la vibración del estiramiento asimétrico del anillo =C-O-C= del compuesto anhídrido de cinco miembros cíclico saturado, la banda a 689 cm^{-1} asignada como vibraciones de flexión C-H del anillo de anhídrido involucrado en la reacción de injerto [53].

En la Figura 3.4 f, se presentan los picos característicos del MC6, se puede ver el espectro correspondiente a OD es muy similar a los de MC2 y MC5. Esto es de esperar ya que ambos tipos de fibras MFC y NCC, se encuentran en MC6. Sin embargo la intensidad de las bandas a 3500 , 3300 , 1620 y 1540 cm^{-1} son mucho más altas, lo que indica que hay un mayor grado de biodegradación en MC6 en comparación con MC2 y MC5 que contienen solo MFC o CNC,

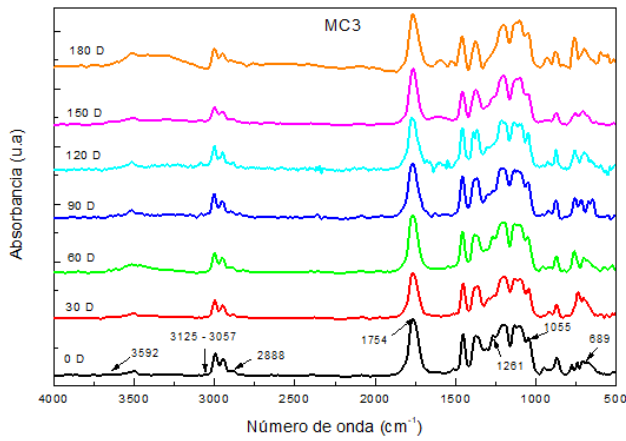
respectivamente [55,56]. Esto sugiere que puede haber alguna sinergia entre las fibras celulósicas durante el proceso de biodegradación.



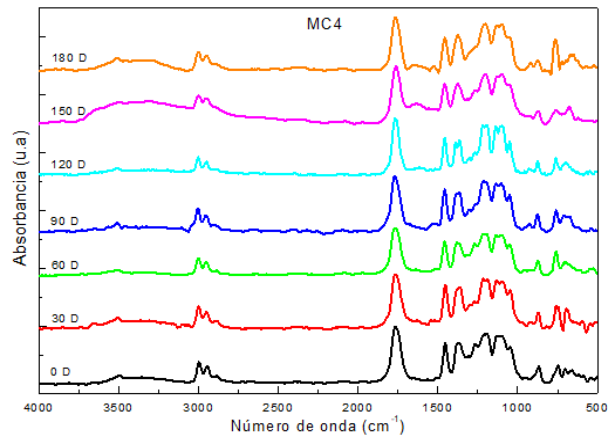
(a)



(b)



(c)



(d)

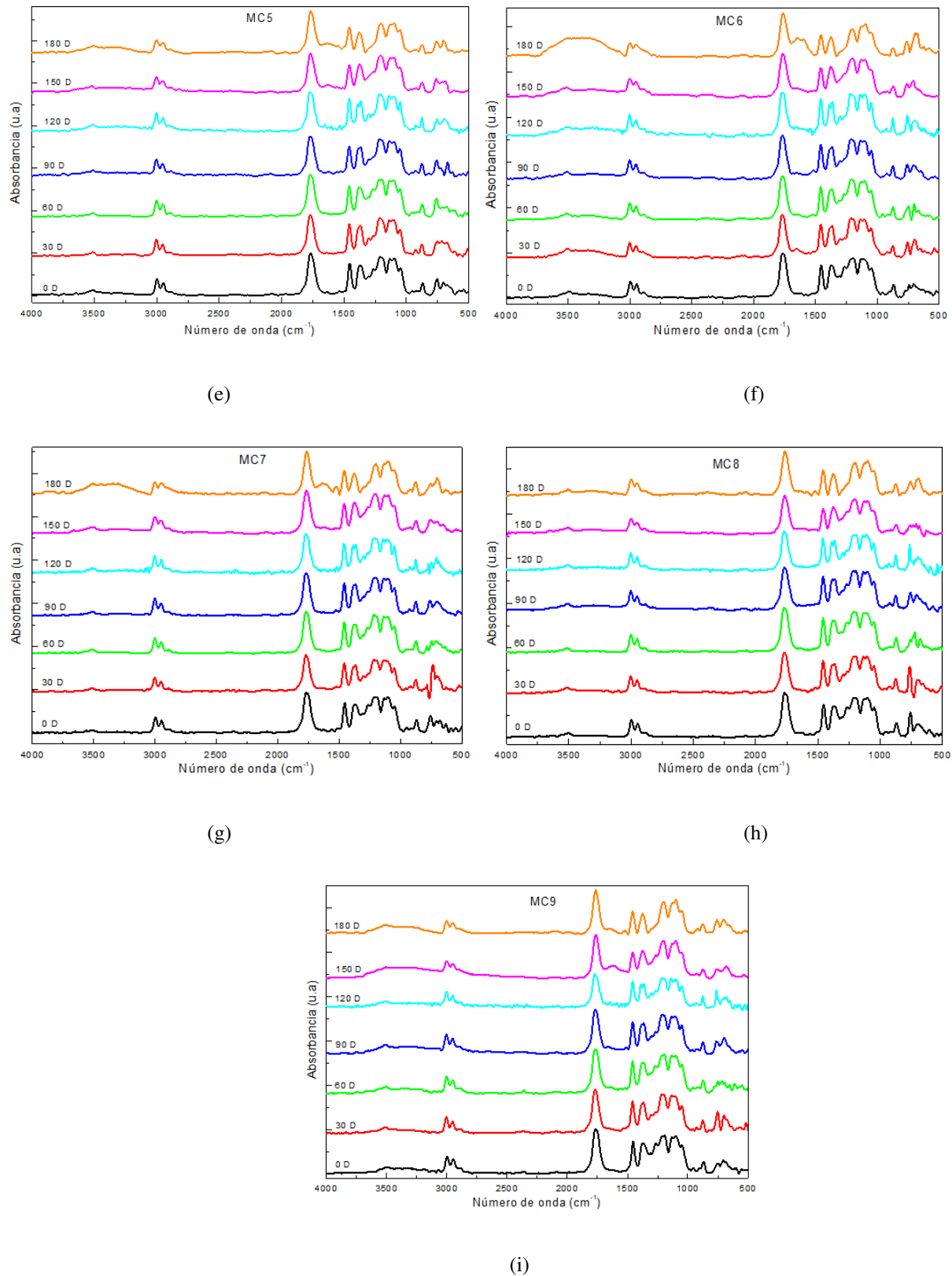


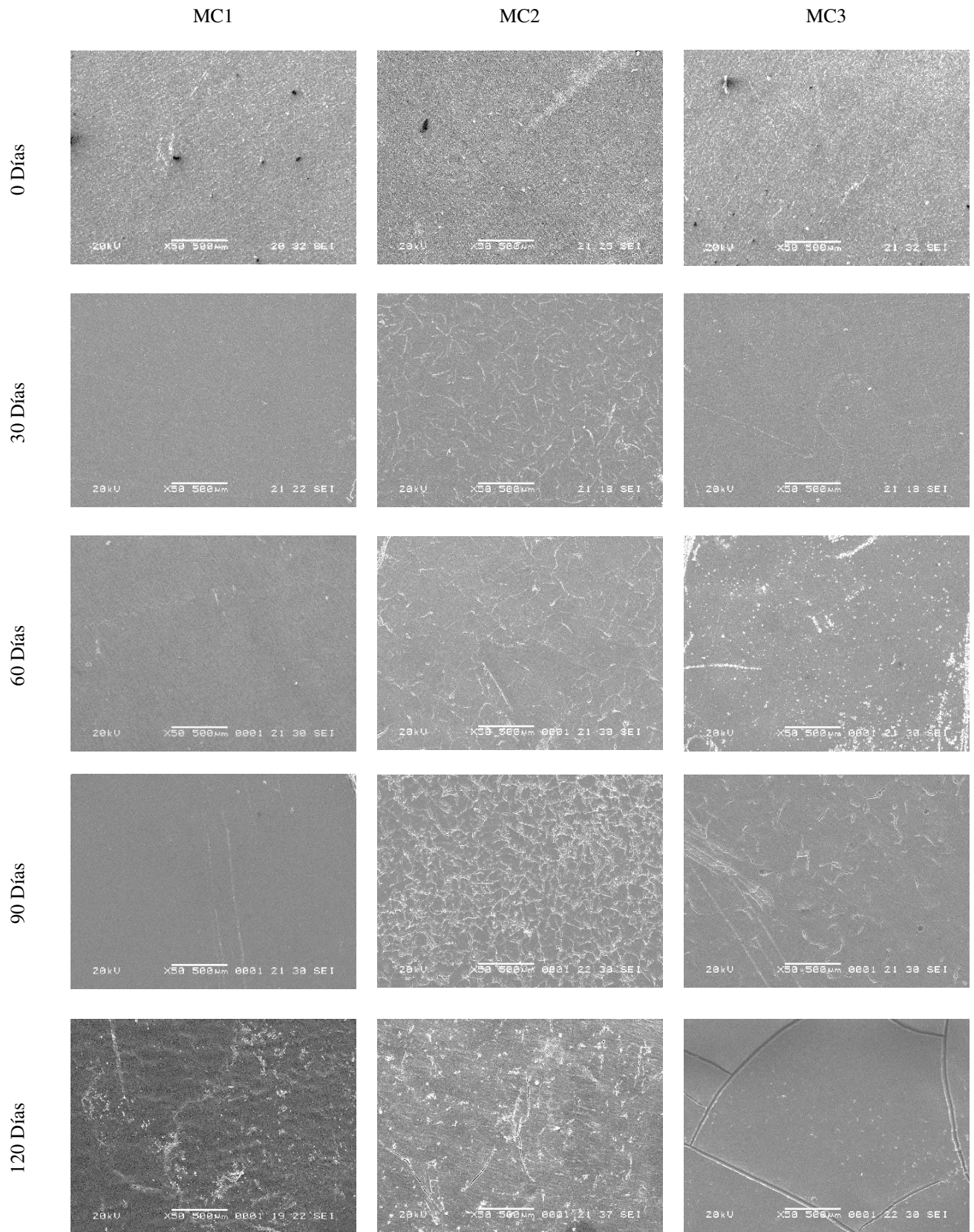
Figura 3.4 Espectro FTIR de los MCM: a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h) MC8 y i) MC9 en diferentes tiempos de composteo.

