



**Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.**

**Posgrado en Materiales Poliméricos**

**EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO  
SOBRE LA BIODEGRADACIÓN DE ÁCIDO POLI  
(LÁCTICO) REFORZADO CON WHISKERS DE  
CELULOSA DE *Musa acuminata* subgrupo  
Cavendish**

Tesis que presenta

**M.C. GLORIA IVETTE BOLIO LÓPEZ**

En opción al título de  
**DOCTOR EN CIENCIAS  
EN MATERIALES POLIMERICOS**

Mérida, Yucatán México

Agosto de 2011





Mérida, Yucatán, México; a 26 de Agosto de 2011

### DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

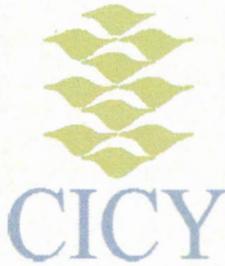
Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del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



---

Gloria Ivette Bolio López





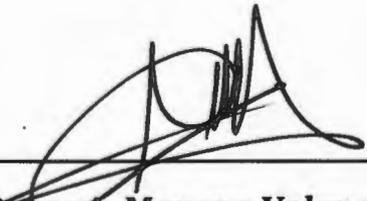
## **RECONOCIMIENTO**

**Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis titulado**

**EFFECTO DEL INTEMPERISMO ACELERADO SOBRE LA BIODEGRADACIÓN DE ÁCIDO POLI (LÁCTICO) REFORZADO CON WHISKERS DE CELULOSA DE *Musa acuminata* subgrupo Cavendish**

**perteneciente al Programa de Doctorado en Ciencias en Materiales Poliméricos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. fue realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección del Dr. Alex Valadez González y la Dra. Lucien Petrova Veleva Muleshkova**

**Atentamente,**



---

**Dr. Oscar A. Moreno Valenzuela**

**Director Académico**

**Centro de Investigación Científica de Yucatán, AC.**

## RECONOCIMIENTO



Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis

EFECTO DEL INTERPERISMO ACELERADO SOBRE LA  
BIODEGRADACIÓN DE ÁCIDO POLI(LÁCTICO) REFORZADO  
CON WAXERS DE CELULOSA DE MUSA acuminae subsp. n.  
Cavendishii

realizado en los laboratorios de la Unidad de Materiales bajo la dirección  
del Dr. Abel Valdez González y la Dra. Lucien Petrova Václaviková  
y la Dra. Lucien Petrova Václaviková

Atentamente,

Dr. Carlos A. Moreno Valenzuela

Director Académico

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

## DEDICATORIA

- *A mi Mami querida Sra. Dña. Gloria López de Bolio, sin su valioso esfuerzo y ayuda en el cuidado de mis hijos y mi familia, no hubiese sido posible la realización de este sueño.*
- *A mi Papi Sr. Dn. Manuel H. Bolio Sabido, porque desde donde está me da fuerzas para seguir luchando y disfrutando lo que me gusta hacer.*
- *A mi esposo Manuel, pieza clave en mi ser y mi hacer, por su apoyo y amor incondicional en el trayecto de esta experiencia y a lo largo de nuestra vida juntos.*
- *A mis hijos: Gloria Ivonne, Manuel Francisco y Guadalupe Ivette, el regalo más preciado que Dios me ha dado. Gracias por su paciencia, su amor y su disposición para que mamá cumpla sus metas inmediatas. Todo mi amor para ustedes.*
- *A mi hermana Griselda Ivonne y a su familia que tan pendientes y generosos han sido siempre en su amor y cariño hacia mí.*
- *A toda mi familia suegra, cuñados (que son como hermanos para mí), tíos, primos y sobrinos, así como a mis nuevos amigos y a los de siempre y toda la vida. Gracias por motivarme siempre.*



## **AGRADECIMIENTOS**

- A mi Director de Tesis, Dr. Alex Valadez González, por todo el apoyo y confianza brindado durante mi estancia en el CICY además de su tiempo y paciencia dedicado a la oportuna conclusión de mi trabajo.
- A mi Co-Directora de Tesis Dra. Lucien Veleva, CINVESTAV mi profundo agradecimiento por la dirección en la escritura de los resultados, discusiones, conclusiones del proyecto, así como sus consejos personales, paciencia y tiempo.
- Dr. Felipe Barahona, por su asesoría tanto en la etapa de escritura del protocolo como en la etapa de biodegradación del proyecto.
- A mi comité tutorial y revisores por el enriquecimiento hecho al trabajo con sus valiosas aportaciones.
- Dra. Marina Burova, Universidad de Sofia, por su gran apoyo en las pruebas de AFM.
- Dra. Patricia Quintana Owen por su apoyo en la interpretación de los difractogramas, en el análisis XRD.
- M.C. Daniel Aguilar Treviño. CINVESTAV, por su apoyo en el estudio de los difractogramas, en el análisis XRD.
- M.M.P. Javier Iván Cauich Cupul. CICY, por su colaboración en los análisis de Birrefringencia y propiedades mecánicas.
- M.M.P. Verónica Moreno Chulim. CICY, por su asesoría en el uso y manejo del FTIR.
- QFB. Ligia Guadalupe Brito Argáez, por su colaboración en el centrifugado y liofilizado de los whiskers de celulosa.
- Ing. Wilma Aracely González Kantún, por su apoyo con la cámara de cultivo para el estudio de biodegradación.

- Laboratorio LASPA. Dr. David Palma López, por la realización de las pruebas de Suelo. Colegio de Postgraduados.
- Laboratorio GeMBio. Ing. Rodolfo Martín Mex, por la realización de pruebas de crecimiento de microorganismos en PLA.
- A la Unidad de Materiales del CICY, por facilitar sus instalaciones y el apoyo para el desarrollo de este trabajo.
- Al CONACYT, por la beca 105272 otorgada durante el desarrollo de este proyecto.

Mi reconocimiento a todos. ¡Mucha Gracias!

## INDICE

	Página
Índice general.....	i
Índice de cuadros.....	iv
Índice de figuras.....	v
Resumen.....	1
Abstract.....	3

### Capítulo 1

1.1 Introducción.....	5
1.2 Marco teórico referencial.....	8
1.2.1 Degradación de materiales poliméricos.....	8
1.2.1.1 Tipos de degradación.....	9
1.2.1.1.1 Fotodegradación.....	10
Ensayos fotodegradativos.....	12
1.2.1.1.2 Biodegradación de polímeros.....	15
Biodegradación y mecanismos.....	17
Etapas de biodegradación.....	18
Medios de ensayos.....	20
Ensayos en suelo.....	20
Relación carbón/nitrógeno.....	22
Contenido de humedad.....	22
Concentración y forma del polímero en el medio de ensayo.....	23
1.2.2 Materiales de interés.....	24
1.2.2.1 Ácido poliláctico (PLA).....	24
Fotodegradación del PLA.....	24
Hidrólisis del PLA.....	25
Biodegradación del PLA.....	26
1.2.2.2 Microfibrillas ( <i>whiskers</i> ) de celulosa (CW).....	27
1.2.2.3 Materiales compuestos.....	29
1.3 Hipótesis.....	29
1.4 Objetivos.....	30
Objetivo general.....	30
Objetivos específicos.....	30
Referencias.....	31

