



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

**“ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN EN CONDICIONES  
DE COMPOSTAJE CONTROLADO DE MATERIALES COMPUESTOS  
MULTIESCALA DE PLA”**

Tesis que presenta

**M. en C. PRISCILA ESTHER COLLÍ GÓNGORA**

En opción al título de

**DOCTOR EN CIENCIAS EN MATERIALES POLIMÉRICOS**

Mérida Yucatán, México 2023

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, 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 Federal de Protección a 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 se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



---

M. en C. Priscila Esther Collí Góngora

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



**RECONOCIMIENTO**

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Priscila Esther Colli Góngora** titulado “**Estudio de la cinética de biodegradación en condiciones de compostaje controlado de materiales compuestos multiescala de PLA**”, fue realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de Materiales compuestos y Nanomateriales, en el Laboratorio de Materiales Compuestos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del **Dr. Alex Valadez González**, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



---

Dra. Cecilia Hernández Zepeda  
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 28 de agosto de 2023

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada con número de CVU 700319.

Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por al apoyo recibido para realizar este trabajo a través del proyecto No. CB2013-220000.

Agradezco a mi asesor el Dr. Alex Valadez González por su invaluable apoyo académico, profesional y personal, durante mi estancia en el CICY.

De igual forma agradezco a mis revisores, el Dr. Pedro Jesús Herrera Franco por su gran apoyo y aporte en el desarrollo de este trabajo de doctorado, la Dra. Gloria I. Bolio López, el Dr. Calos Rolando Ríos Soberanis y el Dr. Mario A. Dzul Cervantes por sus valiosas contribuciones durante la revisión esta tesis.

Un sincero agradecimiento a los técnicos de laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, al M. C José M. Baas López para las determinaciones de Análisis Elemental, a la M. C. María V. Moreno Chulim por la caracterización de los materiales usando Espectroscopia de Raman y al M. C. Juan F. Koh Dzul por su apoyo en el montaje del sistema respirométrico.

Finalmente, a mis compañeros quienes de alguna manera con su amistad me motivaron e hicieron más ameno el camino.

## **DEDICATORIA**

Dedico la presente tesis especialmente a Dios por la sabiduría, por su apoyo incondicional en momentos difíciles, por estar presente en cada paso que doy, por haber puesto en mi camino a las personas que más amo en mi vida, por las bendiciones que me ha dado y por las que están por venir.

A mis padres Hilario Gamaliel Collí Chan† y Alma Rosa Góngora Chi por apoyarme siempre en cada momento de mi vida, por inculcarme valores y enseñarme a trabajar duro para alcanzar las metas propuestas.

A mis hermanas Finny, Paola, Ingrid y Avilia, quienes han compartido conmigo momentos memorables.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTADO DE TABLAS .....	8
LISTADO DE FIGURAS .....	9
RESUMEN .....	10
ABSTRACT.....	11
INTRODUCCIÓN .....	12
HIPÓTESIS.....	15
OBJETIVOS.....	15
<i>Objetivo general</i> .....	15
<i>Objetivos específicos</i> .....	15
CAPÍTULO I.....	16
ANTECEDENTES.....	16
1.1 DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS.....	16
1.2 BIODEGRADACIÓN AEROBIA.....	17
1.3 COMPOSTAJE.....	18
1.4 TERMO-OXIDACIÓN .....	20
1.5 MATERIALES BIODEGRADABLES .....	20
1.5.1 Poli (ácido láctico) .....	20
1.5.1.1 Termo-oxidación del PLA.....	21
1.5.1.2 Estudios de biodegradación del PLA.....	22
1.5.1.3 Estudios cinéticos de la degradación del PLA .....	22
1.5.2 Celulosa .....	23
1.5.2.1 Biodegradación de la celulosa .....	24
1.5.3 Nanocristales de celulosa.....	24
1.5.3.1 Biodegradación de nanocristales de celulosa .....	25
1.6 MODELOS MATEMATICOS PARA LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN .....	25
CAPÍTULO II .....	28
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....	28
2.1 MATERIALES.....	28

<b>2.2 METODOLOGÍA</b> .....	28
<b>2.3 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO</b> .....	29
<b>2.3.1 PLA-g-MA</b> .....	29
<b>2.3.2 Elaboración del material compuesto</b> .....	29
<b>2.4 ELABORACIÓN DE PLACAS POR EL MÉTODO DE MOLDEO POR COMPRESIÓN</b> .....	30
<b>2.5 TERMO-OXIDACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO</b> .....	31
<b>2.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO</b> .....	31
<b>2.6.1 Espectroscopía Raman</b> .....	32
<b>2.6.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)</b> .....	32
<b>2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA</b> .....	32
<b>2.7.1 Determinación de pH</b> .....	32
<b>2.7.2 Determinación de sólidos totales</b> .....	32
<b>2.7.3 Determinación de materia orgánica</b> .....	33
<b>2.8 BIODEGRADACIÓN BAJO CONDICIONES DE COMPOSTAJE</b> .....	33
<b>2.8.1 Sistema empleado para la biodegradación</b> .....	33
<b>2.9 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN</b> .....	35
<b>2.9.1 Concentración de CO<sub>2</sub> liberado</b> .....	37
<b>CAPÍTULO III</b> .....	40
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	40
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO</b> .....	40
<b>3.1.1 Espectroscopía Raman</b> .....	40
<b>3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)</b> .....	41
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA</b> .....	43
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA RESIDUAL</b> .....	44
<b>3.4 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN</b> .....	45
<b>3.4.1 Concentración de CO<sub>2</sub> liberado</b> .....	45
<b>3.4.2 Cinética de biodegradación</b> .....	50
<b>RECOMENDACIONES</b> .....	57
<b>REFERENCIAS</b> .....	58

## LISTADO DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Formulaciones empleadas para el proyecto.....	29
<b>Tabla 2.</b> Comparación de la caracterización de la composta inicial y la composta residual. ....	44
<b>Tabla 3.</b> Parámetros ajustados para cada uno de los materiales estudiados y su coeficiente de ajuste ( $r^2$ ).....	51

## LISTADO DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Ciclo general de la composta. ....	18
<b>Figura 2.</b> Fases del compostaje.....	19
<b>Figura 3.</b> Métodos de síntesis para PLA de alto peso molecular [37]......	21
<b>Figura 4.</b> Representación de la molécula de celulosa [48]. ....	23
<b>Figura 5.</b> Representación de los NCC [35]......	24
<b>Figura 6.</b> Compuesto multiescala obtenidos por el método de moldeo por compresión.....	31
<b>Figura 7.</b> Esquema del sistema de biodegradación aeróbica de materiales compuestos. ....	34
<b>Figura 8.</b> Sistema de biodegradación aeróbica de materiales compuestos. ....	35
<b>Figura 9.</b> Diagrama del proceso de biodegradación durante compostaje aeróbico [20,56]......	36
<b>Figura 10.</b> Espectros Raman del PLA y materiales compuestos PLA/MA, PLA/MFC/NCC1, PLA/MFC/NCC5 sin termo-oxidación previa y a 160 h de termo-oxidación.....	40
<b>Figura 11.</b> Termograma de TGA y DTGA del PLA termo-oxidado a 0, 93 y 160 h. ....	41
<b>Figura 12.</b> Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC1 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h. ..	42
<b>Figura 13.</b> Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC2.5 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h. 43	
<b>Figura 14.</b> Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC5 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h. ..	43
<b>Figura 15.</b> Curva de liberación de CO <sub>2</sub> acumulado del PLA, los materiales compuestos multiescala termo-oxidados (PLA/MFC y PLA/NCC). ....	46
<b>Figura 16.</b> Curvas de biodegradación para: (a) control positivo (almidón), negativo (PE) y PLA prístino; (b) PLA prístino y termo-oxidado 160 h. ....	47
<b>Figura 17.</b> Curvas de biodegradación de los materiales compuestos a) PLA/MFC y b) PLA/NCC	47
<b>Figura 18.</b> Curva de biodegradación de los compuestos multiescala termo-oxidados (PLA/MFC/NCC) con diferente contenido de NCC: a) 1%, b) 2.5% y c) 5%. ....	49
<b>Figura 19.</b> Curvas de las fracciones de carbono sólido (C <sub>r</sub> , C <sub>s</sub> y C <sub>s</sub> ) y de la fracción soluble (C <sub>aq</sub> ) con el tiempo de incubación para los diferentes materiales estudiados. ....	52
<b>Figura 20.</b> Evolución de las fracciones de carbono sólido (C <sub>r</sub> , C <sub>m</sub> y C <sub>s</sub> ) y soluble (C <sub>aq</sub> ) presentes en los diferentes materiales estudiados con el tiempo de incubación. ....	54

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto del contenido de nanocristales de celulosa (NCC) en la cinética de biodegradación de biocompuestos celulósicos multiescala basados en Poli (ácido láctico) (PLA). La biodegradación se llevó a cabo durante 180 días en condiciones de compostaje termófilo controlado según la norma ASTM D 5338-15.

Para evaluar la biodegradación de los materiales estudiados, se utilizó un modelo de primer orden basado en la cinética de Monod en un entorno de sustrato limitante propuesto originalmente por Komilis para estudiar la cinética de biodegradación en condiciones de compostaje. Este modelo considera que el carbono orgánico total en los materiales compostados, existe en tres fracciones sólidas que difieren en su facilidad de hidrolizarse (rápida, moderada y lenta) y una fracción soluble. Previo a su compostaje, los materiales compuestos multiescala a base de PLA (PLA/MFC/NCC) y los materiales compuestos de PLA con solo microfibras de celulosa (PLA/MFC) y nanocristales de celulosa (PLA/NCC) fueron sometidos a termo-oxidación a 70 °C durante 160 horas. Este tratamiento abiótico disminuyó sus propiedades térmicas, muy probablemente debido a la disminución en el peso molecular, incrementando la biodegradación del PLA. Los resultados muestran que la presencia de microfibras de celulosa (MFC) incrementa en un 10 % la biodegradación de PLA y que la inclusión de NCC aumenta gradualmente la biodegradación del material compuesto multiescala, llegando este incremento hasta un 20 % con un contenido de NCC del 5 % en los materiales multiescala. Asimismo, se observó que la mineralización siempre fue mayor que en los materiales multiescala comparados con el PLA y PLA/MFC, esta diferencia se hace más evidente a partir del día 28. Estos resultados sugieren que existe un efecto sinérgico entre las fibras de celulosa y los nanocristales de celulosa que facilitan la biodegradación de la matriz PLA.

En el estudio de la cinética de biodegradación se obtuvieron coeficientes de correlación ( $r^2$ ) superiores a 0.99 durante el ajuste no lineal utilizado para estimar los parámetros cinéticos, lo que indica, que el modelo fue el adecuado. Se encontró que la incorporación de refuerzos fibrosos celulósicos incrementa la hidrólisis del PLA durante la primera etapa de compostaje. Finalmente, se encontró que la sustitución parcial de la MFC por NCC facilita la hidrólisis de la fracción más recalcitrante del PLA, aumentando su biodegradación. Este efecto se hizo más evidente conforme se incrementaba el contenido de NCC.

## ABSTRACT

This work studied the effect of the cellulose nanocrystal (CNC) content on the biodegradation kinetics of multiscalar cellulose-based biocomposites using Poly (lactic acid) (PLA). The biodegradation was carried out for 180 days under controlled thermophilic composting conditions following ASTM D 5338-15 standard.

To assess the biodegradation of the studied materials, a first-order model based on Monod kinetics in a substrate-limited environment proposed originally by Komilis was used to study the biodegradation kinetics under composting conditions. This model considers the total organic carbon in the composted materials as existing in three solid fractions differing in their hydrolysis ease (fast, moderate, and slow) and a soluble fraction. Prior to composting, the multiscalar PLA-based composite materials (PLA/MFC/NCC) and the PLA composites with only microfibrillated cellulose (PLA/MFC) and cellulose nanocrystals (PLA/NCC) underwent thermo-oxidation at 70°C for 160 hours. This abiotic treatment decreased their thermal properties, likely due to a decrease in molecular weight, increasing PLA biodegradation. The results show that the presence of microfibrillated cellulose (MFC) increases PLA biodegradation by 10 %, and the inclusion of NCC gradually enhances the biodegradation of the multiscalar composite material, with an increase of up to 20 % in biodegradation observed with a 5 % NCC content in the multiscalar materials. Additionally, mineralization was consistently higher in the multiscalar materials compared to PLA and PLA/MFC, with this difference becoming more evident from day 28. These results suggest a synergistic effect between cellulose fibers and cellulose nanocrystals that facilitate the biodegradation of the PLA matrix.

During the biodegradation kinetics study, correlation coefficients ( $r^2$ ) exceeding 0.99 were obtained during the nonlinear fitting used to estimate kinetic parameters, indicating the model's appropriateness. It was found that the incorporation of cellulose fiber reinforcements increases PLA hydrolysis during the initial composting stage. Finally, it was discovered that the partial substitution of MFC with NCC enhances the hydrolysis of the most recalcitrant fraction of PLA, thereby increasing its biodegradation. This effect became more evident as the NCC content increased.

## INTRODUCCIÓN

La biodegradación puede ocurrir en dos diferentes ambientes: aeróbico (en presencia de oxígeno) y anaeróbico (en ausencia de oxígeno). La biodegradación aeróbica en condiciones de compostaje es una tecnología alternativa mucho más amigable al ambiente que las utilizadas convencionalmente para la disposición de materiales biodegradables. Mediante este proceso, los residuos poliméricos biodegradables son transformados en sustancias húmicas (biomasa) que son utilizadas como fertilizante de alta calidad para el área agrícola [1]. El compostaje (*compost*) es comúnmente utilizado para reciclar materiales orgánicos y mantener la fertilidad de los suelos, es un proceso biológico aerobio que aprovecha los microorganismos presentes en el mismo material para convertirlo en material orgánico biodegradable, teniendo como resultado un producto útil para la agricultura. Este proceso incluso puede servir para eliminar efectos fitotóxicos de residuos agroindustriales [2–8]. La biodegradación aeróbica en condiciones de compostaje de un material polimérico biodegradable como el poli (ácido láctico) (PLA), se ha estudiado y reportado que procede a través de dos etapas: la degradación primaria, los enlaces éster presentes en la cadena polimérica se hidrolizan y dan lugar a fragmentos de menor peso molecular (MW), este proceso continúa hasta que el peso molecular de los fragmentos es lo suficientemente bajo para ser asimilados por los microorganismos y la degradación secundaria, donde dichos fragmentos se transforman mediante procesos metabólicos a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y biomasa [9].

Reportes en la literatura señalan que en condiciones de compostaje la hidrólisis abiótica limita la velocidad de biodegradación del PLA durante la descomposición anaeróbica debido a que este proceso disminuye el peso molecular del polímero a niveles que pueden ser metabolizados por los microorganismos presentes en la composta [10,11]. Como se sabe, en la biodegradación en condiciones de compostaje, las tasas y el grado de descomposición de los desechos sólidos se ven afectados por la humedad, pH, temperatura y niveles de nutrientes, que afectan el crecimiento de los microorganismos.

Existen diversas investigaciones que señalan que el PLA se biodegrada sin problemas en condiciones de composteo y en suelos. Sin embargo, en comparación con otros poliésteres como el Polihidroxibutirato, la Policaprolactona y el Polibutilensuccinato, el PLA es el que posee la menor velocidad de biodegradación, a pesar de eso, y debido a su uso en el embalaje para alimentos, la producción del PLA va en aumento [12,13]. El PLA, como todos los polímeros, frecuentemente

experimenta una degradación cuando es expuesto a la radiación solar, lo que se conoce como fotodegradación [14]. Se ha reportado que la rapidez de biodegradación para muestras de PLA aumenta si el material es previamente sometido a degradación, como fotodegradación y termo-oxidación comparado con muestras sin degradación previa [15,16]. De igual forma, en otro estudio reportaron que la biodegradabilidad de PLA mejoró considerablemente a medida que el tiempo de exposición a radiación UV se incrementó debido a que la exposición a los rayos UV reduce el peso molecular del PLA y, por lo tanto, aumenta la biodegradación [17]. El mismo comportamiento se observó cuando la muestra de PLA fotodegradada fue puesta en un medio de compostaje [17].

Una forma de conocer la velocidad de biodegradación del PLA es utilizar modelos que permitan describir el proceso. Se han realizado estudios cinéticos en condiciones controladas de compostaje, donde se ha reportado que el proceso de transformación del carbono orgánico sólido a dióxido de carbono es una reacción de primer orden, esto es, la velocidad de biodegradación es directamente proporcional a la concentración del sustrato (carbono sólido) [18–20]. Kalendova *et al.* [19], estudiaron el efecto de la incorporación de montmorillonitas sobre la cinética y el mecanismo de biodegradación del PLA en un medio aeróbico en condiciones de compostaje utilizando un modelo cinético de primer orden que incluye una fase de retardo y permite describir la liberación de CO<sub>2</sub> acumulado como un proceso de dos fases, la primera fase se da cuando el material orgánico se hidroliza para posteriormente llegar a la segunda fase liberando CO<sub>2</sub>. Por otro lado, Santonja-Blasco *et al.* [21], encontraron que en la degradación en el suelo, en condiciones controladas, la disminución de la masa molar del PLA en función del tiempo, sigue un proceso de primer orden.

Hasta ahora, no se han realizado estudios de cinética para conocer el efecto de la presencia de celulosa y nanocelulosa sobre la velocidad de biodegradación del PLA de manera específica para cada etapa de la biodegradación. Es por ello que en este proyecto se estudió el efecto de la incorporación de celulosa y nanocelulosa, en diferentes porcentajes, sobre la cinética de biodegradación en compostaje de un material compuesto multiescala PLA/Microfibra de celulosa (MFC)/Nanocristales de celulosa (NCC).