Se pudo observar en los MCM con diferentes tiempos de composteo, no presentaron cambios significativos en sus picos característicos, solamente se pudo observar en los MCM con tiempo de composteo que presentan una banda significativa en 3340 cm^{-1} en la región de las bandas de valencia relacionadas con los hidroxilos $-\text{OH}$, puede asignarse a la formación de una capa de material proteico en la superficie del polímero [57].

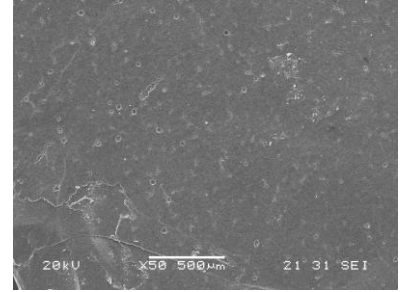
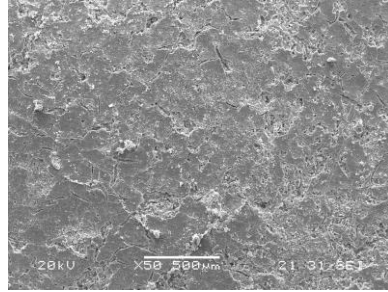
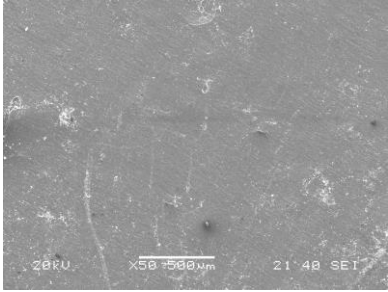
3.6 Microscopía electrónica de barrido

El cambio en las superficies morfológicas de los MCM sometidos a diferentes tiempos de composteo en un compostador rotatorio se muestran en las Figuras: 3.5 a, 3.5 b y 3.5 c. Todos los MCM presentan superficies lisas antes de empezar el composteo (0 días de composteo). Con la incorporación de fibras celulósicas (MFC, NCC) se observó que desde los 30 días de composteo la superficie de algunos MCM presentó daño. Al contrario MC1 presentó daño en la superficie hasta los 120 días de composteo, MC2 y MC5 presentaron mayor daño en la superficie a los 180 días de composteo con respecto a MC1.

En la Figura 3.5 a se observó que la superficie de MC3 presentó rugosidad y orificios a partir de los 60 días de composteo, este daño es ligeramente mayor al MC1 con 120 días de composteo, MC4 presentó daño en la superficie desde los 30 días de composteo y con el aumento en el tiempo de composteo el daño en la superficie aumentó y este fue mayor a MC7 y MC3. En MC6 la superficie presentó daño (bastante rugosidad, cavidades y orificios) desde los 30 días de composteo, y el daño aumentó con el incrementó de los días de composteo, el daño en la superficie fue mayor con respecto a MC9 y MC8.



150 Días



180 Días

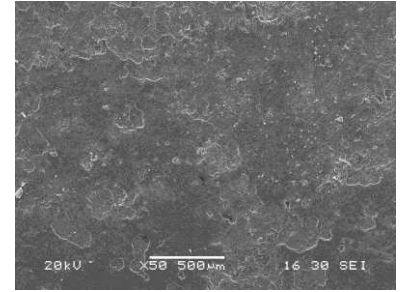
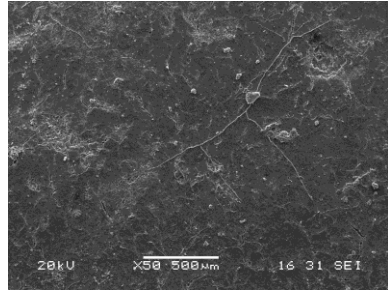
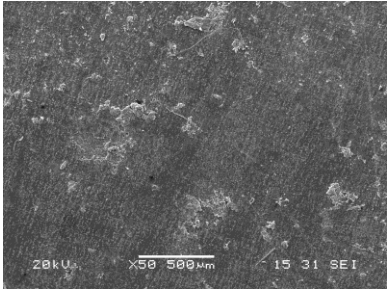


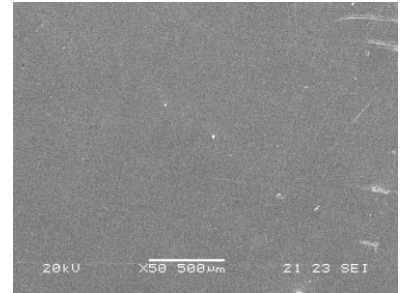
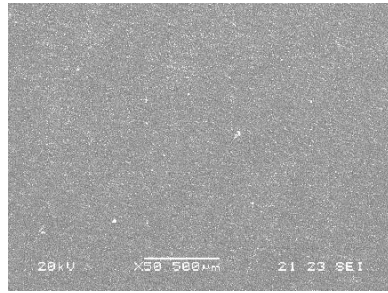
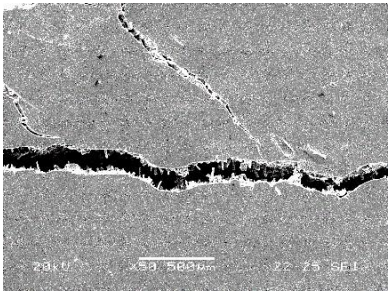
Figura 3.5.a Morfologías superficiales de los MCM: MC1, MC2 y MC3 en diferentes tiempos de composteo.

MC4

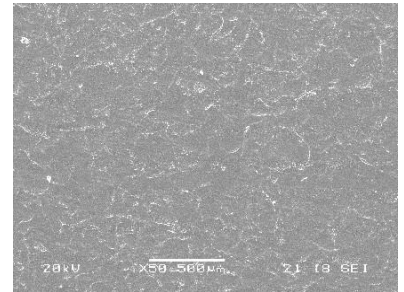
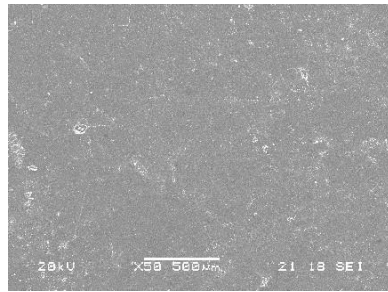
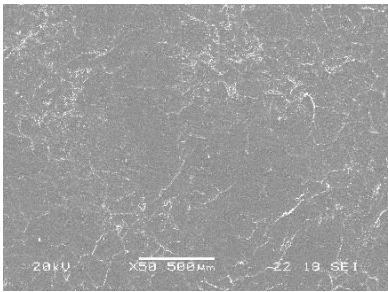
MC5