### Capítulo 2

2.1 Introducción.....	37
2.2 Metodología.....	38
2.2.1. Obtención de celulosa.....	38

Selección y recolección.....	39
Proceso de pulpeo.....	40
Obtención de <i>whiskers</i> de celulosa (CW).....	41
2.2.2 Métodos de caracterización para la celulosa y los CW.....	42
Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	42
Difracción de Rayos-X (XRD).....	43
Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	43
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	44
2.3 RESULTADOS.....	44
Obtención de <i>whiskers</i> de celulosa.....	44
2.4 DISCUSIÓN.....	49
2.4 Conclusiones.....	51
Referencias.....	52

## **Capítulo 3**

Efectos del intemperismo acelerado sobre películas de PLA y material compuesto de PLA-CW.....	57
3.1 Introducción.....	57
3.2 Metodología.....	58
3.2.1 Obtención de material compuesto.....	58
3.2.2 Estudio de intemperismo.....	59
Tratamiento de intemperismo luz UV 340 nm.....	59
3.2.3. Parámetros de evaluación.....	60
Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	61
Difracción de Rayos-X (XRD).....	61
Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	61
Propiedades mecánicas de las muestras de PLA.....	62
Distribución de masas moleculares de las muestras de PLA y PLA-CW mediante GPC.....	63
Número de escisión de cadena.....	63
3.3 Resultados.....	64
Evolución de la masa molecular.....	64
Escisiones de cadena.....	66
Evolución de la cristalinidad.....	66
Evolución de las transiciones térmicas.....	68
Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....	69
Propiedades mecánicas de PLA y material compuesto (PLA-CW)	72
3.4 Discusión.....	74
Conclusiones.....	77
Referencias.....	78

## **Capítulo 4**

<b>Efecto del intemperismo sobre la biodegradación del material compuesto.....</b>	<b>81</b>
<b>4.1 Introducción.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2 Metodología.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2.1. Estudio de biodegradación.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2.2. Parámetros de evaluación.....</b>	<b>84</b>
<b>Cantidad de dióxido de carbono neto producido.....</b>	<b>85</b>
<b>Determinación del carbón orgánico total contenido en la muestra.....</b>	<b>85</b>
<b>Porcentaje de carbón mineralizado como CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>85</b>
<b>4.3 Resultados.....</b>	<b>86</b>
<b>4.3.1 Degradación aeróbica en función de la liberación de CO<sub>2</sub>...</b>	<b>86</b>
<b>4.3.2 Evolución de la masa molecular (Mn).....</b>	<b>90</b>
<b>4.3.3. Evolución de la cristalinidad (XRD).....</b>	<b>91</b>
<b>4.3.4 Evolución de las transiciones térmicas (DSC).....</b>	<b>93</b>
<b>4.3.5 Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR).....</b>	<b>94</b>
<b>4.4 Discusión.....</b>	<b>96</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>102</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>104</b>
<b>Anexo .....</b>	<b>108</b>

## INDICE DE CUADROS

	Página
<b>Cuadro 3.1</b> Parámetros característicos de los materiales poliméricos de PLA y PLA-CW a diferentes tiempos de intemperismo.....	65
<b>Cuadro 3.2</b> Evolución de % de cristalinidad y tamaño de cristales de las muestras de PLA Y PLA-CW sujetas a intemperismo.....	68
<b>Cuadro 3.3</b> Evolución de las transiciones térmicas del PLA y PLA-CW a lo largo del período de intemperismo	68
<b>Cuadro 3.4</b> Asignaciones a bandas de picos de espectro de PLA.....	69
<b>Cuadro 3.5</b> Propiedades mecánicas del PLA y PLA-CW después de fotodegradación en la cámara de UV-intemperismo.....	72
<b>Cuadro 4.1</b> Biodegradabilidad de almidón y material compuesto PLA-CW en suelo (ASTM D 5988-96): PLA-WC 0D (sin UV-intemperismo): PLA-CW (con 8 días de UV- intemperismo).....	87
<b>Cuadro 4.2</b> Mineralización máxima y tiempos de referencia en base al modelo Michaelis-Menten.....	88
<b>Cuadro 4.3</b> Índice de cristalinidad ( $X_c$ ) y tamaño de cristales de muestras de material compuesto PLA-CW, sometidas a biodegradación en suelo a 60 días (a) y a 120 días (b) [ASTM D 5988-96]: muestras sin UV-irradiación (PLA-CW 0D) y con irradiación previa (PLA-CW 8D).....	92
<b>Cuadro 4.4</b> Transiciones térmicas del PLA-CW durante 60 y 120 días de biodegradación en suelo: PLA-CW 0D (sin UV-irradiación) y PLA-CW 8D (8 días con UV-irradiación).....	93

## INDICE DE FIGURAS

	Página
Fig. 1.1 Fotodegradación de PLA vía mecanismo Norrish II (Ikada, 1997).....	25
Fig. 1.2 Reacción de hidrólisis de enlaces éster (Schnabel, 1981).....	26
Fig. 1.3 Diagrama de configuración fibrosa del raquis de <i>Musae</i> (Gañan <i>et al.</i> , 2007).....	28
Fig. 2.1 Plantación platanera.....	39
Fig. 2.2 Muestras lavadas, cortadas y expuestas al sol.....	40
Fig. 2.3 Celulosa a partir de raquis y pseudotallo de <i>Musa acuminata</i> subgrupo <i>Cavendish</i> .....	41
Fig. 2.4 Concentración de CW.....	42
Fig. 2.5 Solución de whiskers de celulosa.....	42
Fig. 2.6 Whiskers de celulosa liofilizados.....	42
Fig. 2.7 Imagen (polariscopio) que presenta el comportamiento de la suspensión de las NFC en altas concentraciones: esta es birrefringente, con cristales ordenados, donde se observaron en las fases del líquido.....	44
Fig. 2.8 Difractograma de celulosa nativa.....	45
Fig. 2.9 Difractograma de CW hidrolizada.....	45
Fig. 2.10 FTIR celulosa y CW.....	46
Fig. 2.11 Termogramas (DTGA) de celulosa y CW.....	48
Fig. 2.12 Micrografía AFM de CW tratadas en suspensión de raquis y pseudotallo de <i>Musa acuminata</i> , que muestra fibras con diferentes diámetros: (1) 47 nm, (2) 70 nm, (3) 40 nm y (4) 7 - 8 nm.....	48