## JUSTIFICACIÓN

A nivel mundial, la urbanización y el aumento constante de la población humana han dado como resultado la generación de una gran cantidad de desechos plásticos. La acumulación de estos residuos ha dado lugar a una serie de desafíos (ambientales, sociales y económicos), especialmente en los países en desarrollo para su correcta eliminación. Entre las diversas opciones de tratamiento de residuos, el compostaje ha ganado gran popularidad debido a sus beneficios asociados, tales como la higienización de los desechos, la rentabilidad y la conversión de residuos en productos de valor agregado como la composta. El tiempo requerido para alcanzar la madurez de la composta es un parámetro clave para el diseño adecuado de las instalaciones de compostaje de residuos sólidos y un estudio de la cinética del compostaje proporciona datos indispensables para predecir el tiempo de composteo [15,20].

Es por ello que en este proyecto se estudió la cinética de biodegradación en compostaje de un material compuesto multiescala biodegradable y se espera que los resultados encontrados sean de utilidad para el diseño, escalamiento y operación eficientes de instalaciones de compostaje a nivel industrial.

## **HIPÓTESIS**

La incorporación de microfibras de celulosa (MFC) y nanocristales de celulosa (NCC) incrementa la biodegradabilidad del PLA modificando la cinética de hidrólisis durante el composteo.

## **OBJETIVOS**

### ***Objetivo general***

Estudiar el efecto de la incorporación de celulosa y nanocelulosa sobre la cinética de biodegradación en condiciones de compostaje controlado de un material compuesto multiescala PLA/MFC/NCC.

### ***Objetivos específicos***

- ❖ Estudiar la biodegradación del PLA en condiciones de compostaje controlado.
- ❖ Estudiar la biodegradación de los materiales compuestos multiescala PLA/MFC/NCC en condiciones de compostaje controladas.
- ❖ Estudiar la cinética de biodegradación de los materiales compuestos multiescala PLA/MFC/NCC en condiciones de compostaje controladas mediante un modelo.

## CAPÍTULO I

### ANTECEDENTES

#### 1.1 DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Todos los materiales experimentan una degradación después de que el material es fabricado, esta degradación es principalmente un cambio que afecta negativamente sus propiedades físicas y químicas. Existen diversos medios que pueden promover la degradación, debido a la interacción que el material tiene con su entorno. Esto depende de la naturaleza de los materiales presentes en los compuestos. De acuerdo al modo en que inicia la escisión de enlaces, puede ser degradación térmica, mecánica, química, fotoquímica o biológica [22].

La degradación térmica ocurre cuando el polímero empieza a experimentar cambios químicos a temperaturas elevadas. Ya que la estabilidad térmica del material depende de un proceso reversible y representa el ablandamiento del material al estar expuesto a temperaturas elevadas. Por otra parte, la degradación inducida mecánicamente tiene que ver con los efectos macroscópicos que llevan a la fractura y la deformación producidas por la influencia de fuerzas, así como cambios químicos inducidos por los esfuerzos mecánicos. La fabricación y los procesos de modificación atribuyen tensiones y deformaciones lo que causa una degradación mecánica. La degradación química se refiere a los procesos que son inducidos por reactivos químicos, por ejemplo, ácidos, bases, solventes, gases, etc., que entran en contacto con los polímeros. Los polímeros comúnmente son afectados por las radiaciones de alta energía, la luz visible y ultravioleta, dando como resultado el entrecruzamiento intermolecular y la escisión irreversible comenzando así la fotodegradación. Por último, la biodegradación o degradación biológica consiste en la acción de las enzimas generadas por los microorganismos sobre los polímeros generalmente de origen natural ya que, los microorganismos no producen enzimas que degraden a los polímeros sintéticos [22].

Se ha mencionado a grandes rasgos en qué consiste cada tipo de degradación de acuerdo al inicio de la incisión de la cadena, sin embargo, se mencionará a continuación un poco más detallado en que consiste la biodegradación y la degradación termo-oxidativa, que son los tratamientos que se analizaron en este estudio de cinética.

## 1.2 BIODEGRADACIÓN AEROBIA

La biodegradación es una acción llevada a cabo por microorganismos, obteniendo como resultado la formación de dióxido de carbono, agua, nueva biomasa y metabolitos. La biodegradación puede llevarse a cabo en distintos medios ya sea en suelo, composta, medios enzimáticos, vertederos entre otros.

Esta biodegradación consiste en las siguientes etapas: biodeterioración, despolimerización, asimilación y mineralización. En la primera etapa la acción combinada de comunidades microbianas, organismos descomponedores y/o factores abióticos fragmentan los materiales biodegradables en fracciones más pequeñas. En la despolimerización, los microorganismos secretan enzimas y radicales libres (agentes catalíticos), capaces de fragmentar las moléculas poliméricas, reduciendo así progresivamente su peso molecular, generando oligómeros, dímeros y monómeros.

A continuación, algunas moléculas son reconocidas y asimiladas por los receptores de células microbianas y pueden pasar por la membrana celular formando parte de las reacciones metabólicas de los microorganismos para producir energía, biomasa y metabolitos primarios y secundarios. Como última etapa, algunos metabolitos simples o complejos pueden ser excretados en el entorno extracelular (por ejemplo: ácidos orgánicos). Por otro lado, las moléculas simples como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> y diferentes sales de metabolitos intracelulares son completamente oxidados y liberados al ambiente [23].

El proceso bioquímico, de acuerdo a las condiciones aeróbicas, puede ser mediante la siguiente reacción (*ecuación I*), donde C, representa carbono orgánico [24] :



Los mecanismos más importantes en la biodegradación son la oxidación y la hidrólisis. La hidrólisis química puede ser catalizada por compuestos ácidos o básicos. La hidrólisis comienza en la fase amorfa del polímero, puede ser iniciada por compuestos químicos o biológicos. La reacción de hidrólisis química para los poliésteres, como el PLA, está dada por la *ecuación II* [25]:



### 1.3 COMPOSTAJE

La biodegradación puede efectuarse en distintos medios, por ejemplo, suelo, composta, vermiculita, medios acuáticos, se puede utilizar un medio específico, por ejemplo, enzimas o microorganismos específicos, también una mezcla de suelo-enzimas [26–28]. En este trabajo, el estudio se llevó a cabo en un medio de compostaje.

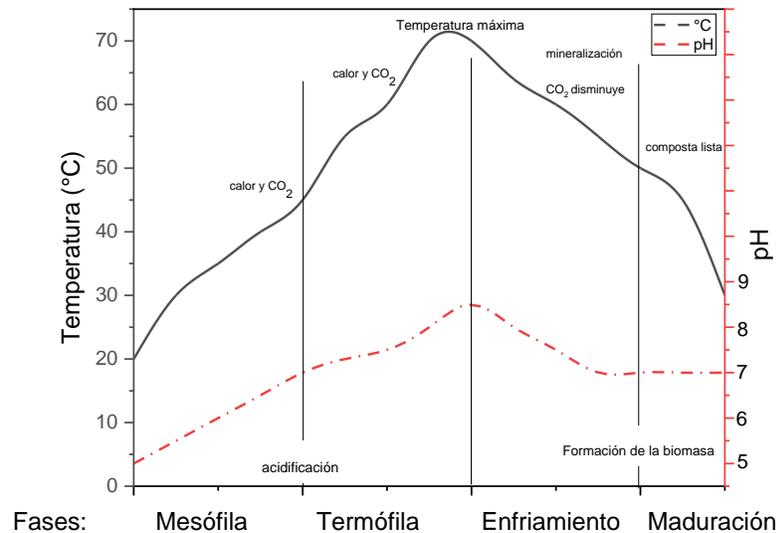
El compostaje se basa en la acción de diversos microorganismos aerobios que actúan de manera sucesiva, sobre la materia orgánica original en función de la influencia de determinados factores, originando temperaturas elevadas, reduciendo el peso molecular de los residuos y provocando su mineralización, con el fin de obtener un producto, la composta, la cual es útil como fertilizante. La velocidad de biodegradación se puede modificar cuando se proporcionan condiciones diferentes a las establecidas al sistema, entre estos factores: temperatura, humedad, pH, relación C/N y aireación, a fin de que exista una correcta proliferación microbiana y por lo tanto una adecuada mineralización de la materia orgánica, considerando la biodegradación en un proceso de compostaje controlado [29]. En la Figura 1, se observa el ciclo general del compostaje.



*Figura 1. Ciclo general de la composta.*

El proceso de descomposición aeróbica comprende cuatro diferentes fases: mesófila, termófila, de enfriamiento y de maduración. La primera fase comprende una temperatura menor de 40 °C, produciendo calor y CO<sub>2</sub>, aquí el pH disminuye a valores cerca de 5.5. La segunda fase alcanza una temperatura de entre 60 y 70 °C, produce la liberación de calor y CO<sub>2</sub> en mayor cantidad, obteniendo un pH cerca de 8. En la fase de enfriamiento la mayor parte de la materia orgánica se ha hidrolizado, por lo que empieza a disminuir la temperatura, los microorganismos mesófilos y termófilos empiezan a mineralizar el material orgánico, neutralizando el pH y disminuyendo la producción de CO<sub>2</sub>. En la fase de maduración, la temperatura está a temperatura ambiente, cerca de 25 y 30 °C, y un pH cerca

de 7, obteniendo así una composta lista para ser utilizada como fertilizante [30–33]. Estas cuatro fases se pueden observar en la Figura 2.



*Figura 2. Fases del compostaje*

Uno de los factores que más afecta es la temperatura. Se ha reportado que ésta afecta más la actividad microbiana que cambios en la humedad, pH o C/N. Cada especie de microorganismo tiene un intervalo de temperatura óptima en el que su actividad es mayor y más efectiva, por ejemplo, los microorganismos mesófilos actúan mejor a temperaturas entre 15-40 °C y los termófilos entre 40-70 °C [29]. Por otro lado, la presencia de humedad es imprescindible para las necesidades fisiológicas de los microorganismos, ya que es el medio de transporte de las sustancias solubles, es considerada la variable más importante en el compostaje, debido a que las variaciones de humedad presentes en la composta provocan cambios de temperatura. Los parámetros óptimos de humedad para el crecimiento microbiano son entre 50-70 %, por debajo del 30 % la actividad biológica es baja y por encima del 70 % el agua puede desplazar el aire reduciendo la transferencia de oxígeno produciendo una anaerobiosis lo que provoca una disminución en la velocidad de biodegradación. El exceso de humedad puede ser reducido al aumentar la aireación [32].

El pH es otro parámetro importante, Suler *et al.* [32], mencionan que un compostaje con la aireación adecuada conduce a productos finales con un pH entre 7 y 8, por debajo de este pH indica que el

material aún no está maduro. Otro punto importante en el proceso de compostaje es la muestra, por lo tanto, el tamaño de la muestra es significativo ya que va a estar en contacto con la composta, y éste puede duplicar la velocidad del proceso. Una de las técnicas para resolver éste problema es moler el material, sin embargo, un producto muy fino no es muy aconsejable por riesgos de compactación. Las dimensiones consideradas óptimas para el material a compostar varían entre 1 y 5 cm [29,31,34].

## **1.4 TERMO-OXIDACIÓN**

Los procesos de oxidación de los polímeros siguen un mecanismo en etapas de tipo radicales libres, la primera etapa es promovida por una fuente de energía (térmica o radiante), esta etapa se conoce como iniciación. El oxígeno molecular está presente en su estado basal, donde tiene la habilidad de difundirse principalmente a través de las regiones amorfas, mientras que las regiones cristalinas no son tan accesibles debido al empaquetamiento. En presencia de oxígeno muchos polímeros experimentan reacciones de escisiones de cadena de manera rápida, por ejemplo, debajo de su punto de fusión, la presencia de ramificaciones, la presencia de carbonos terciarios entre otros, son sitios frágiles a la oxidación. Por lo general, para describir las reacciones de oxidación de los polímeros el mecanismo de reacción en cadena es el más adecuado. Los radicales libres así formados experimentan sucesivos procesos de oxidación en la etapa de propagación; como consecuencia, se forman peróxidos e hidroperóxidos, ambos inestables. Finalmente, en la última etapa, estas especies químicas reaccionan entre sí y dan lugar a productos estables. Cabe mencionar que el radical peróxido o hidroperóxido se forma a partir de un carbono terciario [35,36].

## **1.5 MATERIALES BIODEGRADABLES**

### ***1.5.1 Poli (ácido láctico)***

El poli (ácido láctico) (PLA) es un poliéster, es decir, se encuentra formando por unidades de ácido láctico unidas por enlaces éster (entre el grupo carboxilo de una molécula con el grupo hidroxilo). Su degradación térmica se da a temperaturas mayores a los 200 °C.

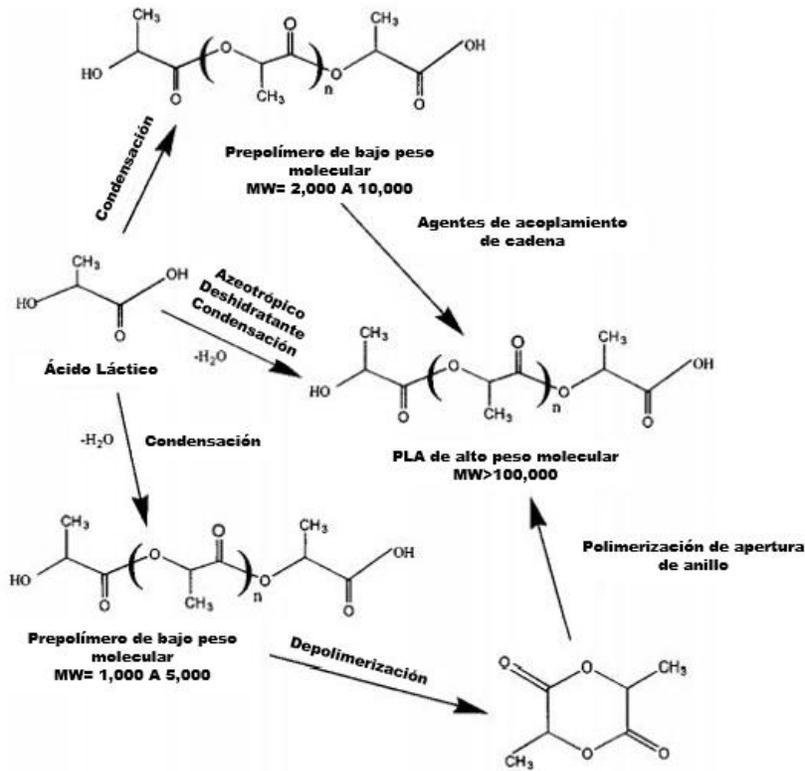


Figura 3. Métodos de síntesis para PLA de alto peso molecular [37].

Los enlaces éster pueden generarse por dos vías: 1) por condensación del ácido láctico; 2) por polimerización con apertura del anillo del dímero láctico, como se muestra en la Figura 3. La producción del PLA comienza con la fermentación bacteriana de la dextrosa (glucosa sin refinar) del maíz para obtener principalmente ácido L-láctico, con cantidades variables de ácido D-láctico. Es un producto semicristalino que presenta alta tenacidad. Un PLA con contenido de ácido D-láctico del 50 % es menos cristalino y a su vez, por la irregularidad de su estructura, presenta una mayor capacidad de absorción de agua que un poli(L-láctico) de igual peso molecular. La hidrólisis favorece el ataque de enzimas y el resultado final es una velocidad de degradación mayor del D-PLA respecto del L-PLA. La velocidad de degradación disminuye con el aumento del punto de fusión ( $T_m$ ). Los materiales con mayor velocidad de degradación son más convenientes para usos médicos [38].

### 1.5.1.1 Termo-oxidación del PLA

Se ha reportado que la termo-oxidación es una alternativa para promover la degradación del PLA, por ejemplo Badía *et al.* [39], estudiaron el mecanismo de degradación mediante envejecimiento termo-oxidativo a temperaturas elevadas del PLA para simular la vida útil del material. Por su parte Cuadri

*et al.* [40], termo-oxidaron el PLA, y encontraron que disminuye la resistencia mecánica y también reportaron que el material se vuelve amorfo después de degradarlos. Por último, Rasselet *et al.* [41], demostraron que podrían termo-oxidar el PLA a temperaturas entre 70 y 150 °C, demostrando que este tratamiento conduce a una escisión aleatoria de la cadena teniendo como resultado una disminución de la masa molar, lo cual es un factor importante para acelerar el proceso de biodegradación.

### ***1.5.1.2 Estudios de biodegradación del PLA***

Se han realizado estudios de biodegradación en condiciones de compostaje, obteniéndose una degradación cerca del 80 % de PLA, en 80 días a nivel laboratorio y en periodos de 30 a 50 días en condiciones de compostaje. La biodegradación del PLA es precedida por la degradación hidrolítica y térmica, ambos parámetros (humedad y temperatura) influyen en la rapidez de degradación del PLA [42]. Así mismo se ha estudiado el PLA reforzado con nanocristales de celulosa reportando que la pérdida de masa disminuye comparándolo con PLA esto por la hidrofiliidad de los surfactantes [43]. También han reportado que la desintegración del PLA con nanocristales de celulosa disminuye 5 a 30 % [43–45]. Por otro lado Leejarkpai *et al.* [20], reportaron que la celulosa se biodegrada cerca del 94.34 %, el PLA un 85.75 % y PLA/Almidón un 11.5 % en un tiempo de 120 días.