MC6

0 Días



30 Días



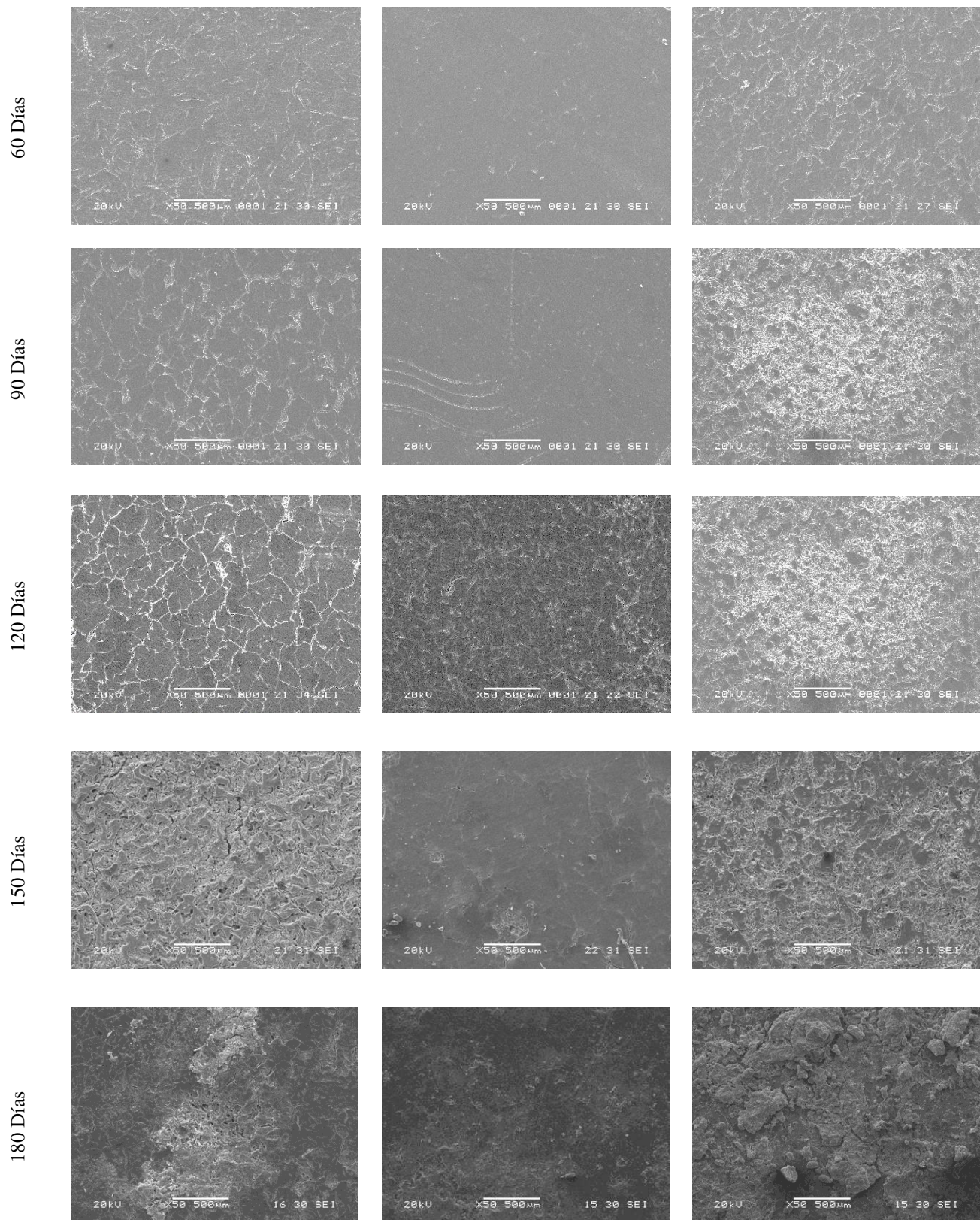
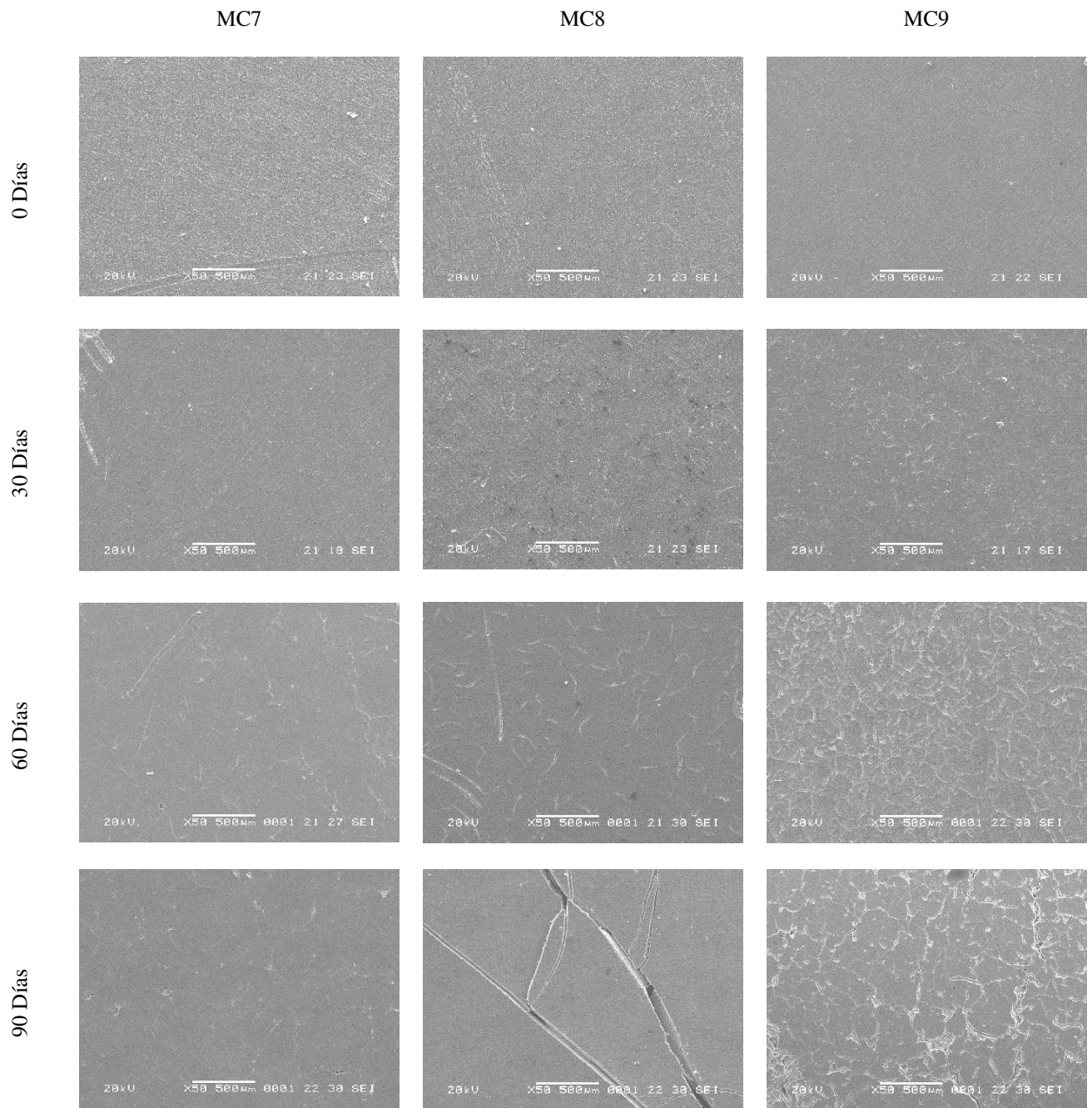


Figura 3.5.b Morfologías superficiales de los MCM: MC4, MC5 y MC6 en diferentes tiempos de composito.



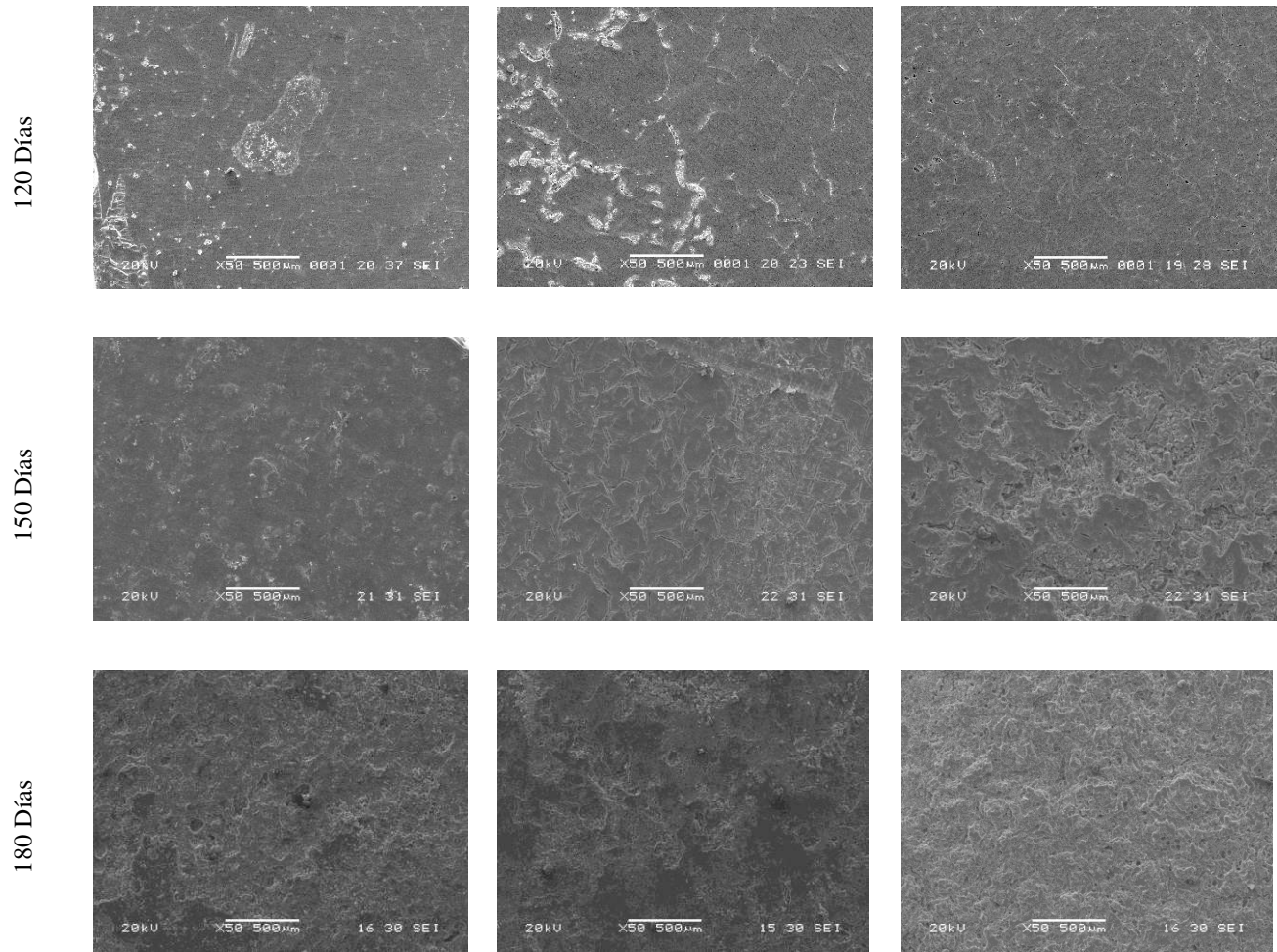
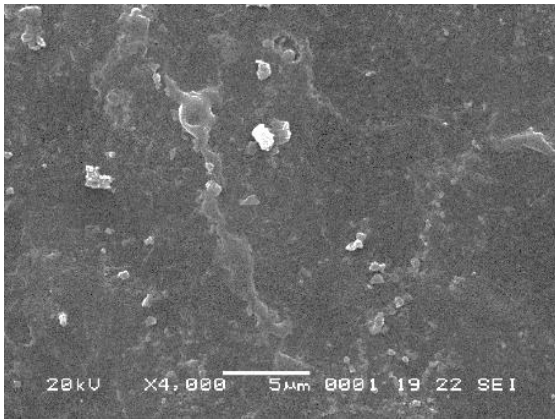
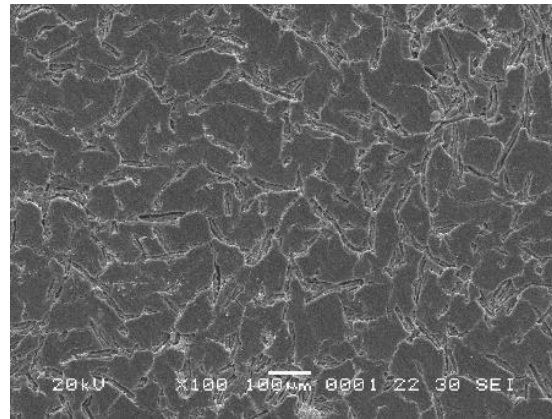