<b>Fig. 3.1 Sonificación de la mezcla.....</b>	<b>58</b>
<b>Fig. 3.2 Material compuesto triturado.....</b>	<b>58</b>
<b>Fig. 3.3 Moldeo por compresión en prensa Carver automática.....</b>	<b>59</b>
<b>Fig. 3.4. Geometría de la muestra (mm).....</b>	<b>59</b>
<b>Fig. 3.5 Se colocaron las muestras en la cámara de intemperismo acelerado PLA solo y PLA-CW a tiempos de irradiación 0, 4 y 8 días con lámparas UVA 340.....</b>	<b>60</b>
<b>Fig. 3.6 Probetas de material compuesto PLA-CW montadas en los portamuestras de la cámara de envejecimiento acelerado QUV-Panel.....</b>	<b>60</b>
<b>Fig. 3.7 Nicolet FTIR-PAS.....</b>	<b>62</b>
<b>Fig. 3.8 Determinación de propiedades mecánicas a tensión.....</b>	<b>63</b>
<b>Fig. 3.9 Ácido Poliláctico (cadena rincipal).....</b>	<b>64</b>
<b>Fig. 3.10 Pérdida de masa molecular (%) de muestras de PLA y material compuesto PLA-CW, durante los ensayos de intemperismo.....</b>	<b>65</b>
<b>Fig. 3.11 Relación entre del tiempo de irradiación-UV y el número de escisiones de la cadena principal durante la fotodegradación de películas del PLA y PLA-CW en cámara de intemperismo.....</b>	<b>66</b>
<b>Fig. 3.12 Espectros de difracción de rayos-X (XRD) de películas de (a) PLA y (b) PLA-CW a 0, 4 y 8 días de intemperismo.....</b>	<b>67</b>
<b>Fig. 3.13 Región de 800 a 1500 cm<sup>-1</sup> del espectro de material compuesto con y sin intemperismo.....</b>	<b>70</b>
<b>Fig. 3.14 Región de 1600 a 1900 cm<sup>-1</sup> del espectro de material compuesto con y sin intemperismo.....</b>	<b>71</b>

<b>Fig. 3.15</b> Región de bandas asignadas enlaces C-H, para PLA-WC con y sin intemperismo.....	<b>71</b>
<b>Fig. 3.16</b> Curvas de tensión para películas de PLA y PLA-CW sin irradiación.....	<b>73</b>
<b>Fig. 4.1</b> Sistema de matraces biométricos y KOH 0.5N (solución atrapante de CO <sub>2</sub> ).....	<b>83</b>
<b>Fig. 4.2</b> Suelo Fluvisol, tomado de 8 cm de profundidad y secado a la sombra.....	<b>83</b>
<b>Fig. 4.3</b> Suelo tamizado a 2 mm.....	<b>83</b>
<b>Fig. 4.4</b> Curva de biodegradación (% CO <sub>2</sub> ) del compuesto PLA-CW: muestras sin ciclos previos de UV-intemperismo (PLA-CW 0D); muestras con UV-intemperismo de 8 días (PLA-CW 8D); muestras de almidón.....	<b>86</b>
<b>Fig. 4.5</b> Mecanismo Michaelis-Menten.....	<b>88</b>
<b>Fig. 4.6</b> Cinética de biodegradación de películas del compuesto PLA-CW, basado en el modelo de Michaelis – Menten: a) sin UV-irradiación (intemperismo) y b) intemperismo previo.....	<b>89</b>
<b>Fig. 4.7.</b> Evolución de masa molecular (Mn) con el tiempo de biodegradación de las películas de material compuestos PLA-CW en suelo: (a) con ciclos de UV-irradiación (intemperismo) previa y (b) sin intemperismo.....	<b>90</b>
<b>Fig. 4.8</b> Espectros de difracción de rayos-X (XRD) del material compuesto PLA-CW sin UV-irradiación previa (PLA- CW 0D), a 60 y 120 días exposición en suelo.....	<b>91</b>
<b>Fig. 4.9</b> Espectros de difracción de rayos-X (XRD) del material compuesto PLA-CW con UV-irradiación previa (PLA- CW 8D), a 60 y 120 días exposición en suelo.....	<b>92</b>
<b>Fig. 4.10</b> Espectro IR (800 a 1500 cm <sup>-1</sup> ) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días.....	<b>94</b>

<b>Fig. 4.11 Espectro IR (1600 a 1900 cm<sup>-1</sup>) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días.....</b>	<b>95</b>
<b>Fig. 4.12 Espectro IR (2800 a 3100 cm<sup>-1</sup>) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días.....</b>	<b>96</b>
<b>Fig. 4.13 Hidrólisis del PLA y pérdida de peso molecular.....</b>	<b>98</b>

## RESUMEN

En este trabajo se estudió el efecto de la radiación ultravioleta sobre el proceso de biodegradación en suelo de un material compuesto de ácido poliláctico reforzado con whiskers (microfibrillas) de celulosa (por sus siglas en inglés PLA-CW), obtenidas del raquis y pseudotallo de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish. Con tal fin se realizaron estudios comparativos de biodegradación en suelo del material compuesto sin tratamiento y el sometido a intemperismo acelerado en una cámara de envejecimiento acelerado QUV Panel. Los cambios en las propiedades de los materiales (PLA-CW) irradiados con luz UV fueron determinados usando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos-X (XRD), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), así como la determinación de sus propiedades mecánicas a tensión. Los cambios térmicos y estructurales de los materiales de estudio debido al tratamiento de biodegradación en suelo fueron determinados usando Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Difracción de Rayos-X (XRD), Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR). Los resultados muestran que se presenta un incremento en la biodegradación, y en la velocidad, en el material compuesto previamente expuesto a intemperismo acelerado. Esto significa que el intemperismo induce fotorreacciones e hidrólisis que aceleran el proceso de biodegradación haciendo al material compuesto más susceptible a las reacciones bióticas y por lo tanto sugiere que sería factible controlar sus tiempos de biodegradación en suelo.



## ABSTRACT

In this work the effect of Ultraviolet radiation over the soil biodegradation cellulose whiskers (microfibrils) reinforced poly(lactic acid), (PLA-CW), was assessed. The cellulose whiskers were obtained from rachis and pseudostem from *Musa acuminata* subgroup Cavendish. Studies comparing the soil biodegradation process of non-irradiated and accelerated weathered PLA-CW composites were carried out. The changes on the physico-chemical properties of PLA-CW uv-irradiated composites were determined using Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The change in its tensile mechanical properties were also monitored. In another hand, the soil biodegradation process was characterized using Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-ray Diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The results show a synergistic effect of the wheathering and the biotic degradation on the composite material soil biodegradation process. This means that the UV-irradiation photoreactions and the hydrolysis reactions induced during the acceleratd weathering accelerates the soil biodegradability of the PLA-CW composites. These findings show that it could be possible to controlling the soil biodegradation lifetime of the of PLA composites.



# CAPÍTULO 1

## 1.1 INTRODUCCIÓN

La mayoría de los plásticos y polímeros sintéticos actuales se obtienen a partir de productos petroquímicos. Los plásticos convencionales son persistentes en el ambiente, por lo que un manejo inadecuado de eliminación de los residuos de materiales plásticos es una fuente significativa de contaminación ambiental e incluso de perturbación importante de la naturaleza. Aunado a ello, tienen un impacto muy costoso sobre la gestión de los residuos por lo que las autoridades municipales están empezando a ser conscientes del ahorro considerable que puede suponer la posibilidad que puedan ser convertidos en composta. Por estas razones, los responsables de la toma de decisiones y la industria de los plásticos están cada día más comprometidos en conseguir las condiciones necesarias para sustituir los polímeros no degradables por plásticos biodegradables, especialmente para aplicaciones en la industria del envase y embalaje. La American Society for Testing and Materials (ASTM) define un plástico biodegradable como un "polímero que se degrada por la actividad natural de microorganismos, tales como bacterias, hongos y algas, bajo condiciones naturales que ocurren en la biosfera", es decir que los materiales son degradados por la acción enzimática de los microorganismos bajo condiciones del ambiente. Sin embargo, el crecimiento en la producción de los plásticos biodegradables depende, fundamentalmente, de los siguientes cuatro factores:

- 1) La respuesta de los consumidores a los costos, que hoy día son entre 2 y 3 veces más altos que para los plásticos convencionales;
- 2) La legislación vigente;
- 3) El logro de la biodegradabilidad total o compostabilidad y
- 4) El desarrollo de una infraestructura para recoger, aceptar y procesar plásticos biodegradables con el fin de eliminar residuos.