### ***1.5.1.3 Estudios cinéticos de la degradación del PLA***

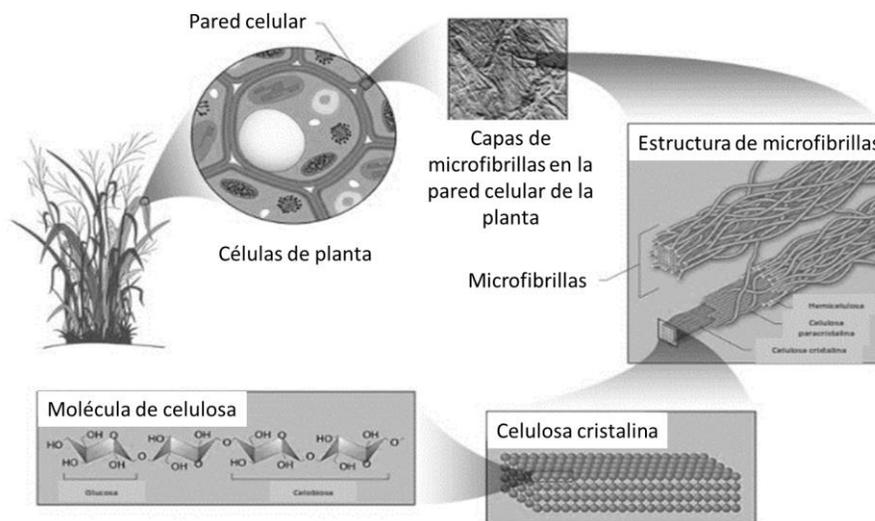
Como se ha hecho mención, el tiempo requerido para alcanzar la biodegradación de un material es un parámetro clave para el diseño adecuado de las instalaciones de compostaje de residuos sólidos, por ello es importante conocer la cinética y la biodegradación. Se han realizado diversos estudios acerca de la velocidad de biodegradación del PLA en condiciones de compostaje. Leejarkpai *et al.* [20], evaluaron la cinética de evolución del C-CO<sub>2</sub> durante la biodegradación del PLA bajo condiciones de compostaje, el modelo de cinética que utilizaron fue una reacción de primer orden, determinaron las fracciones de carbono sólido y carbono intermedio, la velocidad de hidrólisis y las constantes de velocidad de mineralización.

Souza *et al.* [46], y Husàrovà *et al.* [47], mencionan que la hidrólisis abiótica del PLA limita la velocidad de biodegradación. Asimismo, se han estudiado los parámetros que caracterizan el compostaje aeróbico y la hidrólisis abiótica, como lo es la mineralización de carbono, las constantes de velocidad de la hidrólisis y la duración de la fase de retardo mediante procedimientos de regresión

no lineal [19]. Igualmente, Santonja-Blasco *et al.* [21], estudiaron la degradación del PLA en condiciones isotérmicas a 220 °C, condiciones de biodegradación y de fotodegradación. Reportando la disminución de la masa molar bajo condiciones de biodegradación en suelo sigue un proceso de cinética de primer orden. Y que en condiciones de termodegradación y fotodegradación sigue un proceso de cinética de segundo orden. Observaron también, que en los tres mecanismos de degradación el paso principal es una escisión aleatoria de la cadena.

### 1.5.2 Celulosa

Una fibra de celulosa está constituida por moléculas de B-D-glucopiranosas. Es un polímero hidrofílico que contiene unidades monoméricas unidos por enlaces B-1,4-glucosídicos, las cuales contienen grupos hidroxilos que forman enlaces hidrógeno inter e intramolecular con la macromolécula y con otras moléculas polares. Los enlaces de hidrógeno no solamente afectan las propiedades físicas sino también la reactividad química. El principal enlace de hidrógeno se localiza entre el hidroxilo (OH), el carbono y el oxígeno del anillo de una molécula cercana. El porcentaje de celulosa varía de acuerdo al tipo de planta. Es considerado el componente orgánico más abundante sobre la tierra. Se considera policristalino debido a que sus fibras poseen zonas cristalinas incrustadas en zonas amorfas [42]. En la Figura 4, se observa la estructura molecular de la celulosa.



**Figura 4.** Representación de la molécula de celulosa [48].

### 1.5.2.1 Biodegradación de la celulosa

En el proceso de biodegradación de la celulosa por medio de compostaje, existen diferentes microorganismos como *gliocladium*, *pseudomonas*, *trichoderma* que producen enzimas, las cuales actúan simultáneamente con la hidrólisis del material, obteniendo como resultado el rompimiento de enlaces de la celulosa. Estas enzimas pueden ser de tipo *endoglucanasas* y *celobiohidrolasas*, que hidrolizan, en principio, el enlace glucosídico  $\beta$ -1,4 de la celulosa. La acción de estas enzimas es hidrolizar los enlaces ubicados principalmente en la fase amorfa de la celulosa, solubilizando las moléculas de la celulosa de alto peso molecular, sin embargo, las celobiohidrolasas son las únicas enzimas que degradan eficientemente la fase cristalina de la celulosa [22,49,50].

### 1.5.3 Nanocristales de celulosa

Las cadenas de glucopiranososa se empaquetan formando microfibrillas, éstas a su vez se agregan de tal manera que forman fibras macroscópicas y la unión de estas fibras conforman a las fibras de celulosa. Las microfibrillas contienen regiones cristalinas llamadas nanocristales de celulosa (NCC) y zonas amorfas, como se observa en la Figura 5.

Los nanocristales se pueden aislar retirando las zonas amorfas mediante tratamientos químico-mecánicos. Los nanocristales están estrechamente unidos entre sí lo que confiere buenas propiedades mecánicas.

Los métodos para aislar los nanocristales de la celulosa consisten en tratamientos físicos, biológicos (tratamiento enzimático), químicos y mecánicos, o bien una combinación de ellos [35,51,52].

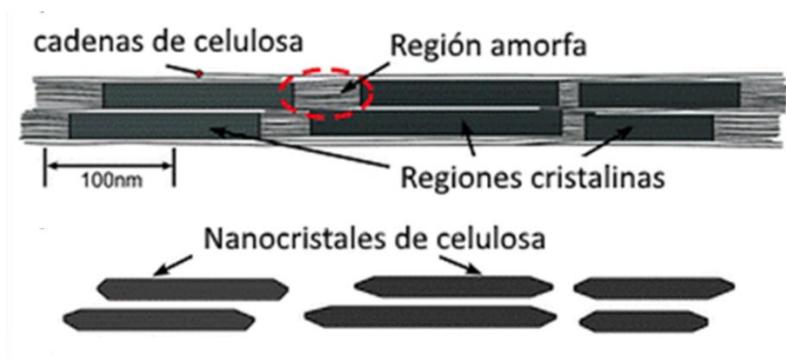


Figura 5. Representación de los NCC [35].

### 1.5.3.1 Biodegradación de nanocristales de celulosa

Se han realizado estudios acerca de la biodegradación de los nanocristales de celulosa, se ha reportado que en entornos acuosos los nanocristales de celulosa y el almidón se biodegradan con mayor facilidad que sus homólogos macroscópicos [53]. Por otro lado, en un estudio de biodegradación bajo condiciones de compostaje de un material compuesto a base de PLA/caucho natural/nanocristales de celulosa, demostraron que el material se comenzaba a desintegrar después de un mes en el medio, sin embargo, mencionan que el material compuesto presentó una baja velocidad de biodegradación para los materiales compuestos, lo cual se lo atribuyeron a los nanocristales, lo que podría perjudicar la propagación del agua por el material en comparación con el PLA [54].

## 1.6 MODELOS MATEMATICOS PARA LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN

El modelo de Monod (*ecuación III y IV*) describe la interacción entre el crecimiento de microorganismos en un cultivo por lotes y la utilización del sustrato limitativo del crecimiento en sistemas donde prácticamente todo el sustrato es transformado en biomasa [55].

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\mu_M(S*X)}{K_S+S} \quad (\text{III})$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{Y_{X/S}} * \frac{dX}{dt} \quad (\text{IV})$$

Donde:  $Y_{X/S}$  : factor de rendimiento de sustrato en producto.  $s$ : concentración del sustrato limitante.  $x$ : concentración de biomasa.  $\mu_M$ : velocidad específica máxima de crecimiento.  $K_S$ : constante de saturación o concentración del sustrato correspondiente a una velocidad específica de crecimiento.  $t$ : variación del tiempo.

La cinética de crecimiento de la biomasa se basa en dos relaciones fundamentales, la tasa de crecimiento y la utilización del sustrato. La variación con el tiempo de biomasa ( $X$ ) puede expresarse como una cinética de primer orden respecto a  $X$  (*ecuación V y VI*), con una constante de crecimiento dependiente de la concentración del sustrato  $S$ , como muestra la ecuación de Monod [29]:

$$\frac{dX}{dt} = \mu X \quad (\text{V})$$

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} = \mu X \quad (\text{VI})$$

Además, varios investigadores han estudiado mediante modelos matemáticos la cinética del compostaje que rige la biodegradación de varios tipos de residuos, incluidos polímeros biodegradables.

Komilis [56], desarrolló un modelo matemático de primer orden basado en la cinética de Monod bajo condiciones de sustrato limitante para describir la degradación orgánica de carbono a partir de residuos vegetales hasta dióxido de carbono en condiciones de compostaje. El modelo asume que el carbono orgánico sólido inicial total de un residuo sólido consta, según su facilidad de hidrólisis, de tres fracciones diferentes: fácilmente hidrolizable (Cr), moderadamente hidrolizable (Cm) y lentamente hidrolizable o recalcitrante (Cs).

Leejarkpai *et al.* [20], estudiaron la biodegradación bajo condiciones controladas de compostaje de materiales poliméricos biodegradables. Estos autores propusieron que la degradación del carbono orgánico presente en estos materiales sigue un mecanismo de degradación similar al propuesto por Komilis [56], es decir, una primera etapa de hidrólisis, asumiendo la presencia de tres tipos de carbono orgánico sólido basados en su facilidad de hidrólisis, es decir, carbono fácilmente, moderadamente y lentamente hidrolizable, que posteriormente es mineralizado por microorganismos en una segunda etapa. Este modelo ha servido para estudiar la cinética de biodegradación bajo condiciones controladas para diversos materiales. A continuación se mencionan algunos estudios que han utilizado este modelo propuesto por Leejarkpai *et al.* [20]: Stloukal *et al.* [19], estudiaron la cinética de biodegradación de nanocompuestos PLA-Montmorillonita (PLA/MMT) en condiciones controladas de compostaje. El modelo matemático logró reproducir adecuadamente la liberación de CO<sub>2</sub> de los nanocompuestos preparados con MMT prístina y modificada orgánicamente, a una concentración única (5% en peso). Stloukal *et al.* [57], estudiaron el efecto del contenido de carbodiimida en la cinética de biodegradación del PLA en condiciones controladas de compostaje. Estos autores también llevaron a cabo la hidrólisis del PLA para comparar con el comportamiento de compostaje. Para ello, se eliminó el término de mineralización del modelo matemático. Sus resultados muestran que la etapa de hidrólisis de la fracción sólida del carbono orgánico es muy importante en la biodegradación del PLA y que la incorporación de carbodiimida es capaz de reducir la hidrólisis abiótica siempre que se

agregue una cantidad mínima del aditivo. Sable *et al.*[58–60], en una serie de artículos, han utilizado el modelo de Leejarkpai *et al.*[20] para estudiar la cinética de biodegradación de diferentes materiales compuestos a base de poli-propileno (PP) en condiciones controladas de compostaje. Han estudiado mezclas de PP con PLA y nanocristales con y sin la presencia de aditivos oxo-prodegradantes. También estudiaron el efecto del contenido de ácido acrílico injertado (0-35% en peso) en el PP. Recientemente, informaron sobre el estudio del efecto de un pretratamiento abiótico (envejecimiento acelerado por UV) y del contenido de un aditivo oxo-prodegradante a base de estearato de cobalto en la cinética de biodegradación del PP. De manera similar, Kalita *et al.* [61] han estudiado con éxito la cinética de biodegradación en condiciones controladas de compostaje de PLA y sus mezclas con polietileno (PE), microcristales de celulosa (MCC), quitosano, nanocristales de celulosa (NCC) y goma arábiga utilizando el modelo de Leejarkpai *et al.* [20].

Sin embargo, hasta donde sabemos, los estudios de biodegradación, bajo condiciones controladas de compostaje, de biocompuestos a base de PLA que contienen refuerzos celulósicos de fibras a nivel micro y nano son escasos. Por lo tanto, todavía existe una falta de conocimiento en relación a estos refuerzos celulósicos en la compostabilidad del PLA. Este trabajo estudió el efecto del contenido de nanocristales de celulosa en la cinética de biodegradación de biocompuestos celulósicos a nivel multiescala basados en PLA. Para ello, el PLA se mezcló con una combinación de microcristales de celulosa (MFC) y nanocristales de celulosa (NCC), manteniendo constante el contenido total de refuerzos de fibras celulósicas. Los biocompuestos se compostaron durante 180 días, y se midió la evolución del CO<sub>2</sub> en intervalos de tiempo específicos utilizando un sistema de respirometría según la norma ASTM D 5338-15 [62]. Con el objetivo de estudiar el efecto del contenido de NCC en la cinética de biodegradación de estos biocompuestos a base de PLA a nivel multiescala, se utilizó el modelo de Leejarkpai *et al.* [20].

## CAPÍTULO II

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1 MATERIALES

Para la elaboración del material compuesto, se usaron los siguientes materiales:

Para el material compuesto se utilizó como matriz PLA en forma de pellets de Ingeo™ Biopolymer 3251D de NatureWorks LLC (Minnetonka, MN, USA) grado extrusión. Su temperatura de fusión cristalina es de 155–170 °C y su temperatura de transición vítrea es de 55-60 °C. Está diseñado para aplicaciones que requieran alto brillo, UV, resistencia mecánica y rigidez [63].

Como refuerzo se utilizaron microfibras de celulosa, las cuales fueron obtenidas mediante el método descrito por Cazaurang *et al.* [64], a partir de fibras de Henequén. También se trabajó con nanocristales de celulosa que fueron adquiridos de la Universidad de MAINE, con un 0.94 % en peso de azufre en base seca. Estos nanocristales de celulosa son producidos mediante hidrólisis ácida de la pulpa de madera con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (64 % p/p), con características dimensionales de 5 nm de diámetro y longitudes de 150-200 nm. Como agente de acoplamiento, se utilizó anhídrido maleico en polvo 95% de Sigma-Aldrich.

Para el estudio de la biodegradación se trabajó con composta madura proveniente del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., (CICY).

#### 2.2 METODOLOGÍA

El procedimiento experimental que se utilizó para la elaboración de los materiales compuestos multiescala fue el siguiente:

Se elaboraron los materiales compuestos multiescala descritos en la Tabla 1, obtenidos mediante dos etapas: extrusión y cámara de mezclado.

Se utilizó anhídrido maleico como agente de acoplamiento en cada uno de los materiales compuestos, el cual fue del 0.5 % con base al contenido total de celulosa (20 %).

*Tabla 1. Formulaciones empleadas para el proyecto.*

Número de Muestra	Nomenclatura	Contenido de PLA (%)	Contenido de micro fibra de celulosa (%)	Contenido de nanocristales de celulosa (%)	Contenido de PLA-Anhídrido maleíco (MA, %)
1	PLA	100	0	0	0
2	PLA/MA	97.5	0	0	2.5
3	PLA/MFC	77.5	20	0	2.5
4	PLA/NCC	92.5	0	5	2.5
5	PLA/MFC/NCC1	77.5	19	1	2.5
6	PLA/MFC/NCC2.5	77.5	17.5	2.5	2.5
7	PLA/MFC/NCC5	77.5	15	5	2.5

## 2.3 PREPARACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

Primeramente, se elaboró un *masterbatch* de PLA con anhídrido maleíco, que se utilizó para la fabricación de los materiales compuestos.

### 2.3.1 PLA-g-MA

El PLA 3251D se secó a vacío durante 24 h a 50 °C. A continuación, se mezcló 100 g de PLA, 2 g de anhídrido maleíco y 0.08 g de peróxido de benzofl. Posteriormente, se procesó en un equipo de extrusión de Doble Husillo de marca Brabender acoplado a un Plasticorder modelo PLE 330. La velocidad de giro fue de 8 rpm y el perfil de temperaturas a utilizar fueron de: 160, 165, 165 y 165 °C para las tres zonas del tornillo y el cabezal respectivamente. El monofilamento continuo que salió en la descarga del extrusor fue seccionado en partículas (*pellets*), el cual se conservó en desecadores a 25 °C para su posterior uso.

### 2.3.2 Elaboración del material compuesto

Primeramente, se secó el PLA, las MFC y los NCC a vacío durante 24 h a 50 °C. Para la preparación del PLA-g-MA/MFC se utilizó una relación de 60/40 empleando una cámara de mezclado marca Brabender con tres zonas de calentamiento, la temperatura fue de 170 °C para cada zona con una velocidad de 50 rpm. Se colocó el PLA-g-MA y PLA en la cámara de mezclado y durante 2 minutos se dejó mezclar el material, posterior al tiempo se añadió la MFC y se dejó mezclar durante 8 minutos. Para la preparación del PLA/NCC el procedimiento fue el mismo. Para el material compuesto multiescala PLA-g-MA/MFC/NCC, primero se colocó el PLA-g-MA y PLA en la cámara de

mezclado y se dejó mezclar por 2 minutos, enseguida se agregó NCC dejando mezclar por 3 minutos, por último, se añadió la MFC dejando mezclar durante 5 minutos.