Figura 3.5.c Morfologías superficiales de los MCM: MC7, MC8 y MC9 en diferentes tiempos de composteo.

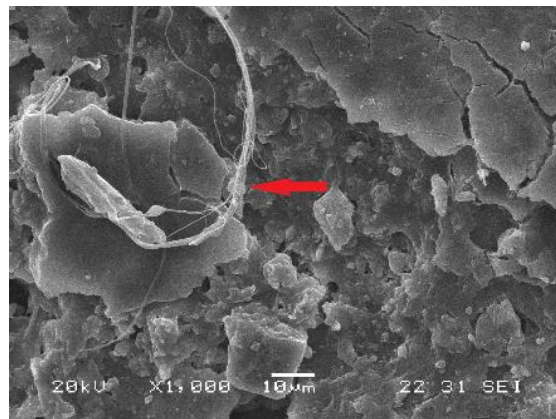
En la Figura 3.6 a, MC1 presentó daño superficial (rugosidad y pequeños orificios) hasta los 120 días de composteo y el daño se incrementó con el tiempo de composteo. MC2 presentó un daño mayor, la superficie se volvió áspera, se presentaron cavidades y orificios, y con el aumento en el tiempo de composteo la superficie se erosionó seriamente, los orificios y cavidades aumentaron, Figura 3.6 b. MC5 presentó un leve daño superficial con la presencia de pequeños orificios, hasta los 120 días de composteo se observó un aumento en el daño a la superficie, y con el aumento en el tiempo de composteo el daño superficial se incrementó, en la Figura 3.6 c se puede observar la presencia de microorganismos en la superficie.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.6 Morfología superficial de los MCM: a) MC1 – 120 Días, b) MC2 – 90 Días y c) MC5 – 150 Días.

MC3 Figura 3.7 a, presentó una fractura y orificios en el interior, lo que supone que la degradación también se presentó en el interior de este. Al contrario, en MC4 desde los 30 días de composteo la superficie presentó daño (rugosidad y orificios), el daño en la superficie se incrementó con el tiempo de composteo y también se pudo observar la presencia de microorganismos en la superficie Figura 3.7 b. Sin embargo en la superficie de MC7 el daño superficial fue poco, hasta los 150 y 180 días de composteo el daño fue mayor, y se pudo observar en la superficie la presencia de esporas Figura 3.7 c.

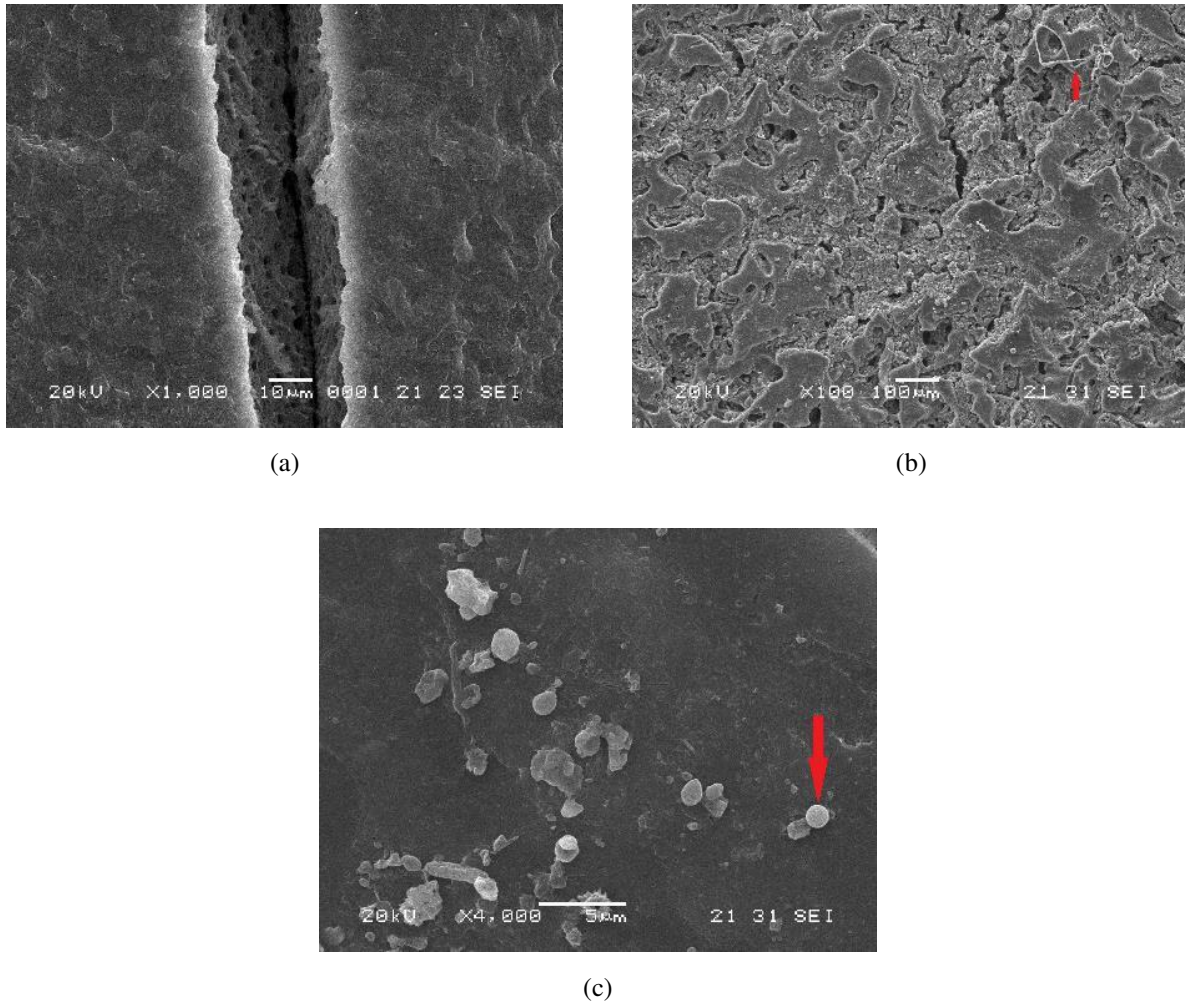


Figura 3.7 Morfologías superficiales de los MCM: a) MC3 – 120 Días, b) MC4 – 150 Días y c) MC7 – 150 Días.

En la Figura 3.8 a, MC6 con 150 días de composteo el deterioro en la superficie del material es mayor y se observó la presencia de microorganismos. Al contrario en MC8 en los 30 días de composteo el daño en la superficie fue menor, fue hasta los 120, 150 y 180 días de composteo que se presentó un incremento en el deterioro en la superficie, en la Figura 3.8 b se observó una fractura en la superficie en la cual se observaron orificios, lo que indicó que en el interior del MCM también sufrió una degradación. Por otra parte MC9 desde los 30 días de composteo se presentó daño en la superficie, en los 120, 150 y 180 días de composteo fue donde se observó un mayor daño y erosión en la superficie en comparación a MC8, con 120 días de composteo en la superficie se observó la presencia de microorganismos Figura 3.8 c.