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros que reúne las características de definición de biodegradabilidad, según la ASTM. El PLA es un plástico

semicristalino, con un grado de cristalinidad de 50% y un punto de fusión de cerca de 60°C. Recientemente, el PLA ha atraído mucho la atención por ser inocuo al ambiente además de reciclable (Fan *et al.*, 2004; Tsuji *et al.*, 2002) y producido a partir de recursos renovables a bajo costo. Por ejemplo, el ácido láctico, monómero básico, obtenido de la fermentación de almidones mediante un proceso químico se polimeriza, transformándolo en largas cadenas moleculares denominadas ácido poliláctico, el cual puede ser extrudido, inyectado, soplado, termoformado, impreso y sellado por calor, para producir blíster, bandejas y películas (Ikada, 1999). Se espera que el PLA sustituya muchos plásticos convencionales producidos a partir de los productos petroquímicos, como por ejemplo a las poliolefinas, por tener propiedades mecánicas superiores a éstos.

Diversos estudios relacionados con el PLA han señalado que se biodegrada sin problemas en condiciones de composteo y en suelos. Pranamuda *et al.*, (1995; 1997), realizaron un estudio de biodegradación de diferentes poliésteres y reportan que el PLA es el que posee la menor velocidad de biodegradación, comparado con el Polihidroxibutirato (PHB), la Policaprolactona (PCL) y el polibutilensuccinato (PBS).

Por otra parte, cuando los materiales hechos con PLA son expuestos al ambiente pueden experimentar una fotodegradación a través de radiación ultravioleta (UV). Que se traduce en cambios estructurales, tales como formación de dobles enlaces C=C, disminución en el peso molecular y cambio en sus propiedades mecánicas. Estudios previos utilizando principalmente Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Pruebas de Tensión (Copinet *et al.*, 2004; Ikada, 1997) y los análisis de cambio en la estructura molecular con espectroscopía de FTIR, han señalado que la fotodegradación del PLA procede vía mecanismo tipo Norrish II (Ikada, 1997). En particular se ha reportado que la fotodegradación del PLA disminuye marcadamente su elongación a la ruptura y esta limitación restringiría su uso en aplicaciones a la intemperie, como en la fabricación de películas para invernadero, acolchados para suelos y bolsas para la protección de frutos como el plátano.

Una alternativa para mejorar las propiedades mecánicas de los bioplásticos es la incorporación de refuerzos de fibras naturales de tamaño nanométrico como la celulosa, que comparados con las fibras de tamaño micrométrico, le imparten a los materiales compuestos una mayor capacidad de reforzamiento, incluso a bajos contenidos en volumen (1 al 5 %) (Bondenson *et al.*, 2006). Las microfibrillas de celulosa tiene una estructura altamente cristalina que le confieren unas excelentes propiedades fisicoquímicas y mecánicas, comparadas con las fibras de ingeniería como el kevlar y la fibra de vidrio adecuadas para el reforzamiento de matrices poliméricas termoplásticas (Zuluaga *et al.*, 2007; Bondenson *et al.*, 2006; Iwatake *et al.*, 2008).

En Tabasco el cultivo del plátano (*Musa acuminata* subgrupo Cavendish) es considerado uno de los más importantes desde el punto de vista económico (SAGARPA, 2010) y produce una gran cantidad de residuos vegetales, ya que de la planta solamente se aprovecha el fruto y todo lo demás es desechado. Estudios previos han mostrado que es factible obtener celulosa de los desechos de raquis y pseudotallo de la planta del plátano (Canché *et al.*, 2005). Así mismo diversos estudios reportan que mediante una hidrólisis ácida controlada de la celulosa es posible obtener microfibrillas (*whiskers*). La hidrólisis ácida controlada permite eliminar selectivamente las regiones amorfas de la celulosa y libera las regiones cristalinas o microfibrillas.

Por lo expuesto anteriormente es claro que se han realizado diversos estudios relacionados con la biodegradación y la fotodegradación del PLA, pero hasta nuestro conocimiento ninguno de ellos ha sido enfocado o dirigido a estudiar el efecto que tendría la fotodegradación sobre la biodegradación del PLA, conocimiento que es indispensable para el diseño de nuevos materiales biodegradable con aplicaciones en la agricultura como películas de invernaderos, acolchados de suelos y bolsas para la protección de frutos como el plátano.

Es por ello que el propósito de este estudio es contribuir en la generación de nuevo conocimiento relacionado con el efecto de la fotodegradación sobre el

grado y la velocidad de biodegradación de un material compuesto a base de PLA reforzado con microfibrillas (*whiskers*) de celulosa (CW). Para tal efecto se obtendrán *whiskers* de celulosa (CW) de desechos agroindustriales del cultivo del plátano, específicamente del pseudotallo y raquis, con la finalidad de elaborar un material compuesto de PLA reforzado con dichas microfibrillas y exponerlo a la irradiación UV en una cámara de envejecimiento acelerado para determinar su grado y velocidad de biodegradación aeróbica bajo condiciones de laboratorio por la acción de microorganismos presentes en un suelo Fluvisol de Cárdenas, Tabasco, México donde la actividad platanera es muy importante.

## **1.2 MARCO TEÓRICO REFERENCIAL**

### **1.2.1 DEGRADACIÓN DE MATERIALES POLIMERICOS**

El término degradación se define como un cambio irreversible en la estructura química de un polímero, involucrando un deterioro en sus propiedades (Grima *et al*, 2002), la degradación de los polímeros se caracteriza por que se llevan a cabo reacciones químicas las cuales modifican la estructura de las moléculas causando rompimientos de cadena, entrecruzamiento, modificaciones de la estructura química de la cadena principal, de las ramificaciones de la cadena y además combinaciones de estas reacciones. Estas se realizan cuando los polímeros son expuestos al ambiente, a agentes químicos o son sometidos a esfuerzos mecánicos. En general, la degradación en los materiales se manifiesta por:

- Cambio ó pérdida de color (especialmente amarillamiento)
- Cambios en su apariencia superficial (endurecimiento, manchas, formación de grietas, pérdida de brillo)
- Disminución en sus propiedades mecánicas (resistencia al impacto, resistencia a la tensión y elongación, flexión, etc.).
- Completa ruptura de la estructura.

### 1.2.1.1 TIPOS DE DEGRADACION

Por razones prácticas, los tipos de degradación polimérica son divididos de acuerdo a sus modos de iniciación. Estos comprenden la degradación química, térmica, fotoquímica (inducida por la luz), biológica y mecánica.