## **2.4 ELABORACIÓN DE PLACAS POR EL MÉTODO DE MOLDEO POR COMPRESIÓN**

Para realizar las placas del material compuesto multiescala, se utilizó una prensa manual, marca Carver, modelo 2699. Se calentó la prensa a 170 °C de temperatura, mientras alcanzaba la temperatura se forraron moldes con dimensiones de 12 \* 0.1 \* 12 cm con papel aluminio. Se aplicó cera desmoldante para que sea retirada la placa con facilidad al término de su formación. Se colocó el material compuesto multiescala en el molde antes mencionado. Se introdujo el material a la prensa, y se esperó a que reblandezca el material (~2 min). Se ejerció una presión de 2000 psi durante 1 minuto; seguidamente, se liberó la presión por 15 segundos, al liberarse la presión dejamos que el material pueda reacomodarse en el molde. Al término se aumentó nuevamente la presión a 3500 psi durante 1 minuto, al aumentar la presión nos permite eliminar las burbujas que se forman durante el procedimiento, se liberó nuevamente la presión por 15 segundos y al término se aumentó nuevamente la presión a 5500 psi durante 30 segundos, se liberó la presión por 15 segundos. Por último, se mantuvo la presión de 5500 por 2.5 minutos, para después dejar enfriar con agua conservando esta presión (~9 min). En la Figura 6, se presentan imágenes de los compuestos multiescala obtenidos mediante la técnica moldeo por compresión.



*Figura 6. Compuesto mueltiescala obtenidos por el método de moldeo por compresión.*

## **2.5 TERMO-OXIDACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO**

Cuando el PLA se expone al calor y al oxígeno, se produce un proceso de termo-oxidación, lo cual conlleva una disminución del peso molecular y la formación de nuevos grupos carbonilo e hidroxilo [41]. Para el tratamiento de termo-oxidación de las muestras, cada una de las formulaciones se colocaron por separado en bandejas de aluminio y se introdujeron a un horno de convección por 24, 48, 93 y 160 h a 70 °C, posterior al tiempo se colocaron de inmediato sobre una superficie de metal a 15 °C, por último, las muestras fueron colocadas en un desecador durante 24 h para acondicionarlas a temperatura ambiente.

## **2.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO**

La caracterización de los materiales compuestos se realizó antes y después de ser termo-oxidados.

### ***2.6.1 Espectroscopía Raman***

La caracterización química de las muestras se llevó a cabo utilizando la técnica de RAMAN, esto para conocer los cambios químicos inducidos por termo-oxidación en las muestras. Las muestras fueron analizadas en el rango 3200-100  $\text{cm}^{-1}$  utilizando un espectrómetro Raman inVia Renishaw (Renishaw, Gloucestershire, Reino Unido). Se utilizó un láser de 532 nm a una potencia del 5 % como fuente de radiación de excitación. El tiempo de exposición fue de 100 ms.

### ***2.6.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)***

La estabilidad térmica del material compuesto multiescala fue investigada usando un equipo de la marca Perkin Elmer TGA7, USA. Las muestras de cada material (10 mg) fueron calentadas de temperatura de 40 °C hasta 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de nitrógeno de 100 ml/min. Los termogramas se registraron por triplicado y los resultados informados son el promedio de las tres mediciones.

## **2.7 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA**

La caracterización de la composta se estudió mediante la determinación del pH (NMX-AA-1984), de sólidos totales, de materia orgánica y de nitrógeno Kjeldahl. Para medir el tiempo y la cantidad de  $\text{CO}_2$  que liberan las muestras durante el proceso de compostaje se llevará a cabo siguiendo la norma ASTM D 5338-15 [62].

### ***2.7.1 Determinación de pH***

Para la determinación de pH se colocó 10 g de muestra (composta) en un vaso de precipitado y se le adicionó 90 mL de agua destilada. La mezcla composta/agua se agitó durante 15 minutos en una placa de agitación, dejándola reposar durante 30 minutos. El precipitado se separó y vertió en un vaso de precipitado para la medición del pH [65].

### ***2.7.2 Determinación de sólidos totales***

La determinación de sólidos totales se realizó por triplicado. Se colocó 3 crisoles en un horno de convección a 105 °C hasta alcanzar el peso constante de cada crisol. Una vez alcanzado el peso constante de los crisoles, se adicionaron 3 g de composta en cada uno de ellos, los crisoles

conteniendo las muestras se mantuvieron en el horno registrando la masa cada determinado tiempo hasta alcanzar el peso constante de cada muestra.

El contenido de sólidos totales en base a muestra húmeda se expresa en porcentaje, el cual se determinó mediante la *ecuación VII*.

$$ST (\%) = \frac{b}{a} * 100 \quad (\text{VII})$$

Donde *a* es la masa en gramos de la composta tal como se recibió (húmeda) y *b*, es la masa en gramos de la composta seca a 105 °C. El contenido de agua en base a muestra húmeda, se cuantificó de acuerdo a la *ecuación VIII* [66]:

$$\text{Humedad (\%)} = 100 - \% ST \quad (\text{VIII})$$

### **2.7.3 Determinación de materia orgánica**

Una vez determinado los sólidos totales, los crisoles conteniendo la muestra seca, fueron colocados en una mufla modelo Furnace, a 550 °C durante 2 h, para cuantificar el contenido de la materia orgánica de acuerdo con la *ecuación IX*:

$$\text{M.O (\%)} = \frac{b-c}{b} * 100 \quad (\text{IX})$$

Donde *b*, es la masa en gramos de la muestra de composta seca a 105 °C y *c*, es la masa en gramos de la muestra después de calcinarla. Con los resultados obtenidos de la materia orgánica se determinó el contenido de carbono orgánico, de acuerdo con la *ecuación X* [67–69]:

$$\text{Carbono orgánico (\%)} = \frac{\text{Materia Orgánica (\%)}}{1.8} \quad (\text{X})$$

En la mayoría de los laboratorios se utiliza un factor de corrección de Van Benmelen de 1.8, el cual resulta de la suposición de que la materia orgánica contiene un 57 % de carbono [66].

## **2.8 BIODEGRADACIÓN BAJO CONDICIONES DE COMPOSTAJE**

### **2.8.1 Sistema empleado para la biodegradación**

De los laminados multiescala obtenidos, se obtuvieron muestras de un tamaño de 0.5 \* 0.5 cm y de grosor 0.1 cm para introducirlas en la composta y ser estudiadas siguiendo la norma ASTM D 5338-

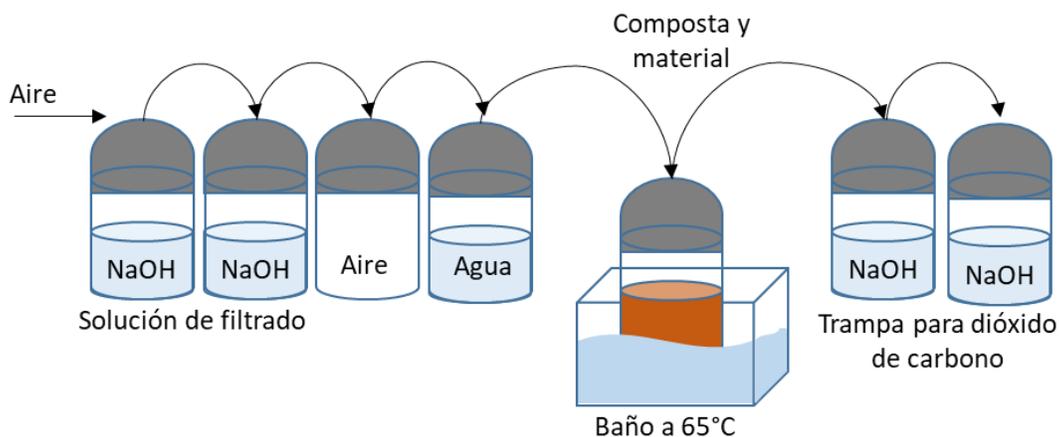
15 [62]. Las probetas se colocaron directamente en la composta para ser biodegradadas durante 6 meses. Los muestreos de NaOH se realizaron cada 7 días. El experimento se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D 5338-15 para determinar el tiempo y la cantidad de CO<sub>2</sub> que liberan las muestras durante el proceso de compostaje [62].

El sistema, estuvo ubicado en un lugar con poca luz, se mantuvo cubierto durante todo el experimento. La metodología fue la siguiente: El aire provisto por el compresor pasaba por un sistema de tres recipientes; el primero contuvo sílice y los otros dos NaOH, que limpiaba el aire de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

El aire libre de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O pasaba por un sistema de tuberías el cual suministraba de aire a los recipientes de compostaje que contenían la composta y la muestra. Los recipientes de compostaje estuvieron sumergidos en un medio acuoso a una temperatura controlada de 65 °C.

En los recipientes de compostaje se colocaron 60 g de composta y 10 g de muestra, los recipientes se pesaron antes de iniciar la prueba; se llevó a cabo un control para monitorear la efectividad de la composta, el cual consistió en introducir un recipiente que solo contenía composta, otro sirvió de control positivo que fue composta y almidón; y el de control negativo, composta y polietileno de baja densidad (PE).

Los gases liberados por el proceso de biodegradación pasaron a través de una tubería a un sistema que consta de tres recipientes, de los cuales uno tendrá sílice que filtró el H<sub>2</sub>O y los otros dos NaOH, que atraparon el CO<sub>2</sub> liberado por el proceso de biodegradación. El CO<sub>2</sub> atrapado en las últimas 2 botellas se titularon para determinar la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado por las muestras. En la Figura 7, se puede observar una representación del sistema empleado.



*Figura 7. Esquema del sistema de biodegradación aeróbica de materiales compuestos.*

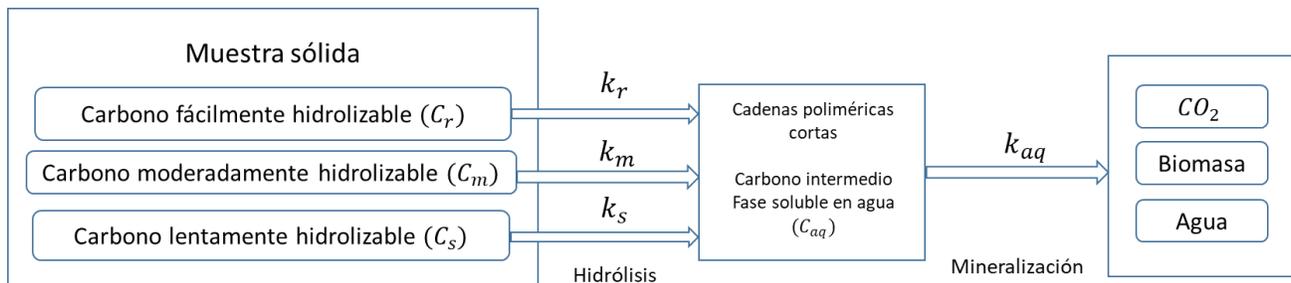
Se realizó el estudio al material compuesto multiescala PLA/MFC/NCC1, PLA/MFC/NCC2.5, PLA/MFC/NCC5 y las muestras de control: muestra positiva (almidón), muestra negativa (PE), así como la composta sin muestra alguna, de igual forma se estudiaron las muestras PLA/MA, PLA/MFC y PLA/NCC. Cabe mencionar que las muestras introducidas a la prueba de compostaje fueron muestras a las cuales se modificaron con el tratamiento termo-oxidativo por 160 h a 70 °C. En la Figura 8, se puede observar una distribución real del sistema utilizado.



*Figura 8. Sistema de biodegradación aeróbica de materiales compuestos.*

## **2.9 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN**

Con el fin de estudiar la cinética de biodegradación se utilizó como base el modelo propuesto por Leejarkpai *et al.* [20], que asigna al carbono presente tres distintas características basadas en su facilidad para ser hidrolizados: fácilmente, moderadamente y lentamente. El modelo consiste en dos etapas, como se muestra en la Figura 9. La primera es una etapa primaria, aquí se encuentra el material a biodegradar, que mediante una reacción oxidativa el polímero comienza a presentar un rompimiento de cadenas de menor tamaño, en esta etapa se observa tres tipos de carbono de acuerdo a la facilidad de hidrolizarse, alcanzando así un carbono intermedio al cual se le conoce como un carbono acuoso. La etapa siguiente es la degradación secundaria, aquí comienza la mineralización para obtener los productos finales, CO<sub>2</sub>, biomasa y agua [20,56].



**Figura 9.** Diagrama del proceso de biodegradación durante compostaje aeróbico [20,56].

La solución analítica del modelo propuesto se expresa mediante la *ecuación XI* para  $t > c$  o 0 para  $t \leq c$ , donde  $c$  es la duración de fase de retardo (días) durante la fase inicial de biodegradación antes del inicio de la producción de  $CO_2$  (días);  $t$  es el tiempo (días);  $C_{T-t}$  expresa el porcentaje de la producción total acumulada de C- $CO_2$  en tiempo ( $t$ , días);  $C_{r0}$ ,  $C_{m0}$  y  $C_{s0}$  son porcentajes de carbono sólido inicial hidrolizados rápidamente, medianamente y lentamente, respectivamente;  $C_{aq0}$  es el porcentaje de carbono sólido intermedio inicial (carbono soluble en agua). Los parámetros cinéticos  $k_{hr}$ ,  $k_{hm}$  y  $k_{hs}$  ( $día^{-1}$ ) expresan constantes de velocidad de la hidrólisis de primer orden rápidamente, medianamente y lentamente. Mientras que,  $k_{aq}$  ( $día^{-1}$ ) representa la constante de velocidad para mineralizar el carbono soluble en agua en  $CO_2$ .

Se realizó un ajuste de curvas no lineal utilizando el programa informático Origin 8.5 para calcular la constante de velocidad para el carbono acumulado liberado como  $CO_2$  durante la degradación de los materiales. En la *ecuación XI* se ilustra una reacción de primer orden en serie con una fase de retardo para la degradación. Por lo tanto, cada material en condiciones aeróbicas biodegradables proporciona los valores constantes de  $k_{aq}$ ,  $k_{hr}$ ,  $k_{hm}$ ,  $C_{r0}$ ,  $C_{m0}$ ,  $C_{s0}$  y  $C_{aq0}$ .

Para llevar a cabo la ecuación antes mencionada es necesario conocer la concentración de  $CO_2$  liberado, la materia soluble en agua, los porcentajes de carbono sólido inicial hidrolizados y la duración de la fase de retardo (acuoso).

$$C_{Tt} \left\{ \begin{array}{l} C_{aq0} * (1 - e^{-k_{aq}(t-c)}) \\ + \left[ C_{r0} * \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq}-k_{hr}} e^{-k_{hr}(t-c)} + \frac{k_{hr}}{k_{aq}-k_{hr}} e^{-k_{aq}(t-c)}\right) \right] \\ + \left[ C_{m0} * \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq}-k_{hm}} e^{-k_{hm}(t-c)} + \frac{k_{hm}}{k_{aq}-k_{hm}} e^{-k_{aq}(t-c)}\right) \right] \\ + \left[ C_{s0} * \left(1 - \frac{k_{aq}}{k_{aq}-k_{hs}} e^{-k_{hs}(t-c)} + \frac{k_{hs}}{k_{aq}-k_{hs}} e^{-k_{aq}(t-c)}\right) \right] \end{array} \right. \quad (XI)$$

Para  $t > c$  o  $C_{Tt} = 0$  para  $t < 0$

El carbono sólido total inicial (%)  $C_{ti}$  comprende el carbono soluble inicial fácil, moderado, lento y el porcentaje inicial de carbono soluble intermedio:

$$C_{ti} = C_{r0} + C_{m0} + C_{s0} + C_{aq0} \quad (XII)$$

Una ecuación similar puede establecerse para las condiciones finales:

$$C_{tf} = C_{rf} + C_{mf} + C_{sf} + C_{aqf} \quad (XIII)$$

Para las constantes de velocidad:

$$0 \leq k_{hs} < k_{hm} < k_{hr} \ll k_{haq} \quad (XIV)$$

Además, todos los parámetros cinéticos tienen valores positivos.

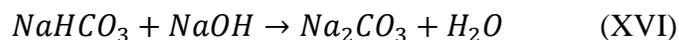
### 2.9.1 Concentración de $CO_2$ liberado

El  $CO_2$  generado durante la prueba de biodegradación será capturado en 80 mL a una concentración 0.030 N de NaOH y será precipitado como  $NaCO_3$ . La cantidad que se produzca de  $CO_2$  se determinará titulando el NaOH de cada trampa con HCl a una concentración 0.025 N, utilizando como indicador fenolftaleína.

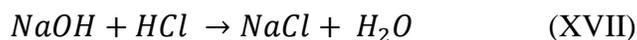
Considerando que los iones carbonatos son titulados a un pH menor a 6 [70], se llevó a cabo una segunda titulación utilizando un indicador cuyo intervalo de pH estuviera entre 5-3, para este efecto se utilizó una solución de indicador rojo congo al 0.1%. El volumen requerido para neutralizar los carbonatos fue tomado cuando la solución se tornaba de rojo a azul violeta. El  $CO_2$  fue determinado de acuerdo con las siguientes reacciones descritas por Kale *et al.* [71].

Primero el  $CO_2$  reacciona con el hidróxido formando ácido carbónico y posteriormente carbonato de sodio.

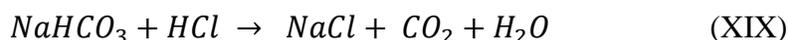




En la primera titulación el hidróxido de sodio remanente es neutralizado por el ácido titulante al mismo tiempo el carbonato de sodio reacciona con el titulante para formar el carbonato ácido de sodio [72]:



En la segunda titulación el ácido carbónico reacciona con el ácido clorhídrico para formar una mol de CO<sub>2</sub>.