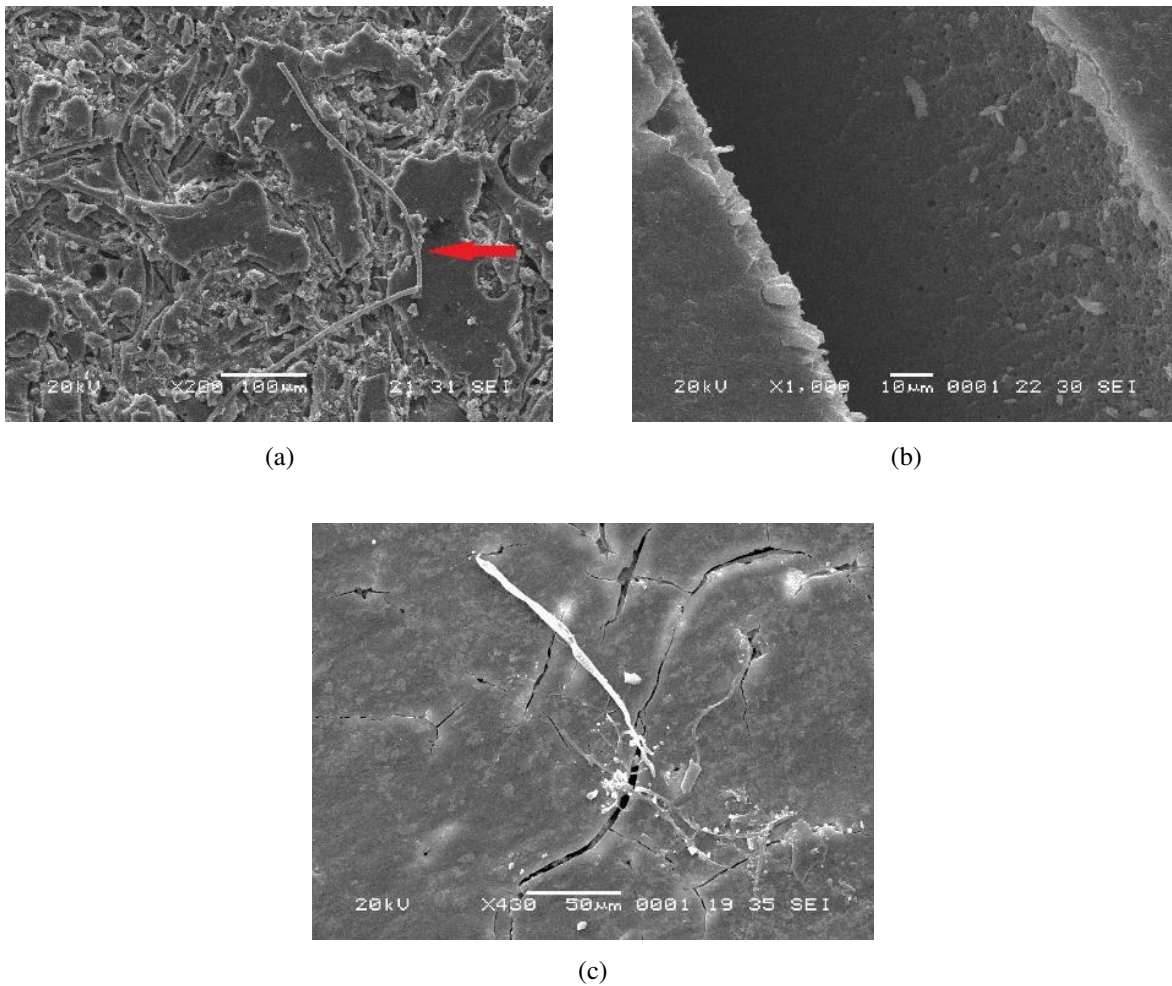


Figura 3.8 Morfologías superficiales de los MCM: a) MC6 – 150 Días, b) MC8 – 90 Días y c) MC9 – 120 Días

Eustathios et al. [58], indican que el proceso de biodegradación comenzó a partir de la fase de los rellenos hidrofílicos. La mayor hidrofiliidad de los rellenos promueve el ingreso del agua, ayudando a la hidrólisis y facilitando el ataque de los microorganismos. Los resultados indican que los rellenos naturales, como la harina de madera, forman una red que facilita la entrada de agua en la matriz de PLA más rápidamente, así como el crecimiento bacteriano, lo que conduce a la degradación gradual de la matriz de PLA. Como se pudo observar, MC1 no presentó degradación en la superficie hasta los 120 días de composteo y en MC3 fue hasta los 60 días de composteo cuando se observó daño en la superficie, sin embargo en una foto se pudo observar

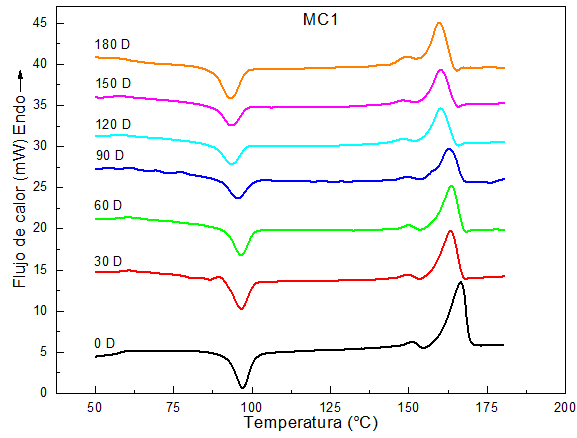
una fractura la cual presentaba orificios o cavidades en el interior de esta que son señales de degradación [48].

El grado de degradación en la superficie de los MCM a los 180 días de composteo: MC6>MC9>MC4>MC8>MC2>MC7>MC5>MC3>MC1. Los MCM que incorporaron MFC y NCC, desde los primeros 30 días de composteo presentaron daños en la superficie (rugosidad, erosión y orificios), lo que sugiere que la adición del MFC y NCC promueve la biodegradación del PLA y estos sufrieron una mayor degradación en la superficie durante el composteo en comparación a los demás MCM, lo que sugiere que la adición de las fibras celulósicas promueve la biodegradación del PLA y que la presencia de simultánea de MFC y NCC mejora la biodegradación de los MCM.

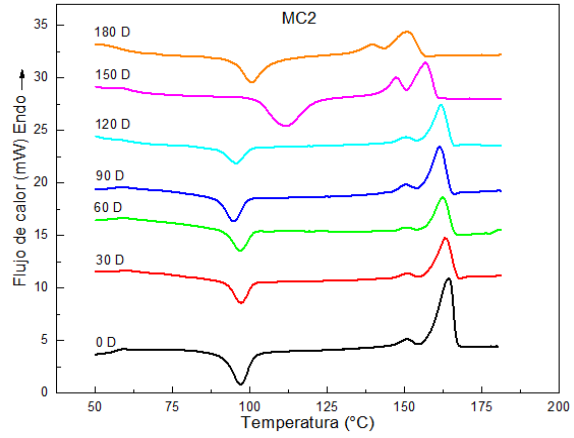
También se observó en MC8 que además de sufrir degradación en la superficie, en una fractura se observaron orificios en el interior de esta, similar al del MC3 lo que indica una degradación en el interior del material compuesto. [48], el PLA sufre una degradación masiva durante la degradación hidrolítica. Cuando las mezclas se entierran en el suelo, el componente PLA prefiere hidrolizarse en el interior del material mientras que los componentes del almidón y de la madera en las mezclas prefieren degradarse en la superficie de las mezclas. Este fenómeno conduce a una degradación heterogénea, durante un largo periodo de degradación la interacción molecular y la adhesión interfacial se redujo, y las cadenas moleculares se rompieron, lo que llevo a una disminución obvia en la resistencia mecánica. Además a medida que aumenta el grado de degradación, es más fácil que los microorganismos penetren en los materiales lo que puede acelerar la velocidad de degradación de las mezclas.

3.7 Análisis por calorimetría diferencial de barrido

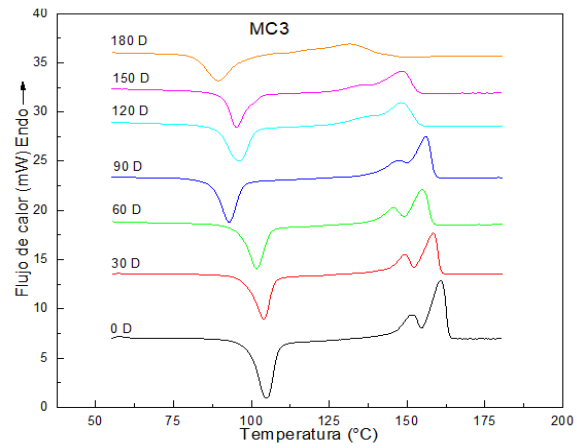
En la Figura 3.9 se muestran los termogramas de calentamiento correspondientes a los MCM en diferentes tiempos de composteo, donde se observó que con el aumento en el tiempo de composteo, se presentó un cambio en las temperaturas correspondientes a la Tg, Tcc, Tm₁ y Tm₂.