- La degradación química se refiere exclusivamente al proceso el cual es inducido bajo la influencia de agentes químicos (ácidos, solventes, bases, reactivos gaseosos, etc.) puestos en contacto con los polímeros.
- La degradación térmica se refiere al caso donde el polímero a elevadas temperaturas, empieza a experimentar cambios químicos en las moléculas, descomponiéndose éstas hasta pequeños fragmentos (radicales libres, iones libres, hidrógeno, monóxido de carbono, etc.), los cuales posteriormente promueven las reacciones de degradación.
- La iniciación de la degradación biológica o biodegradación está fuertemente relacionada a la degradación química, en cuanto al ataque microbiano se refiere. Los microorganismos producen una gran variedad de enzimas, las cuales son capaces de reaccionar con los polímeros naturales y sintéticos.
- La degradación del polímero por inducción de luz, o fotodegradación, está relacionada con los cambios físicos y químicos, causados por irradiación de los polímeros por luz UV o luz visible. La existencia de grupos cromóforos, que absorben UV, en las moléculas del polímero es un requisito para la iniciación de las reacciones fotoquímicas.
- La iniciación de la degradación mecánica generalmente se refiere a efectos macroscópicos, obtenidos bajo la influencia de esfuerzos de corte. A parte del papel importante que juega la fractura del polímero en determinadas aplicaciones de plásticos, esto podría también ser una señal de que la fuerza inducida durante el procesamiento de los

materiales poliméricos está frecuentemente acompañada por rupturas de enlace en las cadenas principales de los polímeros.

#### **1.2.1.1.1 FOTODEGRADACIÓN**

La mayoría de los polímeros comerciales sufren reacciones químicas por irradiación con luz ultravioleta (UV), debido a que poseen grupos cromóforos (como constituyentes regulares o como impurezas) capaces de absorber esta luz. Este hecho es importante, ya que el espectro del sol que penetra a la atmósfera terrestre contiene una porción de luz UV. Por lo tanto, las fotorreacciones son usualmente inducidas cuando los polímeros orgánicos están sujetos a exposiciones al ambiente. Las fotorreacciones en polímeros convencionales son peligrosas, ya que causan fisuras y cambios de color.

La absorción de luz por una molécula consiste en una interacción específica de ciertos grupos cromóforos con un fotón, que proporciona energía y está en función de la cantidad de energía absorbida y de la estructura del polímero así como de la presencia de impurezas. El resto de la molécula permanecerá inalterada durante la absorción de energía UV.

Se denomina fotólisis a la degradación causada a un material, por irradiación solar en ausencia de oxígeno. El mecanismo de la fotólisis no ha sido todavía explicado en su totalidad. La situación puede ser bastante diferente si el oxígeno está presente. Comúnmente, los radicales son generados como especies transitorias en el proceso fotolítico. El oxígeno reacciona fácilmente con la mayoría de los radicales libres y podrían formarse radicales peroxi en lugar de los productos generados en otras circunstancias en ausencia de oxígeno.

La fotólisis, un especial modo de iniciación de la oxidación, es equivalente a otros modos de iniciación, como termólisis, ataque químico o esfuerzos mecánicos. Un fenómeno muy interesante en la oxidación fotolítica de polímeros es cuando se están creando grupos cromóforos adicionales durante la propagación de la cadena que pueden ocasionar un aumento en la iniciación de nuevas reacciones de

cadena a irradiaciones prolongadas y así causar una rápida deterioración del polímero.

La iniciación de los procesos fotoquímicos puede ser comprendido en términos de la formación y reacción de moléculas excitadas electrónicamente, radicales libres, o iones radicales. En presencia de oxígeno los plásticos podrían presentar reacciones de oxidación (fotooxidación). Además, consecuentes procesos térmicos podrían ser sobrepuestos por las reacciones de fotooxidación.

La fotooxidación de la mayoría de los polímeros procede también por un mecanismo de radicales libres, como el propuesto por Bolland, el cual involucra los diferentes pasos para los procesos en cadena. Aunque existen diferencias importantes entre la iniciación termo-oxidativa y la degradación foto-oxidativa, tales como la iniciación en la degradación térmica que produce radicales libres a velocidades relativamente lentas contrariamente a la degradación foto-oxidativa, sin embargo, se supone que los pasos de propagación, ramificación y terminación son similares en ambos tipos de degradación. La degradación foto-oxidativa puede ser iniciada por los factores siguientes:

*a) Iniciación por residuos metálicos:*

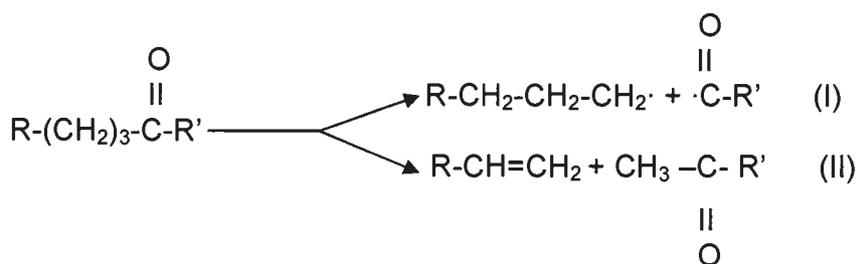
Los catalizadores metálicos son muy utilizados en los procesos de polimerización y es común encontrar residuos metálicos en el polímero resultante, por el proceso mismo o bien por contaminación en el reactor.

*b) Iniciación por irregularidades estructurales:*

Los defectos en las moléculas del polímero, que resultan de reacciones laterales en los procesos de polimerización, pueden dar lugar a que un polímero normalmente estable sea fotolábil (sensible a la luz). Los grupos químicos (grupos cromóforos), que resultan de la oxidación térmica, incluyen a los peróxidos, hidroperóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos. Estos grupos son sensibles a la luz solar, la cual por debajo de los 360 nm puede romper enlaces de hidropéroxidos (Schnabel, 1981).

Al igual que los peróxidos, los hidroperóxidos son una fuente de productos intermedios, que afectan la velocidad de ruptura de cadena en la reacción de foto-oxidación. Los grupos carbonilo también absorben la radiación UV solar y ellos se incorporan al polímero por el procesado prolongado en presencia de oxígeno o durante la etapa de polimerización (debido a las impurezas del monómero).

Se sabe que las cetonas alifáticas se descomponen fotolíticamente por dos reacciones primarias: Norrish I y Norrish II.



En la reacción Norrish I el enlace entre el grupo carbonilo y el carbono a adyacente es dividido homolíticamente formándose dos radicales libres. Mientras que en la reacción Norrish II no produce directamente radicales libres, sino que se forme una olefina y una cetona de menor tamaño (CTMP, 2004).

### Ensayos fotodegradativos

Para poder seguir la degradación de un material compuesto es necesario considerar el tipo de polímero a utilizar, así como la cantidad y tipo de carga en la formulación. Una manera de estudiar la evolución de las propiedades de un material polimérico, en función del tiempo de exposición a la intemperie, es exponiendo al material a las condiciones naturales de trabajo (envejecimiento natural) o bien en cámaras de envejecimiento acelerado (Veleva y Valadez, 1999). El estudio de envejecimiento acelerado se utiliza generalmente como un medio para comparar formulaciones o como control de calidad, sin estimar el tiempo de vida útil de un material. Esto es debido a que estos equipos no pueden reproducir la complejidad de las condiciones ambientales (Valadez *et al.*, 1999). En algunos

ensayos acelerados se utiliza, por ejemplo, condensación directa del agua sobre la muestra. Los materiales son expuestos a ciclos alternados de luz y humedad a temperaturas controladas. Se considera que el mejor camino para simular el ataque de la humedad del medio ambiente sobre materiales orgánicos es por condensación, ya que simula el ataque de la humedad con mayor realidad, que métodos usados anteriormente (inmersión en agua, alta humedad, neblina o agua en spray) (Grossman, 1987).