De esta manera los moles de CO<sub>2</sub> están en función del doble del volumen gastado en la segunda titulación (V<sub>2</sub>) [72], correlacionándolo con el volumen de la alícuota tomada y el volumen total el CO<sub>2</sub> se obtiene:

$$(CO_2)_T = \frac{2V_{2HCl} * N_{HCl} * 44}{1000} * \frac{V_T}{V_m} \quad (XX)$$

La cantidad total de la evolución de CO<sub>2</sub> se calculará por referencia al reactor de control que no tendrá muestra, la cual será nuestro blanco (reactor blanco). El porcentaje de biodegradación de la muestra se calculará de acuerdo con la *ecuación XXI*:

$$Biodegradación (\%) = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{TCO_2} * 100 \quad (XXI)$$

Donde (CO<sub>2</sub>)<sub>T</sub> es la cantidad acumulada de dióxido de carbono que se genera en cada reactor con composta y muestra en el tiempo, en gramos por reactor; (CO<sub>2</sub>)<sub>B</sub> es la cantidad media acumulativa de dióxido de carbono desprendido en el reactor blanco, en gramos por reactor. La cantidad teórica de CO<sub>2</sub> (TCO<sub>2</sub>), en gramos por reactor, se calculará mediante la siguiente *ecuación XXII*:

$$TCO_2 = M_{Tot} * C_{Tot} * \frac{44}{12} \quad (XXII)$$

Donde  $TCO_2$  es la cantidad teórica de dióxido de carbono que puede producir la muestra, esto es en gramos por reactor;  $M_{Tot}$ , es el total de sólidos secos en gramos en la muestra añadida a los reactores al inicio de la prueba;  $C_{Tot}$ , es la proporción total de carbono orgánico en los sólidos secos en la muestra; 44 y 12 son la masa molecular de dióxido de carbono y la masa atómica de carbono, respectivamente.

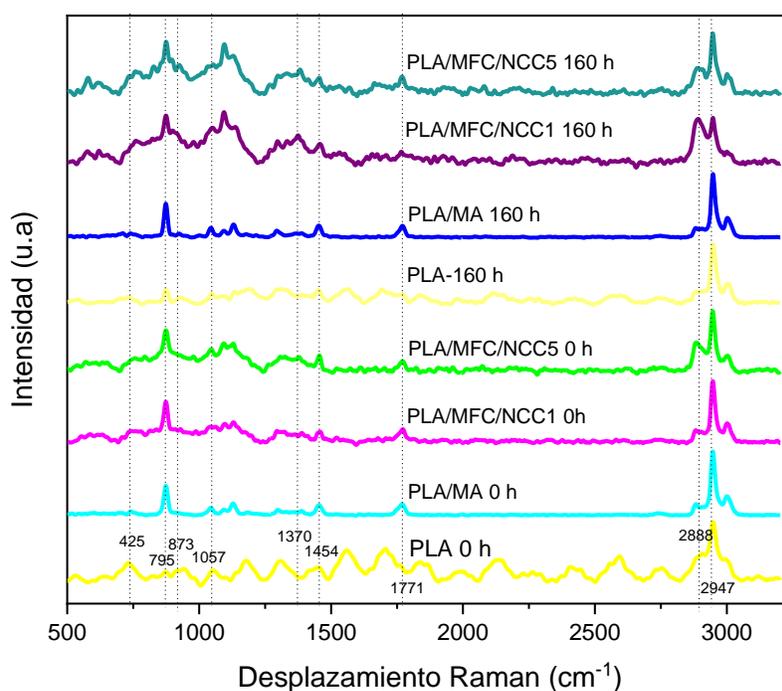
## CAPÍTULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO

##### 3.1.1 Espectroscopía Raman

Después de termo-oxidar los compuestos multiescala se realizó la caracterización de los mismos antes y después de la degradación. La Figura 10, muestra los espectros de Raman de los ensayos realizados a las muestras PLA, PLA/MA, PLA/NCC y PLA/NCC/MFC, antes y después de termo-oxidarlos a 70 °C durante 160 h.



*Figura 10. Espectros Raman del PLA y materiales compuestos PLA/MA, PLA/MFC/NCC1, PLA/MFC/NCC5 sin termo-oxidación previa y a 160 h de termo-oxidación.*

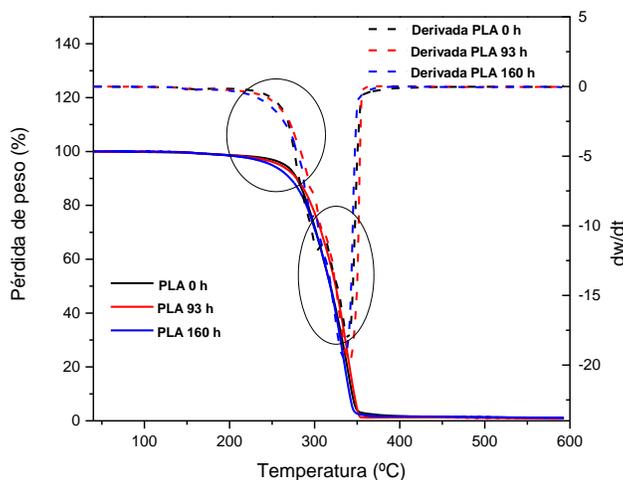
Como se puede observar los picos ubicados a 873 y 1454 cm<sup>-1</sup> representan los estiramientos asimétricos del CH<sub>3</sub>. La banda de estiramiento ubicado en 1771 cm<sup>-1</sup> muestra el área amorfa del PLA, antes y después de la termo-oxidación, se observa que existe una disminución en ese pico para las muestras multiescala, esto indicaría que la tasa de enfriamiento al término del proceso fue rápida

como se planteó en la metodología y la zona cristalina disminuyó [73]. Otro aspecto que se puede observar es en la banda ubicada en  $2888\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la estructura de la celulosa (CH y  $\text{CH}_2$ ). Se puede observar que en el material compuesto PLA/MFC/NCC1 se registra un aumento en lo ancho y altura de ese pico después de termo-oxidarlos a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ , esto podría deberse a que, al mezclarlo con el PLA, la zona cristalina aumentó. En cambio, en el material PLA/MFC/NCC5 se observó una disminución de ese pico después de termo-oxidarlo, este cambio puede deberse a que al tener un porcentaje mayor de NCC, quizás, fueron más degradados en el proceso termo-oxidativo [74].

### 3.1.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación, se observan los termogramas TGA y DTGA (derivada del TGA) para el PLA termo-oxidado a 0, 93 y 160 h, así como para los materiales compuestos multiescala PLA/MFC/NCC, PLA/MFC/NCC2.5 y PLA/MFC/NCC5 termo-oxidados a 0, 93 y 160 h.

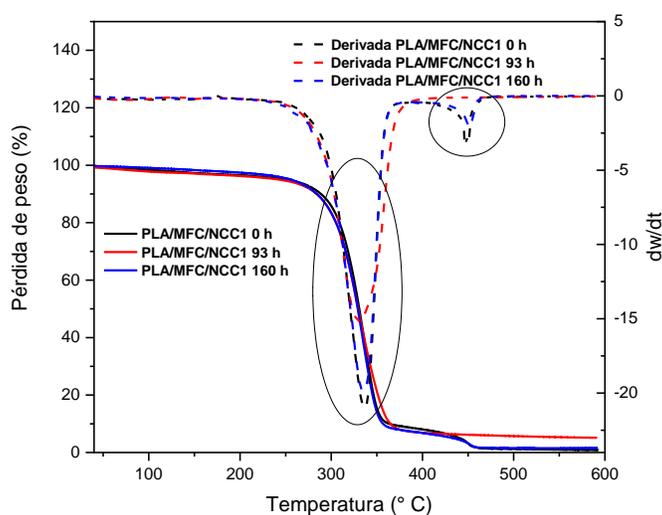
En la Figura 11, se observó una disminución de la temperatura de degradación de  $15\text{ }^\circ\text{C}$  del PLA termo-oxidado durante 160 h respecto al PLA sin termo-oxidar, es posible que durante el tratamiento térmico hubo una disminución del peso molecular y la estabilidad térmica.



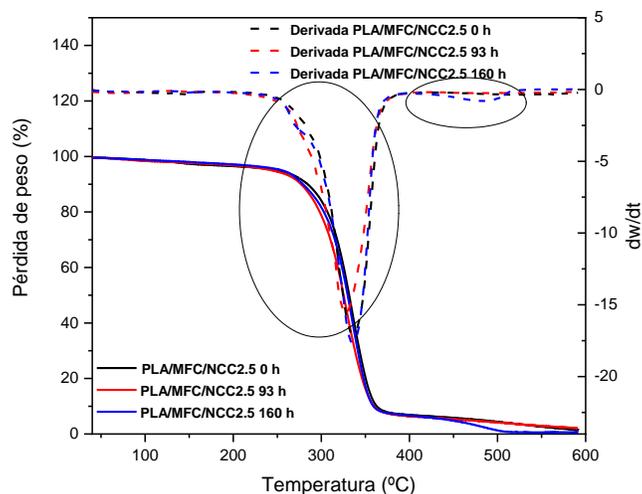
*Figura 11. Termograma de TGA y DTGA del PLA termo-oxidado a 0, 93 y 160 h.*

En la Figura 12, 13 y 14 se observa los materiales compuestos multiescala termo-oxidados a 93 y 160 h, así como del material compuesto sin termo-oxidar. La similitud en la degradación inicial presentadas en las gráficas es de una pequeña disminución en el peso, cerca del 8 y 10 %, en el rango

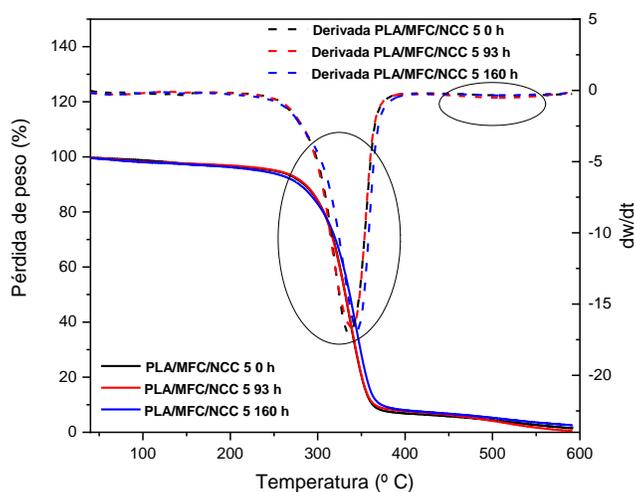
de la temperatura de 40 a 100 °C. Lo que se puede atribuir a la liberación de humedad presente en las muestras. A partir de 250 °C comienza una disminución de peso en las muestras, sin embargo, a partir de 280 °C se observa una pérdida de peso para las tres muestras, esta pérdida se debe a los tratamientos realizados en la fabricación del material compuesto, así como el tratamiento termo-oxidativo, y esto indicaría el comienzo de la descomposición del PLA y de la celulosa [75,76]. También, se observa un cambio cerca de 450 y 550 °C lo que se atribuye a la oxidación y calcinación de productos de alto peso molecular. Por otro lado, los materiales compuestos presentaron una disminución de la temperatura de degradación conforme incrementaba el contenido de NCC, así como al tratamiento termo-oxidativo. Puede deberse que al disminuir el peso molecular también disminuyó la estabilidad térmica, ya que se ha reportado que al añadir NCC al PLA la estabilidad térmica disminuye debido a los grupos sulfato [77,78].



*Figura 12. Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC1 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h.*



*Figura 13. Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC2.5 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h.*



*Figura 14. Termograma de TGA y DTGA de PLA/MFC/NCC5 termo-oxidado a 0, 93 y 160 h.*

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA

Se realizó la caracterización de la composta que se utilizó en el estudio de la cinética de biodegradación. La composta original se tamizó con una malla de 10 mm y posteriormente se caracterizó, midiendo las siguientes propiedades de acuerdo al apartado 2.7, obteniendo los siguientes resultados: pH  $7.63 \pm 0.015$ , sólidos totales en base a muestra húmeda:  $50.318 \pm 0.15$  %, contenido

de agua en base a muestra húmeda:  $49.682 \pm 0.2$  %, materia orgánica en base a muestra seca:  $36.006 \pm 0.14$  %, carbono orgánico en base a muestra seca:  $20.003 \pm 0.08$  % y C/N:  $11.463 \pm 0.025$  %. El nitrógeno y el carbono orgánico se determinaron mediante análisis elemental usando un Analizador Elemental Thermo-scientific Flash 2000. Se realizó en el Centro de Investigación Científica de Yucatán A. C. el análisis de hongos y bacterias para determinar la presencia de estos mediante aislamiento directo, al utilizar agar de patata glucosado (PDA), esta técnica, mostró la presencia de hongos y la presencia de bacterias formadora de esporas. De acuerdo a los datos obtenidos e investigaciones reportadas anteriormente, los parámetros muestran una composta madura, lo que permite ser óptimo para utilizarlo como medio de biodegradación [29,31,34].

### 3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA COMPOSTA RESIDUAL

Al término de la biodegradación se caracterizó nuevamente la composta residual, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Comparación de la caracterización de la composta inicial y la composta residual.

Muestra	Sólidos totales en base a muestra húmeda (%)	Contenido de agua en base a muestra húmeda (%)	Materia orgánica en base a muestra seca (%)	Carbono orgánico en base a muestra seca (%)	pH	C/N (%)
PLA	51.764	48.236	32.472	18.040	8.08	17.247
PLA/MFC	51.700	48.300	37.074	20.597	8.12	11.493
PLA/NCC	51.743	48.257	30.186	16.770	8.43	12.992
PLA/MFC/NCC1	51.744	48.256	38.013	21.118	8.13	11.335
PLA/MFC/NCC2.5	51.812	48.188	35.661	19.812	8.27	10.941
PLA/MFC/NCC5	51.823	48.177	37.807	21.004	8.1	10.617
Almidón	49.508	50.492	17.964	16.770	8.01	17.933
Composta biodegradada	50.798	49.202	39.208	21.782	7.26	10.477
Composta inicial	50.318	49.682	36.006	20.003	7.63	11.463

Se puede observar que la cantidad de sólidos totales aumentó de 2.746 a 2.991 %, esto podría ser debido a que una parte del material se convirtió en *humus*, lo que provocaría un aumento en los sólidos presentes y con ello un aumento en la materia y carbono orgánico residual. Por otro lado, se observó

una disminución en el contenido de agua, esto podría ser debido a que las muestras estaban a una temperatura de 65° C y esto ocasionó pérdidas. El aumento de pH nos indica que se obtuvo una composta madura como menciona Suler *et al.* [32] , ya que por debajo de este pH indicaría que el material aún no está maduro.

La relación de C/N también es otro parámetro importante, Golueke *et al.* [79], mencionan que la relación C/N por debajo de 20 % es indicativo que la composta llegó a la última etapa y una relación debajo de 15 % sería lo óptimo para indicar la madurez de la composta.

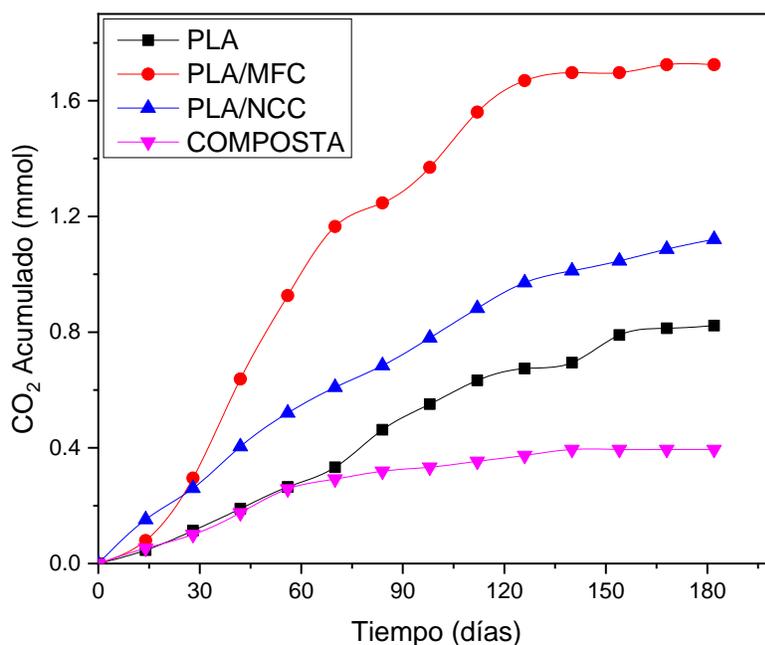
### **3.4 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIODEGRADACIÓN**

Con la finalidad de analizar la cantidad de CO<sub>2</sub> liberado durante la biodegradación de las muestras, se determinó por titulación de la solución de NaOH de la prueba de cada muestra y el blanco con ácido clorhídrico ~0.05 N a punto final de fenolftaleína. La frecuencia de titulación fue hecha cada 7 días durante 182 días, esta prueba se realizó por triplicado.

#### ***3.4.1 Concentración de CO<sub>2</sub> liberado***

Para verificar que el sistema respirométrico cumple con los requisitos establecidos en la norma ASTM D 5338-15 [62], se realizó la biodegradación del PLA original y el PLA termo-oxidado utilizando almidón como control positivo y polietileno de baja densidad (PE) como control negativo. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Figura 15.