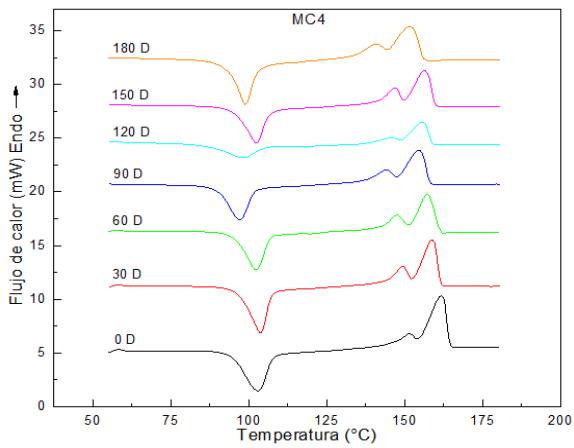
(a)



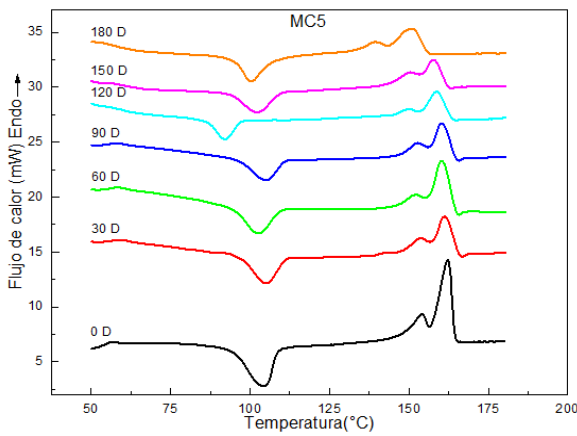
(b)



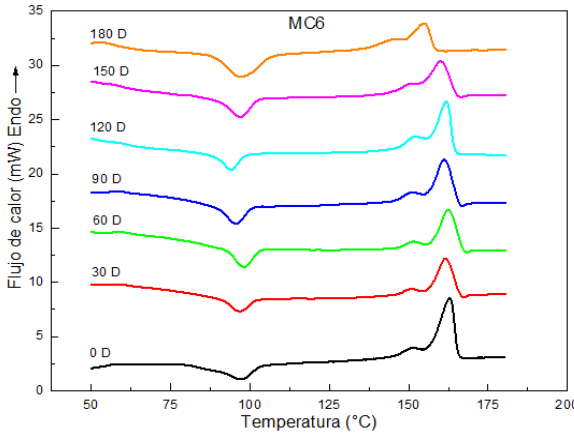
(c)



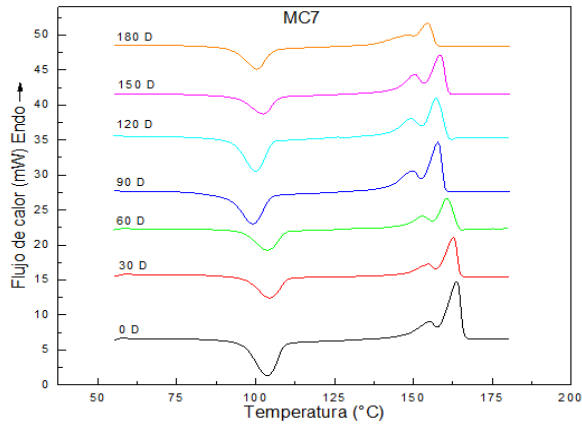
(d)



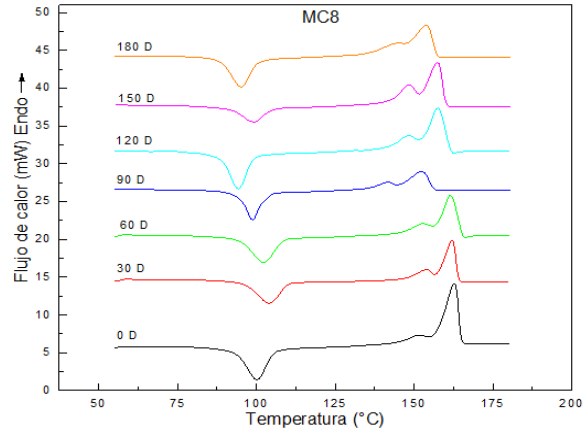
(e)



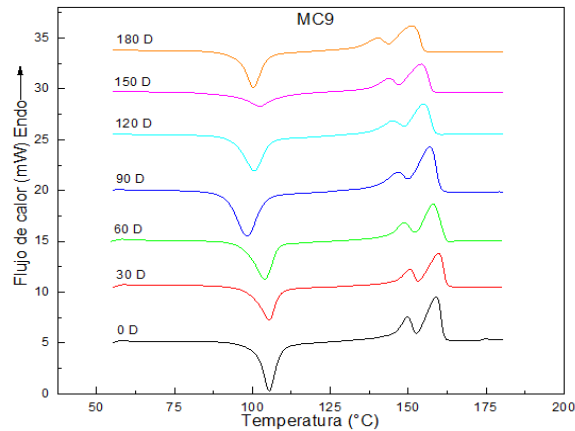
(f)



(g)



(h)



(i)

Figura 3.9 Termogramas de los MCM: a) MC1, b) MC2, c) MC3, d) MC4, e) MC5, f) MC6, g) MC7, h) MC8 y i) MC9, en diferentes tiempos de composteo.

En la Tabla 3.5 se presentan las temperaturas de T_g , T_{cc} , T_{m1} y T_{m2} , de los MCM. Donde se observó que T_{cc} , T_{m1} y T_{m2} , del MC1 disminuyó con el aumento en el tiempo de composteo, los primeros 90 días no presentaron cambios significativos esto puede deberse a la baja temperatura del composteo y la baja degradación que sufrió MC1, a partir de los 120 días la disminución en las temperaturas se hizo más notoria, lo cual coincide con una disminución en su M_n , y con el aumento en el tiempo de composteo ésta disminuyó aún más esto puede deberse a que la parte amorfa del PLA ya se haya degradado y la parte cristalina este siendo atacada por los microorganismos.

En el caso de MC2 durante los primeros 90 días se presentó el mismo comportamiento que MC1, a partir de los 150 días la T_{m1} y T_{m2} presentaron temperaturas menores a MC1, esto puede atribuirse a la presencia del MFC, lo que promueve, por un lado, una mayor cristalización del PLA a tiempos cortos de biodegradación y a una más alta biodegradación debido a su hidrofiliidad [59]. Durante la degradación hidrolítica, se promueven el crecimiento de cristales de PLA, mientras que la presencia de microorganismos acelera la biodegradación. En MC5 se presentó el mismo comportamiento que MC1 y MC2, empezó a presentar una disminución a partir de los 120 días de composteo, sin embargo la T_{cc} fue más alta comparado a MC1 y MC2, estos resultados confirman que los NCC tienen una gran capacidad de promover la cristalización [60].

Con los resultados observados en la Tabla 3.5, se observó que con la incorporación de MA, en MC3 la T_{cc} fue más alta con respecto a MC1 esto podría deberse a que el MA este promoviendo la formación de cristales más estables, como se observó en MC5 [60], mientras que para MC4 si se observó un aumentó en la T_{cc} con respecto a MC2 y para MC7 presentó valores similares a MC5. Mientras que para MC6 se observaron valores similares a MC2 esto se debe a que ambos tienen un porcentaje mayor de MFC y con la incorporación de MA en MC8 se observó un aumentó en la T_{cc} sin ser mayor a MC5 debido a que tiene un porcentaje mayor de MFC y en MC9 presento la T_{cc} más alta con respecto a MC8, esto puede deberse a que es mayor el porcentaje del PLA y el MA y los NCC estén promoviendo la formación de cristales más estables [60].

Tabla 3.5 T_g , T_{cc} , T_{m1} y T_{m2} de MC1, MC2 y MC5 en diferentes tiempos de composteo.

MC1	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
T_g (°C)	60	60	59	60	59	59	58
T_{cc} (°C)	97	97	96	95	93	94	93
T_{m1} (°C)	151	150	149	150	148	149	149
T_{m2} (°C)	166	163	164	162	161	160	159
X_c (%)	4	38	38	41	42	35	32
MC2	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días

Tg (°C)	59	59	60	59	59	58	58
Tcc (°C)	97	96	97	95	95	110	99
Tm ₁ (°C)	151	151	151	151	149	147	140
Tm ₂ (°C)	165	163	162	161	162	156	151
Xc (%)	9	43	45	32	29	27	21
MC3	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	59	59	58	58	57	57
Tcc (°C)	104	103	101	92	96	94	89
Tm ₁ (°C)	151	149	145	147	0	134	0
Tm ₂ (°C)	160	158	154	156	148	148	131
Xc (%)	3	35	37	40	43	40	36
MC4	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	58	59	59	58	58	57
Tcc (°C)	102	103	102	97	98	102	98
Tm ₁ (°C)	151	149	148	144	145	147	140
Tm ₂ (°C)	161	158	157	154	155	156	152
Xc (%)	8	39	42	40	32	28	26
MC5	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	59	59	58	58	58	57
Tcc (°C)	102	104	102	104	92	101	100
Tm ₁ (°C)	154	154	152	153	150	151	140
Tm ₂ (°C)	162	161	160	160	158	158	151
Xc (%)	7	42	44	37	31	23	24
MC6	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	59	58	58	57	57	56	55
Tcc (°C)	97	96	97	95	94	96	95
Tm ₁ (°C)	151	151	151	150	151	150	145
Tm ₂ (°C)	162	161	163	161	161	160	155

Xc (%)	12	45	44	31	27	22	11
MC7	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	59	59	59	58	57	57
Tcc (°C)	103	104	103	98	100	102	100
Tm ₁ (°C)	155	154	153	149	150	150	--
Tm ₂ (°C)	163	162	161	157	157	158	154
Xc (%)	5	36	40	39	36	29	26
MC8	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	59	59	59	58	58	58
Tcc (°C)	100	98	102	98	94	99	94
Tm ₁ (°C)	152	141	153	141	148	148	144
Tm ₂ (°C)	162	152	162	152	158	157	153
Xc (%)	11	41	43	37	33	26	20
MC9	0 Días	30 Días	60 Días	90 Días	120 Días	150 Días	180 Días
Tg (°C)	58	58	58	57	57	56	56
Tcc (°C)	105	105	104	98	100	102	100
Tm ₁ (°C)	149	150	148	147	145	143	140
Tm ₂ (°C)	158	159	158	157	154	154	151
Xc (%)	8	40	36	32	30	25	16

Se pudo observar que en el caso de MC1 no presentó cambios en sus temperaturas de Tcc, Tm₁ y Tm₂, los primeros 90 días de composteo, por el contrario cuando aumento el tiempo de composteo y MC1 empezó a presentar señales de biodegradación (morfológica, pérdida de peso y pérdida de peso molecular) estas temperaturas se vieron afectadas. Se observó un aumento en la temperatura de Tcc de los MCM con NCC, debido a que el NCC actúa como un agente de nucleación aumentando la parte cristalina del PLA [17], por lo tanto la parte amorfa que se degrada más rápido es menor y con el aumento en el tiempo de composteo esta disminuyó lo que puede sugerir que estar ayudando a la biodegradación de PLA.