El espectro solar que se puede utilizar en las cámaras de envejecimiento acelerado según la literatura europea y la medicina se divide en 3 intervalos (Vázquez *et al.*, 1997):

- La radiación UV-A: energía con longitud de onda entre 400 nm y 315 nm;
- La radiación UV-B: comprendida entre 315 nm y 280 nm;
- La radiación UV-C: incluye la radiación solar por debajo de 280 nm, la cual no llega a la superficie de la tierra (Brennan y Fedor, 1990; Grossman, 1987).

La cámara de envejecimiento acelerado QUV/SE (Q-Panel Co.) está equipada con una lámpara UV-340, recomendada por la norma ASTM, la cual fue introducida para mejorar la correlación entre la cámara de envejecimiento acelerado QUV y el envejecimiento natural. Esta lámpara con irradiación de longitudes de onda ( $\lambda$ ) cortas, simula la radiación solar directa debajo de 325 nm. Sin embargo, la lámpara es deficiente en  $\lambda$  mayores de 365 nm, comparada con la luz del día. Esta lámpara ha sido empleada en plásticos y recubrimientos orgánicos (Hare, 1992; Grossman, 1997), las correlaciones con el envejecimiento al ambiente son buenas, pero los tiempos de prueba son largos (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1985). Al igual, la cámara cumple con los requisitos definidos por la norma ASTM 5208-01 sobre el uso de un equipo UV fluorescente.

- Norma estándar ASTM D5208-01 para la exposición a Ultravioleta (UV) fluorescente de plásticos fotodegradables

Para empezar la norma ASTM intenta inducir los cambios en las propiedades con condiciones que pueden ser experimentados cuando el material es descargado como basura, incluyendo los efectos de la luz solar, humedad y calor. Por lo que esta norma cubre el procedimiento específico aplicable para la exposición a UV fluorescente de plásticos fotodegradables, de acuerdo a las prácticas G151 y G154. Esta práctica también cubre la preparación de las probetas de prueba y la evaluación de los resultados de la prueba. Los materiales hechos de plásticos fotodegradables son destinados para mostrar una disminución relativamente rápida de propiedades físicas, químicas y mecánicas cuando son expuestas a la luz, al calor y agua después de completar su propósito.

Las condiciones de exposición en una cámara QUV Panel pueden variar por la selección de lámparas fluorescentes UV, los ciclos y las temperaturas. La habilidad para variar estos factores es única en este aparato, por lo que puede ser programado para reproducir diferentes condiciones ambientales. De acuerdo con la experiencia en pruebas de envejecimiento acelerado, los laboratorios de QUV Company recomiendan los siguientes ciclos (Grossman, 1987):

- 8 horas de UV – 4 horas de condensación;
- 4 horas de UV – 4 horas de condensación;
- 6 horas de UV – 6 horas de condensación;
- 16 horas de UV – 8 horas de condensación.

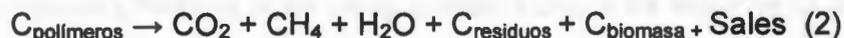
### 1.2.1.1.2 BIODEGRADACIÓN DE POLÍMEROS

Las definiciones del proceso de biodegradación dependen del área de aplicación de los polímeros (área biomédica o ambiente natural), por lo que el enfoque en este estudio será específicamente en degradación en ambiente natural. En resumen el término biodegradación significa fragmentación con pérdidas en las propiedades mecánicas o modificaciones químicas a través de la acción de microorganismos (Grima *et al.*, 2002). Por lo que, la biodegradación es una degradación catalizada por microorganismos, llevada hasta la formación de bióxido de carbono, agua y nueva biomasa. El proceso bioquímico puede ser resumido por las siguientes reacciones (Swift, 1994):

Condiciones Aeróbicas (C=carbono):



Condiciones Anaeróbicas:



Una completa o total biodegradación (mineralización) ocurre cuando no quedan residuos y el producto original es completamente convertido en productos gaseosos y sales.

El primer paso para estudiar el proceso de biodegradación es desarrollar un protocolo para condiciones de laboratorio (Grima *et al.*, 2002). La biodegradación debe ser llevada en un medio cercano al natural, como *suelo* o *composteo*, para permitir así la recuperación de metabolitos y residuos. En *medio acuoso* las pruebas de biodegradación son generalmente fáciles y reproducibles, ya que es el medio más propicio para la recuperación de los metabolitos, producidos durante la biodegradación (Degli-Innocenti *et al.*, 1998; Pagga *et al.*, 1997). Sin embargo, su

mayor desventaja es la pobre representación de las condiciones reales, por lo que se podrían llegar a conclusiones erróneas, ya que los mecanismos de degradación difieren entre sustratos. El medio más cercano a las condiciones naturales es un *medio sólido* (Grima *et al.*, 2002). Por lo tanto es importante realizar estudios del proceso de biodegradación en estado sólido en campo y en condiciones de laboratorio, en varios medios como composteo, suelo o material inerte. Así mismo es importante estudiar los parámetros que influyen en la cinética de biodegradación: concentración del material en el medio sólido, condiciones ambientales (temperatura, pH, humedad, oxígeno disponible, composición y concentración de nutrientes orgánicos del medio sólido), la población microbiana (concentración, naturaleza e interacciones), la presencia o ausencia de otras sustancias degradables y las condiciones y propiedades del sistema de prueba (volumen y forma del contenedor).

La biodegradación puede ocurrir en dos diferentes ambientes: aeróbico (oxígeno disponible) y anaeróbico (sin presencia de oxígeno). Estos dos ambientes son subdivididos en ambientes acuáticos y sólidos. Así que existen cuatro diferentes ambientes. El enfoque en nuestra investigación es el ambiente aeróbico en estado sólido.

Existen tres elementos indispensables para este tipo de biodegradación, la carencia de alguno de ellos evitaría que el proceso se realizara (Swift, 1994):

1. *Organismos*: la base de cualquier proceso de biodegradación es la existencia de microorganismos, con la apropiada ruta metabólica para sintetizar enzimas específicas para un polímero dado, necesarias para el inicio del proceso de depolimerización y mineralización de los monómeros, y oligómeros formados en el proceso.
2. *Ambiente*: Los factores indispensables para el proceso de biodegradación incluyen temperatura, humedad, sales y oxígeno. El elemento más significativo es la humedad.

3. *Substrato*: La estructura del polímero influye en el proceso de biodegradación. La estructura incluye aspectos como enlaces químicos, grado y tipo de ramificaciones, grado de polimerización, grado de hidrofobicidad, estereoquímica, distribución de peso molecular, cristalinidad y morfología.

## **Biodegradación y mecanismos**

Los principales mecanismos de degradación son la oxidación y la hidrólisis. Ellos pueden ser iniciados por compuestos químicos o biológicos.