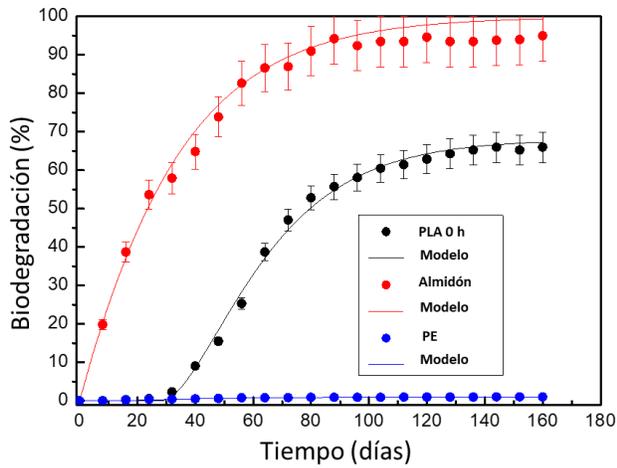
En la Figura 15, se muestra el comportamiento de la liberación de CO<sub>2</sub> que presentan los materiales compuestos multiescala. Se observa desde el día 14 una diferencia entre los materiales. El material que contiene NCC es el que mayor liberación de CO<sub>2</sub> presenta durante los primeros días, sin embargo, después del día 30, el material que contiene MFC es el que mayor liberación presenta, y se mantiene así durante todo el tiempo de estudio. El material que solo contiene PLA es el material que menos liberación tuvo. Se reporta que la presencia de la celulosa en el PLA aumenta esta biodegradación, debido a la hidrofilia del tenso activo, por otro lado, la concentración presente de los refuerzos celulósicos es baja y eso ayuda a tener una mejor distribución en el material, ayudando así a los microorganismos a interactuar de mejor manera con el material [45].



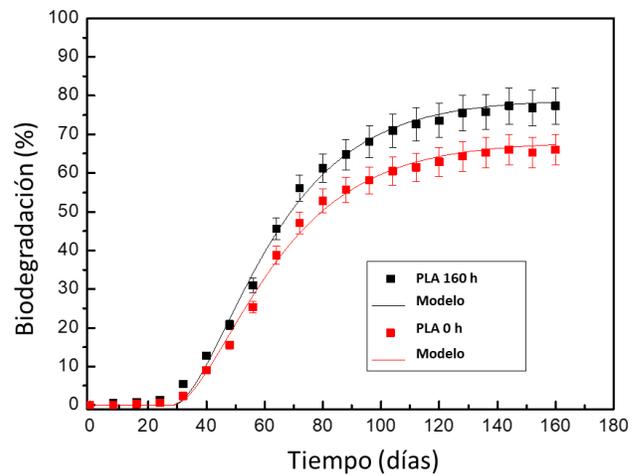
*Figura 15. Curva de liberación de CO<sub>2</sub> acumulado del PLA, los materiales compuestos multiescala termo-oxidados (PLA/MFC y PLA/NCC).*

De los datos obtenidos de la liberación de CO<sub>2</sub>, se calculó el porcentaje de biodegradación para todos los materiales compuesto multiescala, cuyos resultados se pueden ver en la Figura 16, 17 y 18.

En la Figura 16-a se puede observar que el control positivo (almidón) se degrada en más de un 70 % durante los primeros 45 días, se observa que no hay tiempo de inducción ni fase de latencia. Por otro lado, es evidente que el control negativo (PE) prácticamente no se biodegrada. En la Figura 16-b, se muestra el comportamiento del PLA. El PLA prístino presenta una curva de biodegradación característica de tipo sigmoideal con una fase de latencia de casi un mes y una biodegradación máxima del 65 %. En cuanto al PLA termo-oxidado, se observa un comportamiento similar en cuanto a la evolución de la biodegradación, pero con una fase de retardo más corta (25 días) y una biodegradación mayor (72 %). Estos resultados demuestran que el sistema respirométrico es adecuado para este estudio y que el tratamiento abiótico (termo-oxidación) aumenta la biodegradabilidad del PLA en condiciones controladas de compostaje[62,80–82].



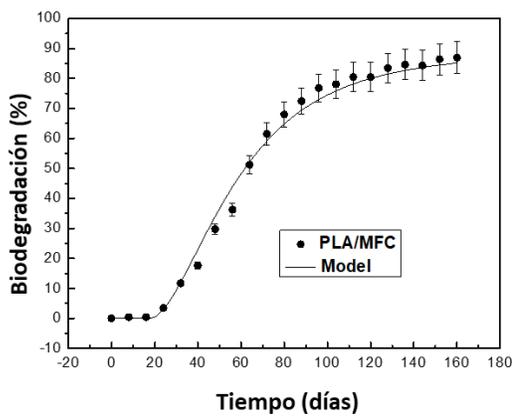
(a)



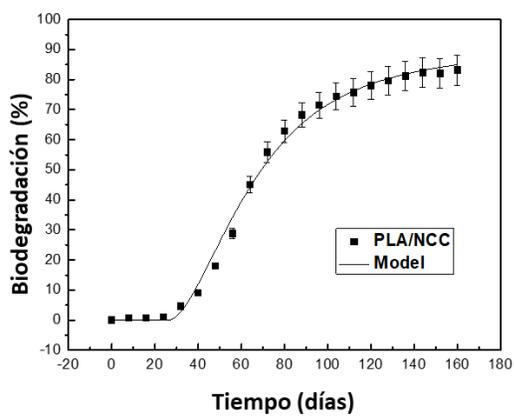
(b)

*Figura 16. Curvas de biodegradación para: (a) control positivo (almidón), negativo (PE) y PLA prístino; (b) PLA prístino y termo-oxidado 160 h.*

También, se pueden observar el comportamiento del PLA y la composta, durante los primeros días de ensayo, las muestras, comienzan a comportarse de manera similar, posterior al día 56, se observa un cambio considerable en las muestras de estudio. El PLA comienza a mostrar una biodegradación reflejada en la liberación de  $\text{CO}_2$ . Debido a la estructura química del PLA, los microorganismos tardan un poco en asimilar el material, por ello se observa un comportamiento similar en los primeros 30 días de estudio entre la composta y el material, por lo que se observa los primeros días es lo que libera únicamente la composta [83,84].



a)



b)

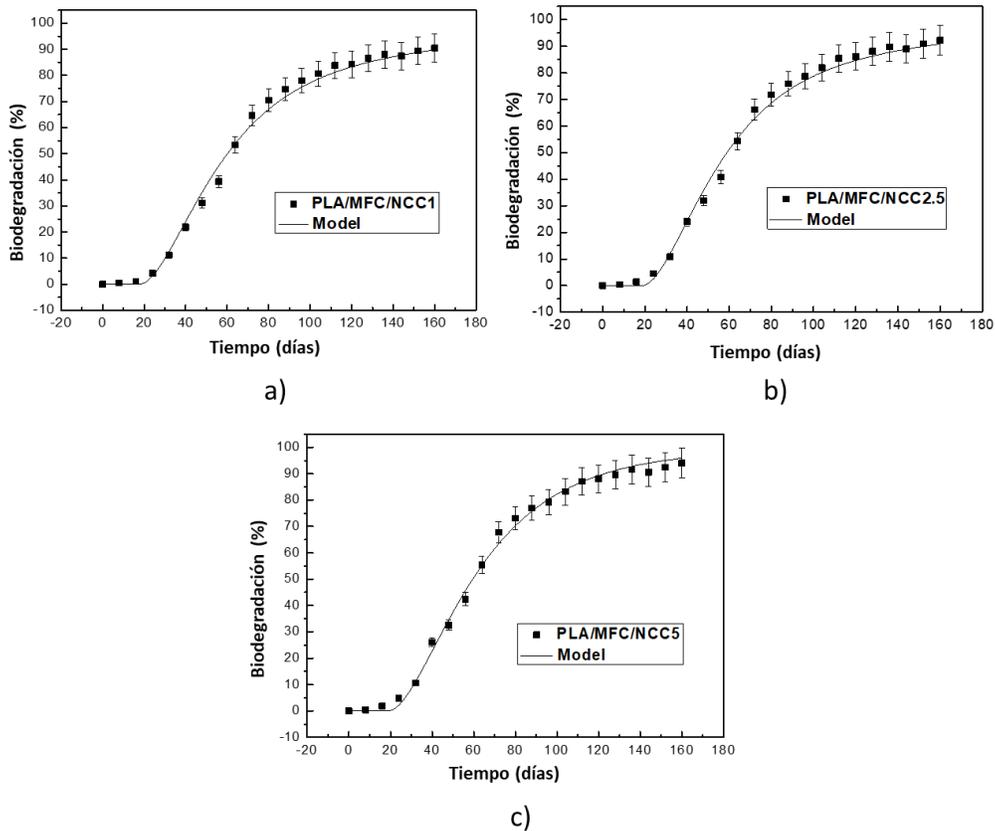
*Figura 17. Curvas de biodegradación de los materiales compuestos a) PLA/MFC y b) PLA/NCC*

En la Figura 17 se puede observar las curvas de biodegradación para los materiales PLA/MFC y PLA/NCC. La Figura 17-a muestra la curva de biodegradación para el material biocompuesto PLA/MFC, donde se puede observar la presencia de una fase de retardo de 18 días y que el material alcanzó alrededor del 87 % de mineralización después de 180 días de incubación. Al comparar estos resultados con el PLA original, se puede ver que la incorporación del 20 % de microfibras de celulosa aumenta en un 30 % la biodegradación del PLA, mientras que disminuye la fase de retardo en un 35 %. En comparación con el PLA termooxidado, el aumento en la mineralización y la disminución en la fase de retardo fueron del 13 % y 25 %, respectivamente. Esto concuerda con investigaciones de varios autores [85–87]. La curva de biodegradación para el nanocompuesto PLA/NCC se muestra en la Figura 17-b, donde se puede observar que se alcanzó una biodegradación del 83 % después de 180 días de compostaje, con una fase de retardo de 24 días. En comparación con el PLA termo-oxidado, la presencia del 5 % de nanocristales de celulosa mejora la biodegradación del PLA en un 8 %, mientras que la fase de retardo permanece similar. Al comparar PLA/NCC con PLA/MFC, se puede ver que ambas fibras celulósicas promueven una biodegradación similar del PLA, aunque sus contenidos son muy diferentes. Este comportamiento puede deberse a una mayor cantidad de área de contacto que tienen los NCC con la matriz de PLA debido a su tamaño nanométrico [43].

En la Figura 18, se presenta la acumulación de CO<sub>2</sub> liberado por los diferentes materiales multiescala estudiados durante el composteo. Las muestras que contienen el material compuesto multiescala, continúan presentando una liberación de CO<sub>2</sub> constante durante el tiempo de estudio. Durante los primeros 30 días de estudio el PLA/MFC/NCC1, PLA/MFC/NCC2.5 y PLA/MFC/NCC5 presentan una liberación de CO<sub>2</sub> similar, sin embargo, a partir del día 42, comienzan a comportarse de manera diferente, se observa una disminución en la liberación de CO<sub>2</sub> conforme aumenta el porcentaje de NCC en el material compuesto. Estas diferencias empiezan a ahondarse conforme se incrementa el tiempo de incubación hasta que un nuevo cambio en el comportamiento se hace evidente a los 56 días, en donde el material el PLA/MFC/NCC2.5 disminuye cierto porcentaje de la liberación de CO<sub>2</sub>, manteniéndose como el material con menos porcentaje de liberación de CO<sub>2</sub>, durante este estudio.

Por otro lado, el material compuesto PLA/MFC/NCC5, que contiene mayor porcentaje de NCC en su composición, tiende a biodegradarse con mayor facilidad que todos los demás. Este comportamiento puede ser atribuido a la alta concentración de NCC, dando lugar a una aglomeración y esto hace que presente una degradación más rápida, no se encuentra distribuido, y al ser una fase continua es más fácil a biodegradarlos. Es importante señalar que la inclusión de las microfibras de celulosa aumenta

en un 120 % la biodegradabilidad del PLA y finalmente la inclusión de ambos refuerzos celulósicos en la matriz de PLA incrementa en un 170 % su biodegradación, este aumento es principalmente por la presencia simultánea, sugiriendo una interacción entre las fibras de celulosa y los nanocristales de celulosa [88].



*Figura 18. Curva de biodegradación de los compuestos multiescala termo-oxidados (PLA/MFC/NCC) con diferente contenido de NCC: a) 1%, b) 2.5% y c) 5%.*

La Figura 18-a muestra la curva de biodegradación para el PLA/MFC que contiene un 1 % de nanocristales de celulosa, manteniendo un total del 20 % de refuerzos celulósicos, PLA/MFC/NCC1. En esta Figura se puede observar que la biodegradación alcanzó el 90 % y el tiempo de inducción o fase de retardo fue de 18 días. En comparación con PLA/MFC, se puede ver que la sustitución del 1 % de las microfibras de celulosa por nanocristales de celulosa no modifica el tiempo de inducción, pero aumenta la biodegradabilidad del material compuesto en un 3 %. La Figura 18-b muestra la

curva correspondiente a PLA/MFC/NCC2.5, donde se puede ver que el efecto de sustituir un 2.5 % de MFC por NCC del material multiescala, la biodegradación fue una reducción del 10 % en los tiempos de inducción y un aumento del 6 % en la mineralización, en comparación con PLA/MFC. En cuanto al material PLA/MFC/NCC5, su curva de biodegradación se muestra en la Figura 18-c. En esta Figura se puede observar que la mineralización del material compuesto multiescala alcanzó el 94%, es decir, un aumento del 9 % en comparación con PLA/MFC. En este caso, la disminución en el tiempo de inducción también fue del 10 %. Estos resultados muestran que los NCC, en presencia de microfibras de celulosa, mejoran la biodegradabilidad del PLA y concuerdan con los resultados informados por otros autores [11,43,81,89,90]. Galera-Manzano *et al.* [88], estudiaron la biodegradación, por compostaje en sistemas menos controlado, de compuestos multiescala de PLA y reportaron que existe un efecto sinérgico cuando ambas fibras celulósicas se incorporan simultáneamente en los biocompuestos.

### 3.4.2 Cinética de biodegradación

Los resultados experimentales de mineralización obtenidos durante el estudio de biodegradación en condiciones controladas de compostaje de los diferentes materiales se analizaron con el modelo de Komilis modificado que incluye la fase de retardo y que se describe mediante la *ecuación XI* y sujeto a las restricciones establecidas en las *ecuaciones IX-XIV*. Para determinar los valores de los diferentes parámetros que aparecen en el modelo, se utilizaron tres fracciones iniciales de carbono sólido ( $C_{r0}$ ,  $C_{m0}$ ,  $C_{s0}$ ) y sus respectivas constantes cinéticas de hidrólisis ( $k_{hr}$ ,  $k_{hm}$ ,  $k_{hs}$ ), la fracción inicial de carbono soluble ( $C_{aq0}$ ) y su constante cinética de mineralización ( $k_{haq}$ ). El ajuste paramétrico no lineal se realizó con el programa informático Origin 8.5.

La Tabla 3 muestra los resultados de los parámetros ajustados para cada uno de los materiales estudiados y su coeficiente de ajuste ( $r^2$ ). En esta tabla se observa que la fracción inicial de carbono soluble ( $C_{aq0}$ ) en los materiales compuestos es cuatro órdenes de magnitud superior en comparación con el PLA termo-oxidado. Respecto a la fracción inicial fácilmente hidrolizable ( $C_{r0}$ ), su valor es inferior al 10 % para todos los materiales y se observa que la incorporación de microfibras de celulosa incrementa su valor 6 veces respecto al PLA. Al sustituir el MFC por 1 y 2.5 % de NCC, este valor disminuye en un 67 %, mientras que al aumentar el contenido de NCC al 5 %, el valor de  $C_{r0}$  disminuye sólo en un 33 %. Este comportamiento puede atribuirse a la aglomeración de NCC en los

biocompuestos. Es evidente en la Tabla 3 que la fracción  $C_{m0}$  predomina en todos los materiales. Va desde un 66 % para PLA/MFC/NCC5 hasta un 77 % para PLA. Se puede ver que la incorporación de refuerzos de celulosa disminuye esta fracción hasta en un 15 %, siendo las nanocristales las que promueven esta disminución en mayor medida. Estos resultados corroboran la desaceleración de la biodegradación del PLA debido a la cristalinidad que otros autores han señalado [47,77,88,91,92]. En cuanto a la fracción inicial más recalcitrante a la biodegradación ( $C_{s0}$ ), se puede ver que varía del 20 al 30 % en los materiales estudiados. La incorporación de MFC no parece modificarlo en comparación con el PLA, pero es evidente que el contenido de NCC lo aumenta en un 50 %, es decir, la sustitución de microfibras de celulosa por nanocristales de celulosa tiene un impacto apreciable en la cantidad inicial de carbono recalcitrante en los materiales durante el compostaje. Este hallazgo sugiere que el NCC promueve la difusión de agua en el interior de los biocompuestos [88].

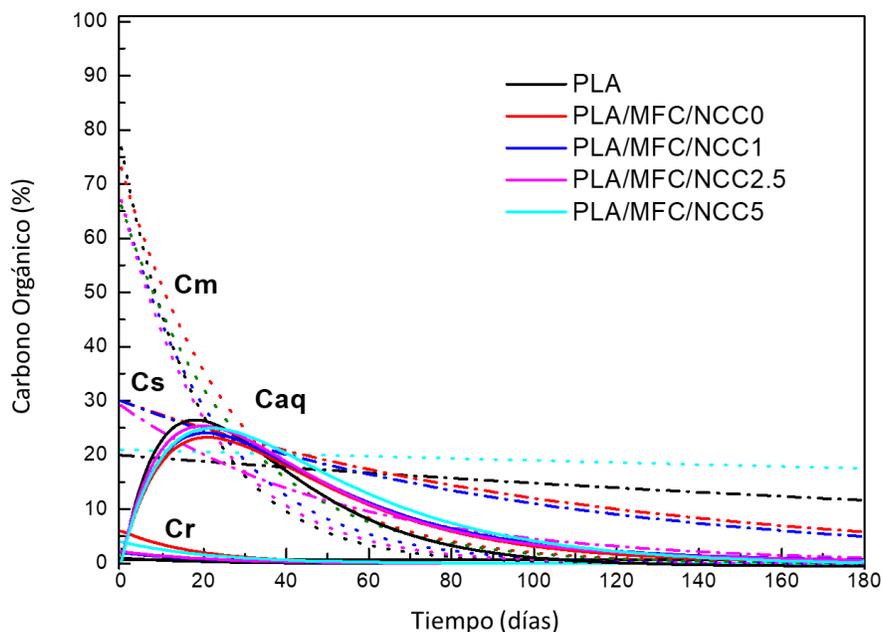
**Tabla 3.** Parámetros ajustados para cada uno de los materiales estudiados y su coeficiente de ajuste ( $r^2$ ).