También se observó que con la incorporación del MFC disminuyó la Tcc del MC1, estos resultados indican la efectiva capacidad de nucleación del MFC y conduce a una cristalización parcial del PLA en el proceso de enfriamiento [59], esto también indica que el material compuesto inicia la cristalización más temprano que el MC1 [61]. Por otra parte se observaron múltiples picos de fusión en los termogramas, esto puede atribuirse a la fusión/recristalización del cristal de forma α' . Con el aumento en la carga del MFC, el pico de fusión a una temperatura más baja se vuelve indistinto y solo se conserva el pico de fusión a una temperatura más alta [61].

En los MCM con MFC/NCC se observó que presentaron el comportamiento de ambos rellenos, la Tcc al inicio del composteo es similar al de MFC y con el aumento en el tiempo de composteo disminuyó sin ser parecida a MC1, por lo que lo que sugiere el efecto de nucleación de los NCC. Esto sugiere un efecto sinérgico de ambos al inicio la degradación hidrolítica del PLA y con el aumento del tiempo de composteo una degradación propiciada por el ataque de los microorganismos.

CONCLUSIONES

Los resultados de las caracterizaciones a los MCM, muestran que el PLA presentó una degradación menor en comparación a los demás MCM, debido a que la degradación del PLA inicia con la hidrólisis, que depende de la humedad y la temperatura, ya que el proceso de composteo se dio a una temperatura baja, la hidrólisis fue lenta por lo que su degradación fue menor, presentando una menor disminución en su peso molecular. La degradación comenzó a partir de la fase de los refuerzos hidrofílicos, lo que promovió el ingreso del agua, ayudando a la hidrólisis del PLA y facilitando el ataque de microorganismo, lo que conduce a la degradación gradual de la matriz del PLA. Con el aumento del tiempo de composteo, la interacción molecular y la adhesión interfacial se redujeron y las cadenas moleculares se rompieron, lo que permite más fácil la penetración de los microorganismos en los materiales incrementando la degradación. Por otra parte los materiales con MA presentaron un peso molecular bajo afectando la velocidad de degradación del PLA.

También se observó que la presencia de MFC presenta una mayor biodegradación superficial, así como un aumento en la tasa de pérdida de peso y la pérdida de peso molecular, mientras que con los NCC estos disminuyeron. La influencia de las nanopartículas sobre el proceso de degradación depende fuertemente de su hidrofiliidad y su dispersión. Las propiedades de barrera mejoradas de los nanocompuestos también podrían tener un efecto negativo sobre la difusión del agua a través del volumen, retardando la biodegradabilidad. Sorpresivamente, una baja velocidad de degradación fue observada para los compuestos y fue atribuido a una alta resistencia a la absorción y difusión del agua a través de los compuestos en comparación con el PLA puro. Aunque la adición de un refuerzo hidrofílico se espera una aceleración en la velocidad de degradación del material, el NCC también podría inhibir la difusión del agua. De los resultados obtenidos se pudo observar que los MCM que contienen MFC y NCC presentaron la mayor degradación superficial y tanto la pérdida de peso como la pérdida de peso molecular se aceleraron. Estos resultados sugieren un efecto sinérgico entre las MFC y NCC durante la biodegradación, es decir incrementándose el porcentaje de MFC presentan una mayor degradación superficial, pérdida de peso y pérdida de peso molecular, debido al efecto combinado de la biodegradación del refuerzo que se da en la superficie del material y la hidrólisis que sufre el PLA en el interior.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Antonio Norio Nakagaito^{a,*}, Akihiro Fujimura^b, Toshiaki Sakai^b, Yoshiaki Hama^b, Hiroyuki Yano^a. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process, *Composites Science and Technology*. 69, 1293–1297, 2009.
- [2] Bolio López Gloria Ivette, Efecto del intemperismo acelerado sobre la biodegradación de ácido poli (láctico) reforzado con whiskers de celulosa de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish, Tesis de doctorado en materiales poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Mérida, Yucatán, México, 2011.
- [3] D Garlotta. A literature review of poly (lactic acid), *J Polym Environ*. 9(2), 63–84, 2001.
- [4] D.W. Farrington, J.L. Davies, R.S. Blackburn. Poly (lactic acid) fibers. In: *Biodegradable and sustainable fibers*, Woodhead Publishing. 191–220, 2005.
- [5] B. Gupta, N. Revagade, J. Hilborn. Poly (lactic acid) fiber: an overview, *Prog Polym Sci*. 32, 455–82, 2007.
- [6] H. Pranamuda, Y. Tokiwa. Degradation of poly (L-lactide) by strains belonging to genus *Amiclotopsis*, *Biotechnol. Lett*. 21, 901-905, 1999.
- [7] J. Gassan, A. K. Bledzki. The influence of fiber-surface treatment on the mechanical properties of jute-polypropylene composites, *Composites part A*. 28A, 1001, 1997.
- [8] P. V. Joseph, K. Joseph, S. Thomas. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites, *Compos Sci Technol*. 59, 1625, 1999.
- [9] Aji P. Mathew, Kristiina Oksman, Mohini Sain. Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Poly Lactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC), *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 97, 2014–2025, 2005.
- [10] Tao Yuab, Ning Jianga, Yan Lia. Study on short ramie fiber/poly(lactic acid) composites compatibilized by maleic anhydride, *Composites: Part A*. 64 139–146, 2014.

- [11] Tapasi Mukherjee Nhol Kao J. PLA Based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review, *Polym Environ.* 19, 714–725, 2011.
- [12] Rui Zhu, Hongzhi Liu, and Jinwen Zhang*. Compatibilizing Effects of Maleated Poly(lactic acid) (PLA) on Properties of PLA/Soy Protein Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51, 7786-7792, 2012.
- [13] Anne-Marie M. Baker, Joey Mead. Handbook of plastics, elastomers and composites. Fourth edition. McGraw-Hill Handbooks, 2005, Cap. 1 Thermoplastics, 1-90.
- [14] Gargi Singh. Biodegradation of nanocellulose and microbial community response: Effect of surface modification and morphology, Doctor of Philosophy in Civil Engineering, Faculty of the Virginia Polytechnic and State University, United States, 2015.
- [15] J. K. Pandey, C. S. Lee., S-H. Han. Preparation and Properties of Bio-Nanofeinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and cellulose Whiskers, *Journal of Applied Polymer Science.* 115, 2493-2501, 2010.
- [16] Roberto Pantani^a, Andrea Sorrentino^{b,*}. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly (lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polymer Degradation and Stability.* 98, 1089-1096, 2013.
- [17] Natacha Bitinis^a, Elena Fortunati^b, Raquel Verdejo^a, Julien Bras^c, Jose Maria Kenny^{a,b}, Luigi Torre^b, Miguel Angel López-Manchado^{a,*}. Poly (lactic acid)/natural rubber/cellulose nanocrystal bionanocomposites Part II: Properties evaluation, *Carbohydrate Polymers.* 96, 621-627, 2013.
- [18] Yu Dong^{a,*}, Arvinder Ghataura^a, Hitoshi Takagi^b, Hazim J. Haroosh^c, Antonio N. Nakagaito^b, Kin-Tak Lau^d. Plylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties, *Composites: Part A.* 63, 76 – 84, 2014.
- [19] Michaela Sedničková^a, Silvie Pekařová^b, Pavel Kucharczyk^c, Ján Bočkaj^d, Ivica Janigová^a, Angela Kleinová^a, Daniela Johec-Mošková^a, Leona Omaníková^d, Dagmar Perd'ochová^d, Marek Koutný^b, Vladimír Sedlařík^c, Pavol Alexy^d, Ivan Chodák^{a,*}.

- Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost, *International Journal of Biological Macromolecules*. 113, 434-442, 2018.
- [20] S. Mehdi Emadian, Turgut T. Onay*, Burak Demirel. Biodegradation of bioplastics in natural environments, *Waste management*. 59, 526-536, 2017.
- [21] S. L. Yoong, H. Chen, H. Milford. A Preparation and characterization of tapioca starch–poly (lactic acid) nanocomposite foams by melt intercalation based on clay type, *Industrial Crops and Products*. 28, 95–106, 2008.
- [22] C. Bastioli. Global status of the production of biobased packaging materials, *Starch–Starke*. 53, 351–355, 2001.
- [23] M. Funabashi, Fumi Ninomiya, Masao Kunioka. Method of producing biodegradable reference material and its biodegradability based on international standard evaluation method (ISO 14855-2), *Journal polymers environment*. 15, 245-250, 2007.
- [24] G. Kale, R. Auras, S. P. Singh. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions, *Journal of polymers and the environment*. 14, 317-334, 2006.
- [25] J. Greene. Biodegradation of compostable plastics in green yard-waste compost environment, *Journal of polymers and the environment*. 15, 269-273, 2007.
- [26] K. G. Ho. A. L. Pometto III, and P. N. Hinz. Effects of temperature and relative humidity on polylactic acid plastic degradation, *Journal of polymers and the environment*. 7, 83-92, 1999.
- [27] Y. Tokiwa, A. Jarerat. Biodegradation of poly (L-lactide), *Biotechnology letters*. 26, 771-777, 2004.
- [28] Merja Itavaara^{a,*}, Sari Karjomaa^a, Johan-Fredrik Selin^b. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions, *Chemosphere*. 46, 879–885, 2002.
- [29] A. K. Mohanty, M. Misra, L. Drzal. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, Taylor & Francis, Ed, 2005.

- [30] J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. De la Rubia, J. Martínez. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicelluloses and lignin: an overview, *Int. microbial.* 5, 53–63, 2002.
- [31] S. Shilev, M. Naydenov, V. Vancheva. Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, *Composting of food and agricultural wastes*, Springer. Cap. 15, 283-301, 2007.
- [32] W. Schnabel. *Polymer degradation principles and practical applications*, Hanser, Oxford University Press, New York, 154-177, 1981.
- [33] Francesco Degli-Innocenti^{1, 2}, Maurizio Tosin², and Catia Bastioli². Evaluation of the biodegradation of starch and cellulose under controlled composting conditions, *Journal of Environmental Polymer Degradation*. Vol. 6, No. 4, 1998.
- [34] José María Vázquez, Raquel Verdejo Márquez, Miguel Ángel López Manchado. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros*. ISSN 0034-8708, 2016.
- [35] Sanjay K. Mazumdar, *Composites Manufacturing: materials, product, and process engineering*, Ph.D, CRC Press LLC, N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431. Cap. 1, 2000.
- [36] Harshita Negi¹, Sanjay Gupta³, M. G. H. Zaidi², Reeta Goel^{1*}. Studies on biodegradation of LDPE film in the presence of potential bacterial consortia enriched soil, *Biologija*. Vol. 57, No. 4, 141–147, 2011.
- [37] Mehdi Borghei¹, Abdolreza Karbassi², Shahrzad Khoramnejadian^{1*}, Abdolrasoul Oromiehie³, and Amir Hossein Javid¹. Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene, *African Journal of Biotechnology*. Vol. 9(26), 4075–4080, 2010.
- [38] Rouba Nabila^{*}, Sadoun Tahar, Boutagrabet Naima, Kerrouche Djamila, Zadi Salem, Mimi Nassiba. Thermo-Oxidation and Biodegradation Study of Low-Density Polyethylene / Starch Films by IR Spectroscopy, *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 34(4), 69–78, 2015.

- [39] Moo Tun Nora, Influencia de la incorporación de poli (ácido láctico), celulosa y carbonato de calcio sobre las propiedades de un material espumado a base de almidón, Tesis de Maestría en materiales poliméricos, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México, 2010.
- [40] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. Nava-saucedo. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere*. 73, 429–442, 2008.
- [41] Ellen Rodríguez¹, Ernesto Villegas². Caracterización de polímeros aplicando el método termogravimétrico, *Métodos y Materiales*. Volumen 2, 2012.
- [42] S. Suriñach, M. D. Baro, S. Bordas, N. Clavaguera, M. T. Clavaguera-Mora. La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Física de Materials*, Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 31, 11-17, 1992.
- [43] Hubert Lobo, Jose V. Bonilla. *Handbook of plastics analysis*, Ed.; Taylor & Francis e-Library, Madison Avenue, New York, 2005.
- [44] M.M. Mata-Miranda^{1 2}, C.I. Guerrero-Robles³, M. Rojas-López², R.J. Delgado-Macuil², C.A. González-Díaz^{1 3}, V.Sánchez-Monroy^{1 4}, D. G. Pérez-Ishiwara⁴, G.J. Vázquez-Zapién^{1 2 *}. Componentes Principales mediante Espectroscopia FTIR como Técnica de Caracterización Innovadora durante la Diferenciación de Células Madre Pluripotentes a Células Pancreáticas, *Rev. mex. ing. Bioméd.* Vol.38, 2017.
- [45] D. C. Montgomery. *Diseño y análisis de experimentos*, Ed.; Limusa Wyley, México, 2007.
- [46] Masmoudi F, Bessadok A, Dammak M, Jaziri M, Ammar E. Biodegradable packaging materials conception based on starch and polylactic acid (PLA) reinforced with cellulose, *Environmental Science Pollution Research*. 23, 20904–20914, 2016.

- [47] Badia J, Strömberg E, Kittikorn T, Ek M, Karlsson S, Ribes-Greus A. Relevant factors for the eco-design of polylactide/sisal biocomposites to control biodegradation in soil in an end-of-life scenario, *Polymer Degradation and Stability*. 143, 9-19, 2017.
- [48] Shanshan Lv, Yanhua Zhang*, Jiyou Gu*, Haiyan Tan. Biodegradation behavior and modelling of soil burial effect on degradation rate of PLA blended with starch and wood flour, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 159, 800 – 808, 2017.
- [49] Daorat Muenprasat¹, Supakij Suttireungwong^{1,2*}, Chanchai Tongpin^{1,2}. Functionalization of poly (Lactic Acid) with Maleic Anhydride for Biomedical Application, *Journal of Metals, Materials and Minerals*. Vol.20, No.3 189-192, 2010.
- [50] G. I. Bolio-López^{1*}, L Veleza², A. Valadez-González³ and P. Quintana-Owen³. Weathering and biodegradation of polylactic acid composite reinforced with cellulosewhiskers, *Revista Mexicana de ingeniería química*. Vol 12, No. 1, 143 – 153, 2013.
- [51] E Fortunatia*, F. Luzia, D. Pugliaa, R. Petruccia, J.M. Kennya,b, L. Torrea. Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceánica* waste: Innovative reuse of coastal plant, *Industrial crops and products*. 67, 439 – 447, 2015.
- [52] Atul P. Johari, S. K. Kurmvanshi, S. Mohanty*, S.K. Nayak. Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid), *International Journal of Biological Macromolecules*. 84, 329 – 339, 2016.
- [53] Abubakar Umar Birnin-Yauri^{1,2,*}, Nor Azowa Ibrahim^{1,3,*}, Norhazlin Zainuddin¹, Khalina Abdan⁴, Yoon Yee Then^{1,5} and Buong Woei Chieng^{1,3}. Effect of maleic anhydride-modified poly(lactic acid) on the properties of its hybrid fiber Biocomposites, *Polymer*. 9, 165, 2017.
- [54] A.N. Frone¹, S. Berlioz², J.-F. Chailan², D.M. Panaitescu¹, D. Donescu¹. Cellulose fiber-reinforced polylactic acid, *Polymer composites*. 976-985, 2011.

- [55] E. Smidt, Ku. Eckhardt, P. Lechner, HR. Schulten, P. Leinweber. Characterization of different decomposing stages of biowaste using FT-IR spectroscopy and pyrolysis-field ionization mass spectrometry, *Biodegradation*. 16, 67-79, 2005.
- [56] E. Smidt, K. Meissl. The applicability of Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in waste management, *Waste Management*. 27, 268–276, 2007.
- [57] Michaela Sedničková^a, Silvie Pekařová^b, Pavel Kucharczyk^c, Ján Bočkaj^d, Ivica Janigová^a, Angela Kleinová^a, Daniela Johec-Mošková^a, Leona Omaníková^d, Dagmar Perd'ochová^d, Marek Koutný^b, Vladimír Sedlařík^c, Pavol Alexy^d, Ivan Chodák^{a,*}. Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost, *International Journal of Biological Macromolecules*. 113, 434-442, 2018.
- [58] Eustathios Petinakisa^b, Xingxun Liua^{b,c}, Long Yua^{c,*}, Cameron Way^a, Parveen Sangwan^a, Katherine Dean^a, Stuart Bateman^a, Graham Edward^b. Biodegradation and thermal decomposition of poly (lactic acid)-based materials reinforced by hydrophilic fillers, *Polymer Degradation and Stability*. 95, 1704-1707, 2010.
- [59] Lisman Suryanegara, Antonio Norio Nakagaito, Hiroyuki Yano^{*}. The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites, *Composites Science and Technology*. 69, 1187-1192, 2009.
- [60] Adriana Nicoleta Frone¹, Denis Mihaela Panaitescu^{1,*}, Ioana Chiulan¹, Cristian Andi Nicolae¹, Zina Vuluga¹, Catalina Vitelaru², and Celina Maria Damian³. The effect of cellulose nanofibers on the crystallinity and nanostructure of poly (lactic acid) composites, *J Mater Sci*. 51, 9771-9791, 2016.
- [61] Yanan Song^a, Kohju Tashiro^b, Duigong Xu^a, Jun Liu^a, Yuezhen Bin^a. Crystallization behavior of poly (lactic acid)/microfibrillated cellulose composite, *Polymer*. 54, 3417-3425, 2013.