### *1. Hidrólisis química:*

La reacción de hidrólisis química puede ser catalizada por compuestos ácidos y básicos. Por ejemplo, para poliésteres la reacción es (Torres, 1995):



El subproducto RCOOH es un ácido, que es capaz de acelerar la hidrólisis por autocatálisis. Desde un punto de vista macroscópico, esta hidrólisis ocurre en dos etapas. La primera es una hidrólisis al azar, que lleva a un decremento en la masa molar. Durante la segunda etapa los fragmentos moleculares son solubilizados y la materia desaparece. Esta degradación ocurre preferentemente en la parte amorfa del polímero.

### *2. Hidrólisis biológica:*

A diferencia de la hidrólisis química, la reacción de hidrólisis biológica es catalizada por enzimas. Una gran cantidad de diferentes enzimas son involucradas, dependiendo del tipo de enlace a ser hidrolizado. En general, las enzimas son llamadas depolimerasas. Enlaces glicosídicos, enlaces péptidos y enlaces éster son afectados por este tipo de reacción.

Los productos de reacción de una hidrólisis enzimática o hidrólisis química son iguales. La única diferencia es el catalizador involucrado en la reacción. Como un resultado del tamaño de enzima, esta reacción ocurre en la superficie del polímero. Así con una hidrólisis enzimática, el peso del polímero decrece y la masa molar apenas cambia a diferencia de la hidrólisis química.

### **Etapas de biodegradación**

La biodegradación tiene lugar en dos etapas: depolimerización del bioplástico y su mineralización (Kaplan *et al.*, 1993).

- *Rompimiento de cadena*: fragmentación del polímero, durante la cual el área de contacto entre el material y los microorganismos se incrementa, por lo que tiene lugar la descomposición de las macromoléculas en cadenas más cortas. Este paso normalmente ocurre fuera del organismo debido al tamaño de cadena del polímero y la naturaleza insoluble de muchos polímeros. Las enzimas extracelulares son responsables del rompimiento de las cadenas. Las enzimas involucradas en este paso son endo-enzimas (escisiones al azar de enlaces internos de las cadenas poliméricas) o exo-enzimas (escisiones secuenciales sobre las terminales de las unidades monoméricas en la cadena principal).
- *Mineralización*: los fragmentos de oligómeros de pequeño tamaño, formados en el etapa anterior, son transportados en las células de los microorganismos, donde son bioasimilados y entonces mineralizados. En el proceso de mineralización se producen gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ , e  $\text{H}_2$ ), agua, sales, minerales y nueva biomasa.

Pelmont (1995), por su parte detalla la biodegradación de los materiales poliméricos incluyendo varios pasos y comenta que esta puede parar en cada etapa:

- *Biodeterioración*: Es la acción combinada de comunidades microbianas, otros organismos descomponedores y/o factores abióticos que fragmentan el material biodegradable en fracciones diminutas (Eggins y Oxley, 2001; Walsh, 2001).
- *Depolimerización*: Los microorganismos secretan agentes catalíticos (por ejemplo: enzimas y radicales libres) capaces de escindir moléculas poliméricas reduciendo progresivamente su peso molecular. Este proceso genera oligómeros, dímeros y monómeros.
- *Asimilación*: Algunas moléculas son reconocidas por los receptores de células microbianas y pueden pasar a través de la membrana plásmica. Las otras moléculas permanecen en el entorno extracelular y pueden ser objeto de diferentes modificaciones. En el citoplasma las moléculas transportadas se integran al metabolismo microbiano para producir energía, nueva biomasa, vesículas de almacenamiento y numerosos metabolitos primarios y secundarios.
- *Mineralización*: Concomitantemente algunos metabolitos simples y complejos pueden ser excretados y alcanzar el entorno extracelular (por ejemplo: ácidos orgánicos, aldehídos, terpenos, antibióticos, etc.). Moléculas simples como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y diferentes sales de metabolitos intracelulares que son completamente oxidizados, son liberados en el ambiente.

El término "biodegradación", indica la predominancia de la actividad biológica en este fenómeno. Sin embargo, en la naturaleza los factores bióticos y abióticos actúan sinérgicamente para descomponer la materia orgánica.

Para el estudio del proceso de biodegradación en estado sólido, los métodos respirométricos se utilizan siempre y cuando la gran cantidad de CO<sub>2</sub> producida por la matriz no impida la medición de CO<sub>2</sub>, emitido por la degradación de la muestra de polímero (Grima *et al.*, 2002). En caso contrario, sólo mediciones

físicas, tales como pérdida de peso, son disponibles. Por ejemplo, la vermiculita tiene la ventaja de permitir no sólo las mediciones respirométricas, sino también la extracción química. En la degradación en suelo los criterios de validez requieren sólo una condición: la emisión de CO<sub>2</sub> de los biorreactores de referencia (los que contienen solamente suelo) deben ser menores que el 20% del valor medio de la emisión de CO<sub>2</sub> (ISO 17556, 1999).

### **Medios de ensayos**

En un medio sólido, la biodegradación puede ser llevada en tres diferentes sustratos: suelo, composta y vermiculita (Grima *et al.*, 2002). En nuestro ensayo utilizaremos el sustrato suelo por las propiedades que a continuación se describen.

### **Ensayos en suelo**

Generalmente, para experimentos de laboratorio, son colectados *suelos naturales* de diferentes texturas (Keursten y Gronevelt, 1996; Solaro *et al.*, 1998). El suelo es usualmente compuesto de arena (mayormente), arcilla y limo. La materia orgánica contenida en el suelo es menor del 5%. El tamaño de partícula del suelo es el principal factor. El suelo debería tener pequeños tamaños de partícula, para permitir que los componentes sean bien distribuidos, así mismo que el agua y aire pasen a través de él fácilmente. Sin embargo, las partículas del suelo deben ser suficientemente grandes, para evitar que se aglomeren y la consecuente anaerobiosis. De esta manera, el suelo debe ser tamizado antes del ensayo a un tamaño de partícula menor a 2 mm. Material de plantas, piedras y otros materiales inertes son también removidos a través del cribado (ISO 17556, 1999).

El suelo colectado del campo o bosque proviene de una capa llamada rizosfera. Aquí el suelo es influenciado por las raíces y microorganismos, los cuales son numerosos y diversos. En condiciones reales, el material evaluado para su biodegradación es enterrado a una profundidad entre 10 y 20 cm. Estudios

reportan un trabajo de degradación de polímeros en diferentes tipos de suelo (volcánico, cenizo, gris, rojo-amarillo y arenoso) y los resultados muestran que la velocidad de biodegradación depende de la familia y proporción de la población de microorganismos en el suelo, así como del tipo de suelo (Nishioka *et al.*, 1994). Para obtener una mejor reproducibilidad y comparar resultados más fácilmente, puede ser usado un patrón de suelo. Sin embargo es difícil de definir un tal patrón de suelo, porque la composición no siempre es la misma (Witt *et al.*, 2001).

De acuerdo con el Soil Survey Staff (1998), el concepto moderno de suelo se define como la colección de cuerpos naturales sobre la superficie terrestre, en algunos casos modificado o inclusive hecho por el hombre, a partir de materiales terrestres, que contiene además materia viva y es capaz de soportar plantas en su forma natural. Desde un punto de vista agronómico, el suelo contiene fracciones de sólidos, aire, agua y microorganismos, con una composición aproximada de 45% de partículas minerales, 25% de aire, 25% de agua y 5% de materia orgánica.