MATERIAL	Caq0	kaq	Cr0	chr	Cm0	khm	Cs0	khs	C (días)	r <sup>2</sup>
PLA	0.0001	0.06	1.0	0.055	76.7	0.052	21	1.E-5	24	0.991
PLA/MFC/NCC0	1.0	0.06	6	0.055	73	0.036	20	0.003	18	0.991
PLA/MFC/NCC1	1.0	0.06	2	0.046	67	0.042	30	0.0091	18	0.999
PLA/MFC/NCC2.5	1.0	0.06	2	0.046	67	0.042	30	0.01	16	0.991
PLA/MFC/NCC5	0.9	0.06	4	0.046	66	0.036	29.1	0.0185	16	0.991

En cuanto a las constantes cinéticas, se observa que la constante de mineralización ( $k_{aq}$ ) ajustada para todos los materiales es la misma, lo que refleja que no hay diferencia en el origen del carbono solubilizado en términos de mineralización, es decir, una vez solubilizado el carbono sólido, éste pierde su identidad y es asimilado a la misma velocidad por los microorganismos. En cuanto a las constantes cinéticas de hidrólisis de las fracciones fácil y moderadamente solubles ( $C_{r0}$  y  $C_{m0}$ ), se observa que como máximo son 40 % inferiores a la constante de mineralización. Analizándolas por separado, se observa que la incorporación de MFC al PLA no afecta a la velocidad de hidrólisis de la fracción  $C_r$  del material compuesto. Por otro lado, la tasa de hidrólisis de  $C_r$  disminuye un 16 % con la incorporación de NCC, independientemente de su cantidad. En cuanto a la fracción  $C_m$ , el comportamiento es un poco más complejo. La tasa de hidrólisis disminuye un 30 % con la incorporación de MFC. La sustitución de MFC por 1 y 2.5 % de NCC hace que la hidrólisis sea un 15 % más rápida, sin embargo, en los materiales compuestos con un 5 % de contenido de NCC, la

velocidad de hidrólisis de la fracción  $C_m$  es similar a la de NCC0, es decir, hidroliza a una velocidad similar cuando sólo hay MFC.

A partir de los valores de  $k_{hs}$  reportados en la Tabla 3, se observa que la inclusión de fibras celulósicas en el PLA favorece que su fracción más recalcitrante sea susceptible de hidrolizarse mucho más fácilmente. La incorporación de MFC favorece que la hidrólisis de  $C_s$  se realice a controles de 2 órdenes de magnitud superiores. Aún más, al sustituir MFC por NCC, esta velocidad de hidrólisis aumenta aún más, llegando incluso a tres órdenes de magnitud, respecto al PLA, cuando el contenido de sustitución de MFC por NCC en el material compuesto multiescala alcanza el 5 %. Estos resultados muestran que la presencia de nanocristales de celulosa desempeñan un papel muy importante en la biodegradación del PLA presente en esta nueva generación de biomateriales multiescala avanzados cuando son compostados en condiciones controladas.



*Figura 19. Curvas de las fracciones de carbono sólido ( $Cr$ ,  $Cs$  y  $Cs$ ) y de la fracción soluble ( $Caq$ ) con el tiempo de incubación para los diferentes materiales estudiados.*

La Figura 19 muestra la evolución de las diferentes fracciones de carbono presentes en los materiales compuestos durante los tiempos de incubación en condiciones controladas. En esta figura, se puede observar, como era de esperar, que las fracciones de carbono sólido de fácil, moderada y lenta velocidad de hidrólisis, muestran un comportamiento de decaimiento, ya que durante todo el proceso de compostaje estas fracciones se van solubilizando a medida que se hidrolizan. Por otro lado, la

fracción de carbono soluble en agua presenta un comportamiento muy diferente, similar a una distribución logarítmica, ya que comienza con valores bajos que aumentan con el tiempo, alcanza un máximo y luego experimenta un descenso.

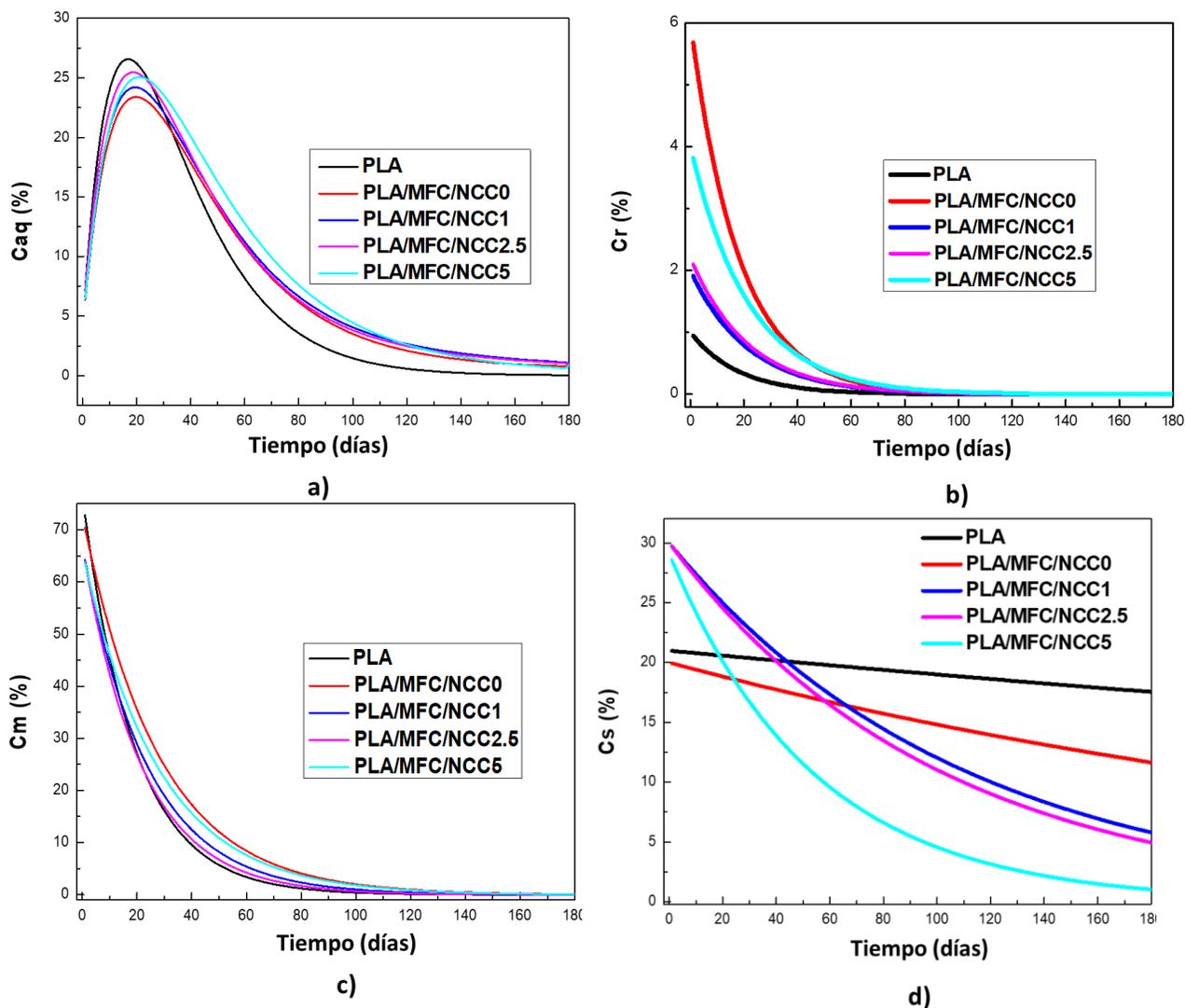
Este comportamiento se debe a que una vez superado el tiempo de inducción, la cantidad de carbono que se solubiliza es mayor que la que se mineraliza por los microorganismos y por tanto crece con el tiempo. A medida que la cantidad de carbono que se solubiliza debido al agotamiento de las fracciones de carbono sólido presentes en el compost, la cantidad de carbono que se mineraliza supera a la que se solubiliza y por tanto la fracción  $C_{aq}$  presente en el compost comienza a disminuir con el tiempo.

El comportamiento individual de las diferentes fracciones de carbono presentes en los materiales multiescala estudiados en función del tiempo de incubación se presenta en la Figura 20.

En la Figura 20-a se observa que el máximo en la concentración de  $C_{aq}$  se produce alrededor de los 30 días de iniciado el proceso de biodegradación, es decir, una vez transcurrido el tiempo de inducción. El valor más alto de  $C_{aq}$  se obtiene para el PLA y el más bajo para el NCC0. Se observa que la sustitución de MFC por NCC incrementa gradualmente el valor máximo alcanzado por  $C_{aq}$ , aunque sin alcanzar el valor de PLA. Asimismo, se observa que la caída del  $C_{aq}$  sigue un comportamiento exponencial mucho más rápido para el PLA que para los materiales compuestos multiescala. la caída del  $C_{aq}$  en estos materiales es muy similar y no depende del contenido en nanocristales de celulosa.

En la Figura 20-b se puede observar que la caída exponencial del  $C_r$  es menor para el PLA y mucho mayor para el PLA/MFC/NCC0 y que a medida que aumenta la presencia de NCC en los materiales multiescala, la velocidad con la que desaparece la fracción de  $C_r$ , es decir, se solubiliza, disminuye, aunque siempre es mayor en comparación con el PLA.

En el caso de la fracción de carbono sólido moderadamente hidrolizable, es evidente que  $C_m$  sigue un descenso exponencial para todos los materiales y la velocidad de descenso es mayor para PLA/MFC/NCC0 y menor para PLA, como se observa en la Figura 20-c. El efecto de la sustitución de MFC por NCC es una disminución gradual de la velocidad de desaparición de  $C_m$  a medida que aumenta el NCC. Sin embargo, este efecto es menos impresionante que con  $C_r$ .



*Figura 20. Evolución de las fracciones de carbono sólido ( $C_r$ ,  $C_m$  y  $C_s$ ) y soluble ( $C_{aq}$ ) presentes en los diferentes materiales estudiados con el tiempo de incubación.*

En la Figura 20-d, es evidente que el comportamiento de la fracción más recalcitrante,  $C_s$ , a diferencia de las fracciones anteriores, presenta dos regímenes de desaparición diferentes para los materiales estudiados. Se aprecia una caída lineal, con diferentes pendientes, para el PLA y para el PLA/MFC/NCC0. Por otro lado, para los materiales multiescala que contienen nanocristales de celulosa, la desaparición del  $C_s$  sigue un comportamiento exponencial, cuya velocidad de caída depende del contenido en NCC, siendo mucho más rápida con NCC5. Si examinamos el contenido

residual de  $C_s$  para cada material, tras 180 días de incubación, vemos que para el PLA es de alrededor del 20 % y para el NCC0, del 12 %. En el caso de los materiales multiescala, el  $C_s$  residual es del 8.6 y 3 % para NCC1, NCC2.5 y NCC5 respectivamente.

Es sabido que la hidrólisis del PLA consta de dos etapas, en la primera de las cuales hay una disminución en el peso molecular y un aumento en el porcentaje de cristalinidad, sin pérdida de peso. Cuando se alcanza un valor crítico de peso molecular, comienza la segunda etapa, que consiste en la solubilización de los oligómeros formados y, por lo tanto, pérdida de peso. Esto es principalmente un proceso de erosión superficial [93–96]. Sin embargo, los resultados encontrados sugieren que la incorporación de nanocristales de celulosa en la mezcla PLA/MFC facilita la entrada de agua en el material y, por lo tanto, promueve la degradación hidrolítica desde el interior y no solo por erosión, promoviendo la solubilización de los oligómeros formados que luego son metabolizados por los microorganismos. Es por eso que la constante de hidrólisis del material recalcitrante de los materiales compuestos multiescala es mayor en presencia de NCC, y la disminución en  $C_{s0}$  es exponencial.

## CONCLUSIÓN

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la cinética de biodegradación de materiales compuestos multiescala de PLA, Microcelulosa (MFC) y nanocristales de celulosa (NCC) en condiciones de composteo controlado de acuerdo a las recomendaciones establecidas en la norma ASTM D 5338-15 [62].

Las principales conclusiones encontradas en este estudio son:

- La termo-oxidación de los materiales compuestos multiescala a 70°C durante 160 horas incrementa la biodegradabilidad del PLA y de los materiales compuestos multiescala.
- La temperatura de composteo utilizada, 65 °C, permitió alcanzar grados de biodegradación del PLA y los materiales compuestos multiescala superiores al 80 %, lo cual permite clasificarlos como compostables.
- Se utilizó un modelo de primer orden, basado en la cinética de Monod en condiciones de sustrato limitante, para estudiar el efecto del contenido de los nanocristales de celulosa (NCC) sobre la cinética de biodegradación de los materiales compuestos multiescala (MCME).
- Los coeficientes de correlación ( $r^2$ ) obtenidos del ajuste no lineal utilizado para estimar los parámetros cinéticos del modelo de primer orden para cada uno de los materiales estudiados fue superior a 0.99, indicando que el modelo resultó ser adecuado.
- Se encontró que la incorporación de refuerzos fibrosos celulósicos incrementa la biodegradabilidad del PLA al promover la hidrólisis durante la primera etapa de composteo.
- Se encontró que la sustitución parcial de la microcelulosa (MFC) por nanocristales de celulosa (NCC) incrementa la biodegradabilidad de los materiales compuestos PLA/MFC. Este incremento fue más evidente conforme se incrementaba el contenido de NCC. Este efecto se debe principalmente a que la presencia de los NCC facilita la hidrólisis de la fracción más recalcitrante del PLA.

## **RECOMENDACIONES**

En trabajos futuros se recomienda repetir el estudio de composteo con un número mayor de muestras para poder cuantificar, aparte del CO<sub>2</sub> de la mineralización el contenido de las fracciones de carbono Cr, Cm y Cs existentes en el sistema a distintos tiempos de composteo y corroborar los resultados obtenidos con el modelo de cinética de primer orden empleado en este trabajo.

## REFERENCIAS

- [1] G.M. Ganjyal, R. Weber, M.A. Hanna, Laboratory composting of extruded starch acetate and poly lactic acid blended foams, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 3176–3179. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.10.030>.
- [2] M.T. Abdelhamid, T. Horiuchi, S. Oba, Composting of rice straw with oilseed rape cake and poultry manure and its effects on faba bean (*Vicia faba* L.) growth and soil properties, *Bioresour. Technol.* 93 (2004) 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.012>.
- [3] Taylor, Francis, Forging A Link Between Composting And Sustainable Agriculture, *Compost Sci. Util.* 1:3 (1993) 48–51. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1993.10757889>.
- [4] A. International, Association of Official Analytical Chemists (Volume 1), 1 (1990).
- [5] E. Bertran, X. Sort, M. Soliva, I. Trillas, Composting winery waste : sludges and grape stalks, *Bioresour. Technol.* 95 (2004) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.012>.
- [6] C.G. Golueke, L.F. Diaz, Historical Review of Composting and its RoJe in Municipal Waste Management, in: M. Bertoldi (Ed.), *Sci. Compost., Inc Hercul, California USA, 1996*: pp. 3–13.
- [7] J.S. Levy, B.R. Taylor, Effects of pulp mill solids and three composts on early growth of tomatoes, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 297–305. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00065-8).
- [8] P. Taylor, A.A. Maynard, Seventy Years of Research on Waste Composting and Utilization at the Connecticut Agricultural Experiment Station, *Compost Sci. Util.* 10:19 (2013) 37–41. <https://doi.org/10.1080/1065657X.1994.10771135>.
- [9] R.J. Mueller, Biological degradation of synthetic polyesters-Enzymes as potential catalysts for polyester recycling, *Process Biochem.* 41 (2006) 2124–2128. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.05.018>.
- [10] S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology, *Polymer (Guildf).* 44 (2002) 857–866. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00818-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00818-2).
- [11] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J.M. Kenny, G. Camino, Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 2120–2129. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.018>.
- [12] H. Pranamuda, Y. Tokiwa, H. Tanaka, Microbial Degradation of an Aliphatic Polyester with a High Melting Point, *Poly(Tetramethylene Succinate )*, 61 (1995) 1828–1832.
- [13] H. Pranamuda, Y. Tokiwa, Polylactide Degradation by an *Amycolatopsis* sp ., *Appl. Environ. Microbiol.* 63 (1997) 1637–1640.
- [14] S. Bocchini, K. Fukushima, A. Di Blasio, A. Fina, A. Frache, F. Geobaldo, Polylactic Acid and Polylactic Acid-Based Nanocomposite Photooxidation, *Biomacromolecules.* 11 (2010)

2919–2926.

- [15] T.A. Bonde, T. Rosswall, Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four cropping systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51 (1987) 1508–1514. <https://doi.org/10.2136/sssaj1987.03615995005100060019x>.
- [16] G.I. Bolio López, Efecto del intemperismo acelerado sobre la biodegradación de ácido poli(láctico) reforzado con whikers de celulosa de musa acuminata subgrupo cavendish, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Tesis de Doctorado., 2011.
- [17] H.J. Jeon, M.N. Kim, Biodegradation of poly (L -lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium, *Int. Biodeterior. Biodegradation.* 85 (2013) 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.08.013>.
- [18] E. Ikada, Photo- and Bio-degradable Polyesters Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters, *Photopolym. Sci. Technol.* 10 (1997) 265–270.
- [19] A. Kalendova, H. Mattausch, S. Laske, P. Stloukal, S. Pekar, C. Holzer, L. Chitu, S. Bodner, G. Maier, M. Slouf, M. Koutny, Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA / clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process, *Waste Manag.* 42 (2015) 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.006>.
- [20] T. Leejarkpai, U. Suwanmanee, Y. Rudeekit, T. Mungcharoen, Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions, *Waste Manag.* 31 (2011) 1153–1161. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.011>.
- [21] L. Santonja-blasco, A. Ribes-greus, R.G. Alamo, Comparative thermal , biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates, *Polym. Degrad. Stab.* (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.012>.
- [22] W. Schnabel, *Polymer degradation : principles and practical applications*, Hanser International, New York, 1981.
- [23] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. Nava-saucedo, Polymer biodegradation : Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere.* 73 (2008) 429–442. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.06.064>.
- [24] G. Swift, *Biodegradable plastics and polymer*, Elsevier S, New York, 1994.
- [25] A. Torres de Dominguez, *Dégradation et biodégradation de polymères d'acide lactique*, Université, Montpellier, 1995.
- [26] P. Feuilleley, S. Grima, V. Bellon-Maurel, F. Silvestre, Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions : A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations, *J. Polym. Ther Environ.* 8 (2002) 183–195.
- [27] H. Negi, S. Gupta, M.G.H. Zaidi, R. Goel, Studies on biodegradation of LDPE film in the presence of potential bacterial consortia enriched soil, *Biologija.* 57 (2012) 141–147.
- [28] M. Borghei, A. Karbassi, A. Oromiehie, A. Javid, S. Khoramnejadian, Microbial biodegradable potato starch based low density polyethylene, *African J. Biotechnol.* 9 (2010) 4075–4080.

- [29] J. Moreno Casco, R. Moral Herrero, *Compostaje*, Madrid, 2008.
- [30] C. Liang, The influence of temperature and moisture contents regimes on the aerobic microbial activity of a biosolids composting blend, *Bioresour. Technol.* 86 (2003) 131–137.
- [31] F. Miyatake, K. Iwabuchi, Effect of compost temperature on oxygen uptake rate, specific growth rate and enzymatic activity of microorganisms in dairy cattle manure, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 961–965. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.04.035>.
- [32] D.J. Suler, M.S. Finstein, Effect of Temperature, Aeration, and Moisture on CO<sub>2</sub> Formation in Bench-Scale, Continuously Thermophilic Composting of Solid Waste, *Appl. Environ. Microbiol.* 33 (1977) 345–350.
- [33] A. Roig, C. Paredes, M.P. Bernal, Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures, *Biomacromolecules.* 78 (2001) 301–308.
- [34] E. Madejón, M.J. Díaz, F. Cabrera, R. López, New approaches to establish optimum moisture content for compostable materials, *Bioresour. Technol.* 85 (2002) 73–78.
- [35] N.M. Moo Tun, Efecto de la incorporación de nanocristales de celulosa y un aditivo pro-oxidante sobre la termo-oxidación y degradación por composteo de una película soplada de PEBD, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Tesis de Doctorado, 2017.
- [36] M. San Andres, R. Chércoles, J.M. De la Roja, M. Gómez, Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados, (2010) 283–307.
- [37] D. Garlotta, A literature review of poly(lactic acid), *J. Polym. Environ.* 9 (2001) 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>.
- [38] N. Nudelman, *Química Sustentable*, in: N. Nudelman (Ed.), *Química Sustentable*, UNL, Santa fe, Argentina, 2014: pp. 106–107.
- [39] J.D. Badía, E. Strömberg, A. Ribes-greus, S. Karlsson, Assessing the MALDI-TOF MS sample preparation procedure to analyze the influence of thermo-oxidative ageing and thermo-mechanical degradation on poly ( Lactide ), *Eur. Polym. J.* 47 (2011) 1416–1428. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.05.001>.
- [40] A.A. Cuadri, Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties, *Polym. Degrad. Stab.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.011>.
- [41] D. Rasselet, A. Ruellan, A. Guinault, G. Miquelard-garnier, C. Sollogoub, Oxidative degradation of polylactide ( PLA ) and its effects on physical and mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 50 (2014) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.10.011>.
- [42] N.M. Moo Tun, Influencia de la incorporación de poli(ácido láctico), celulosa y carbonato de calcio sobre las propiedades de un material espumado a base de almidón, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Tesis de Maestría, 2010.
- [43] F. Luzi, E. Fortunati, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre, Study of disintegrability in compost and enzymatic degradation of PLA and PLA nanocomposites reinforced with

- cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia Oceanica*, *Polym. Degrad. Stab.* 121 (2015) 105–115. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.016>.
- [44] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, F. Dominici, C. Santulli, J.M. Kenny, L. Torre, Investigation of thermo-mechanical, chemical and degradative properties of PLA-limonene films reinforced with cellulose nanocrystals extracted from *Phormium tenax* leaves, *Eur. Polym. J.* 56 (2014) 77–91. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.03.030>.
- [45] W. Yang, E. Fortunati, F. Dominici, G. Giovanale, A. Mazzaglia, G.M. Balestra, J.M. Kenny, D. Puglia, Effect of cellulose and lignin on disintegration, antimicrobial and antioxidant properties of PLA active films, *Int. J. Biol. Macromol.* 89 (2016) 360–368. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.068>.
- [46] S. Souza, A. Rita, M. Maria, L. Helena, I. Mei, PLA and Montmorillonite Nanocomposites: Properties, Biodegradation and Potential Toxicity, *Polym. Env.* 21 (2013) 738–759. <https://doi.org/10.1007/s10924-013-0577-z>.
- [47] L. Husárová, S. Pekařová, P. Stloukal, P. Kucharzyk, V. Verney, S. Commereuc, A. Ramone, M. Koutny, Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid), *Int. J. Biol. Macromol.* 71 (2014) 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050>.
- [48] X. Meng, C. Guen Yoo, M. Li, A.J. Ragauskas, Physicochemical structural changes of cellulosic substrates during enzymatic saccharification, *J. Appl. Biotechnol. Bioeng.* 1 (2016) 87–94. <https://doi.org/10.15406/jabb.2016.01.00015>.
- [49] J. Pérez, J. Muñoz-Dorado, T. de la Rubia, J. Martínez, Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview, *Int. Microbiol.* 5 (2002) 53–63. <https://doi.org/10.1007/s10123-002-0062-3>.
- [50] S. Shilev, M. Naydenov, V. Vancheva, Utilization of by-products and treatment of waste in the food industry, in: *Compost. Food Agric. Wastes Treatment Waste Food Ind.*, Springer International Publishing, 2007: pp. 283–301.
- [51] A.N. Frone, D.M. Panaitescu, D. Donescu, Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers, *U.P.B. Sci. Bull.* 73 (2011) 133–152.
- [52] E. Lam, K.B. Male, J.H. Chong, A.C.W. Leung, J.H.T. Luong, Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose, *Trends Biotechnol.* 30 (2012) 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.02.001>.
- [53] G. Singh, *Biodegradation of Nanocellulose and Microbial Community Response: Effect of Surface Modification and Morphology*, Blacksburg, VA, 2015.
- [54] N. Bitinis, E. Fortunati, R. Verdejo, J. Bras, J. Maria, L. Torre, M.A. López-manchado, Poly (lactic acid) / natural rubber / cellulose nanocrystal bionanocomposites. Part II: Properties evaluation, *Carbohydr. Polym.* 96 (2013) 621–627. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.091>.
- [55] A.D. Torres, Evaluación de los parámetros Cinéticos de la ecuación de Monod, *Ing. E Investig.* 33 (1996) 123–138.
- [56] D.P. Komilis, A kinetic analysis of solid waste composting at optimal conditions, *Waste*

Manag. 26 (2006) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.12.021>.

- [57] P. Stloukal, G. Jandikova, M. Koutny, V. Sedlařík, Carbodiimide additive to control hydrolytic stability and biodegradability of PLA, *Polym. Test.* 54 (2016) 19–28. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.06.007>.
- [58] S. Sable, S. Ahuja, H. Bhunia, Biodegradation kinetic modeling of acrylic acid-grafted polypropylene during thermophilic phase of composting, *Iran. Polym. J. (English Ed.)* 29 (2020) 735–747. <https://doi.org/10.1007/s13726-020-00834-4>.
- [59] S. Sable, S. Ahuja, H. Bhunia, Biodegradation kinetic modeling of pro-oxidant filled polypropylene composites under thermophilic composting conditions after abiotic treatment, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2021) 21231–21244. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11766-0>.
- [60] S. Sable, D.K. Mandal, S. Ahuja, H. Bhunia, Biodegradation kinetic modeling of oxo-biodegradable polypropylene/polylactide/nanoclay blends and composites under controlled composting conditions, *J. Environ. Manage.* 249 (2019) 109186. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.087>.
- [61] N.K. Kalita, S.M. Bhasney, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Biodegradable kinetics and behavior of bio-based polyblends under simulated aerobic composting conditions, *J. Environ. Manage.* 261 (2020) 110211. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110211>.
- [62] A. D5338-15, ASTM D5338-15 Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials under Controlled Composting Conditions Incorporating Thermophilic Temperatures, ASTM Stand ASTM Int. West Conshohocken. (2015) 1–7.
- [63] P. Information, P. Details, Ingeo™ Biopolymer 3251D Technical Data Sheet Injection Molding Process Guide, (n.d.) 1–4.
- [64] M.N. Cazaurang-Martínez, S.R. Peraza-Sánchez, C.A. Cruz-Ramos, Dissolving-grade pulps from henequen fiber, *Cellul. Chem. Technol.* 24 (1990) 629–683.
- [65] S. Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, Norma Mexicana NMX-AA-25-1984. Protección al ambiente-Contaminación del suelo-residuos sólidos-determinación del pH-Método potenciométrico, D. Of. La Fed. (1992) 4–5.
- [66] N. Norma Oficial Mexicana, NOM-021-RECNAT-2000, (2002) 1–85.
- [67] M. Himanen, K. Hänninen, Effect of commercial mineral-based additives on composting and compost quality, *Waste Manag.* 29 (2009) 2265–2273. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.03.016>.
- [68] P. Wang, C.M. Changa, M.E. Watson, W.A. Dick, Y. Chen, H.A.J. Hoitink, Maturity indices for composted dairy and pig manures, *Soil Biol. Biochem.* 36 (2004) 767–776. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2003.12.012>.
- [69] A. Sadzawka, M. Carrasco, R. Grez, M. Mora, Métodos de análisis de compost. Serie Actas INIA, 30 (2005) 152.
- [70] A. Keller, D. Bruggmann, A. Neff, B. Müller, E. Wintermantel, Degradation kinetics of biodegradable fiber composites, *J. Polym. Environ.* 8 (2000) 91–96.

<https://doi.org/10.1023/A:1011574021257>.

- [71] G. Kale, R. Auras, S.P. Singh, R. Narayan, Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polym. Test.* 26 (2007) 1049–1061. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2007.07.006>.
- [72] Y.L. Du, Y. Cao, F. Lu, F. Li, Y. Cao, X.L. Wang, Y.Z. Wang, Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions, *Polym. Test.* 27 (2008) 924–930. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.08.002>.
- [73] W. Jia, Y. Luo, J. Yu, B. Liu, M. Hu, L. Chai, C. Wang, Effects of high-repetition-rate femtosecond laser micromachining on the physical and chemical properties of polylactide (PLA), *Opt. Express.* 23 (2015) 26932. <https://doi.org/10.1364/oe.23.026932>.
- [74] A. Pruden, S. Renneckar, P.J. Vikesland, M. Roman, *Biodegradation of Nanocellulose and Microbial Community Response: Effect of Surface Modification and Morphology*, Blacksburg, VA, 2015.
- [75] N.M. Moo-Tun, A. Valadez-Gonzalez, J.A. Uribe-Calderon, Thermo-Oxidative Aging of LDPE/Stearoyl Chloride-Grafted Cellulose Nanocrystals Blown Films, *J. Polym. Environ.* 27 (2019) 1226–1239. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01424-z>.
- [76] M.A. Ruz-Cruz, P.J. Herrera-Franco, E.A. Flores-Johnson, M. V. Moreno-Chulim, L.M. Galera-Manzano, A. Valadez-González, Thermal and mechanical properties of PLA-based multiscale cellulosic biocomposites, *J. Mater. Res. Technol.* 18 (2022) 485–495. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.072>.
- [77] R. Kumar, S. Kumari, B. Rai, R. Das, G. Kumar, Effect of nano-cellulosic fiber on mechanical and barrier properties of polylactic acid (PLA) green nanocomposite film, *Mater. Res. Express.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab5755>.
- [78] E. Fortunati, F. Luzi, D. Puglia, R. Petrucci, J.M. Kenny, L. Torre, Processing of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals extracted from *Posidonia oceanica* waste: Innovative reuse of coastal plant, *Ind. Crops Prod.* 67 (2015) 439–447. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.01.075>.
- [79] C.G. Golueke, The Staff of BioCycle Journal of Waste Recycling. *The Art and Science of Composting.*, in: *Princ. Compost.*, The JG Pre, Pennsylvania, 1991: pp. 14–27.
- [80] M. Itävaara, S. Karjomaa, J.F. Selin, Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions, *Chemosphere.* 46 (2002) 879–885. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00163-1](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00163-1).
- [81] N.K. Kalita, M.K. Nagar, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar, Biodegradation of modified Poly(lactic acid) based biocomposite films under thermophilic composting conditions, *Polym. Test.* 76 (2019) 522–536. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.02.021>.
- [82] E. Castro-Aguirre, R. Auras, S. Selke, M. Rubino, T. Marsh, Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 137 (2017) 251–271. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.017>.

- [83] M.S. Fogorasi, I. Barbu, The potential of natural fibres for automotive sector - Review, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 252 (2017). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/252/1/012044>.
- [84] A.K. Mohanty, M. Misra, G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview Summary of contents 1. Introduction 2. Reinforcing biofibres 2.1 Chemical constituents and structural aspects 2.2 Properties of biofibres 2.3 Degradation properties of biofibres 2.4 Cost asp, *Macromol. Mater. Eng.* 276. 277 (2000) 1–24.
- [85] Yulianto, D.N. Putri, M.S. Perdani, R. Arbianti, L. Suryanegara, H. Hermansyah, Effect of cellulose fiber from sorghum bagasse on the mechanical properties and biodegradability of polylactic acid, *Energy Reports.* 6 (2020) 221–226. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.08.048>.
- [86] K. Oluwabunmi, N.A. D'Souza, W. Zhao, T.Y. Choi, T. Theyson, Compostable, fully biobased foams using PLA and micro cellulose for zero energy buildings, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74478-y>.
- [87] N.K. Kalita, S.M. Bhasney, C. Mudenur, A. Kalamdhad, V. Katiyar, End-of-life evaluation and biodegradation of Poly(lactic acid) (PLA)/Polycaprolactone (PCL)/Microcrystalline cellulose (MCC) polyblends under composting conditions, *Chemosphere.* 247 (2020) 125875. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.125875>.
- [88] L.M. Galera Manzano, M.Á. Ruz Cruz, N.M. Moo Tun, A. Valadez González, J.H. Mina Hernandez, Effect of cellulose and cellulose nanocrystal contents on the biodegradation, under composting conditions, of hierarchical pla biocomposites, *Polymers (Basel).* 13 (2021) 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym13111855>.
- [89] N. Hegyesi, Y. Zhang, A. Kohári, P. Polyák, X. Sui, B. Pukánszky, Enzymatic degradation of PLA/cellulose nanocrystal composites, *Ind. Crops Prod.* 141 (2019) 111799. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111799>.
- [90] M.P. Balaguer, C. Aliaga, C. Fito, M. Hortal, Compostability assessment of nano-reinforced poly (lactic acid) films, *WASTE Manag.* (2015) 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.10.030>.
- [91] R. Pantani, A. Sorrentino, Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1089–1096. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005>.
- [92] G. Gorrasi, R. Pantani, Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters, *Polym. Degrad. Stab.* 98 (2013) 1006–1014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005>.
- [93] M. Sedničková, S. Pekařová, P. Kucharczyk, J. Bočkaj, I. Janigová, A. Kleinová, D. Johec-Mošková, L. Omaníková, D. Perďochová, M. Koutný, V. Sedlařík, P. Alexy, I. Chodák, Changes of physical properties of PLA-based blends during early stage of biodegradation in compost, *Int. J. Biol. Macromol.* 113 (2018) 434–442. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.078>.
- [94] X. Zhang, M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan, Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation, *Polym. Degrad. Stab.* 93 (2008) 1964–1970.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.06.007>.

- [95] S.J. De Jong, E.R. Arias, D.T.S. Rijkers, C.F. Van Nostrum, J.J. Kettenes-Van Den Bosch, W.E. Hennink, New insights into the hydrolytic degradation of poly(lactic acid): Participation of the alcohol terminus, *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 2795–2802. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00646-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00646-7).
- [96] E. Luiz De Paula, V. Mano, F.V. Pereira, Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide), *Polym. Degrad. Stab.* 96 (2011) 1631–1638. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.06.006>.