Se reconocen suelos fluvisoles, que son el tipo de suelo que utilizaremos para nuestros ensayos, que presentan propiedades flúvicas que se derivan de sedimentos fluviales, lacustres o marinos, y que reciben materiales nuevos a intervalos regulares. El uso agrícola que se les da a los fluvisoles de las regiones Chontalpa y del Centro en Tabasco, México, son principalmente cultivos como caña de azúcar, cacao, plátano, papaya, cítricos, maíz, frijol, sorgo y pastizales introducidos de alto valor nutritivo. A este tipo de suelos se les conoce como *tierras de vegas de río o arenillas* (Palma-López y Cisneros, 2000) y estos representan el 10.99% de la superficie total del Estado de Tabasco. Se distribuyen prácticamente en todo el estado en forma paralela a los cauces de los ríos y arroyos, existiendo una forma compacta, que abarca parte de los municipios de Cárdenas, Cunduacán y Comalcalco, Tabasco. Son suelos con buena permeabilidad, profundos, texturas medias, suficientemente ricos en nutrimentos y materia orgánica, con buena agregación, muy buena actividad biológica y un buen drenaje superficial; por ello se consideran los mejores suelos del estado. Según su

capacidad de uso se clasifican como suelos de primera clase (Clase I), sin deméritos para su uso agrícola.

### **Relación carbón/nitrógeno**

La relación C/N es ligeramente variable y debe ser encontrada entre 10:1 y 40:1, (ISO 17556, 1999; ASTM D5338-92). Si esta relación es más alta que 40:1, esta puede ser reducida por adición de cloruro de amonio o urea. Carecer de nitrógeno puede ser un factor limitante para el crecimiento de microorganismos, los cuales lo necesitan para la síntesis proteica. Así, la relación C/N se establecerá entre 10:1 y 40:1.

### **Contenido de humedad**

El agua es el principal medio de transportación y distribución para microorganismos y nutrientes. Consecuentemente, el agua es absolutamente requerida para los procesos de biodegradación. Las notables diferencias entre biodegradación en medio acuoso y en medio sólido son esencialmente debidas a la baja disponibilidad de agua en este último. Así la disponibilidad de agua es un factor crítico para el desarrollo microbiano y actividad metabólica. La disponibilidad de agua debería ser alcanzada en un nivel intermedio, para mantenerse por encima de los procesos. Una carencia de humedad lleva a un decremento del metabolismo y velocidad de desarrollo de los microorganismos. Contrariamente, el exceso de humedad causa aglomeración del sustrato y anaerobiosis.

Dos diferentes vías de controlar la cantidad de humedad del sustrato son disponibles, una a través de mediciones de la humedad relativa del aire arriba del sustrato y otra a través de mediciones del contenido de agua en el sustrato.

En el suelo la influencia del contenido de humedad en el proceso de biodegradación ha sido estudiado por Grima *et al.*, (2002). Suelos con 20, 50 y

90% del total de la capacidad de retención de agua se han estudiado. Un incremento de la velocidad de degradación con el incremento de la humedad ha sido observado. La degradación con incubación a humedad constante (50%) y la degradación con varios ciclos de secado y rehidratación (de 20 a 90% y recíprocamente) se han comparado. Este segundo método muestra una más baja velocidad de degradación que el primer método. Consecuentemente, este estudio recomienda el uso de una constante y alta velocidad de humedad en el medio.

### **Concentración y forma del polímero en el medio de ensayo**

En cualquier medio de ensayo la degradación de la película es un mecanismo de erosión de superficie (Sawada *et al.*, 1994; Ratajska *et al.*, 1999). Así la relación área del material/volumen del medio debería de ser máxima. Por lo tanto, las muestras en polvo se degradarán más fácilmente. La concentración óptima del material de prueba depende también del medio de ensayo.

En suelo la cantidad de material de prueba de entrada debe ser lo suficientemente grande, para evitar que la producción de CO<sub>2</sub> pueda ser enmascarado por uno de los sustratos (Sharabi y Bartha, 1993). Resultados experimentales han mostrado que con una relación más baja de 0.5 mg de muestra por gramo de suelo (relación 0.5:1000), el CO<sub>2</sub> liberado es difícil de distinguir por el ruido de base. El proyecto de norma ISO 17556 (1999) recomienda una relación de 1:1000, 200 mg de material por 200 g de suelo. La concentración de la muestra de prueba tiene una influencia en la duración de la degradación y sobre la precisión en la medición. Una alta concentración del material analizado lleva a una mejor precisión (el ruido base es menor). Sin embargo, una baja concentración permita acelera el proceso de biodegradación.

La duración de las pruebas es muy variable, desde 45 días (Eya *et al.*, 1994) hasta 6 meses (Grima *et al.*, 2002).

Debido a que el proceso de biodegradación debe ser aeróbico, la aireación es requerida. Sin embargo, la aireación tiende a secar el medio. El nivel de aireación debería ser adecuado: si es demasiado bajo, la fermentación frena; si es demasiado alto, la masa se seca y enfría.

## **1.2.2 MATERIALES DE INTERÉS**

### **1.2.2.1 Ácido poliláctico (PLA)**

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros que reúne las características de definición de biodegradabilidad, según las normas ASTM D5988-96, cuando es enterrado en suelo (Copinet *et al.*, 2004). El PLA es semicristalino, con un grado de cristalinidad de 50% y un punto de fusión ( $T_m$ ) de cerca de 60°C. Es susceptible al ataque biológico, generalmente insoluble al agua y su constitución es sólida. La velocidad de degradación disminuye con el aumento del  $T_m$  (Tokiwa y Suzuki, 1981). Se espera que el PLA producido por dichos procesos fermentativos sustituya muchos plásticos convencionales producidos a partir de los productos petroquímicos. Los microorganismos producen ácido láctico, principalmente ácido L-láctico en alta concentración de más de 100 g l<sup>-1</sup>, con una baja producción de D-ácido láctico, sólo requiriendo de una pequeña cantidad de energía.

El PLA, siendo producido a partir de L-ácido láctico de alta pureza, tiene un alto  $T_m$  (175 °C), transparencia después de elaborarse la película y la facilidad de fabricarse. Por estas razones, el PLA se ha convertido en un poliéster comercialmente disponible, por lo que utilizado en muchas aplicaciones.

### **Fotodegradación del PLA**

El PLA ha atraído mucho la atención por ser producido a partir de recursos renovables a bajo costo, por ser un producto que no es tóxico al ambiente y reciclable (Fan *et al.*, 2004; Tsuji *et al.*, 2002). Cuando los materiales hechos con PLA se exponen al ambiente, son hidrolíticamente degradados a ácido L-láctico, oligómeros y productos formados quedando estos disponibles para ser asimilados

por los microorganismos. Materiales hechos con PLA son también fotodegradados a través de la irradiación UV; sufren cambios estructurales, tales como decremento en el peso molecular, rompimiento de la cadena y formación de dobles enlaces C=C por el mecanismo tipo Norrish II (Fig.1.1) así mismo formaciones de nuevas cadenas terminales. (Ikada, 1997). A la fotodegradación de PLA por irradiación UV se le da seguimiento, utilizando principalmente Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Pruebas de Tensión (Copinet *et al.*, 2004; Ikada, 1997) y análisis de cambio en la estructura molecular con espectroscopía FTIR.

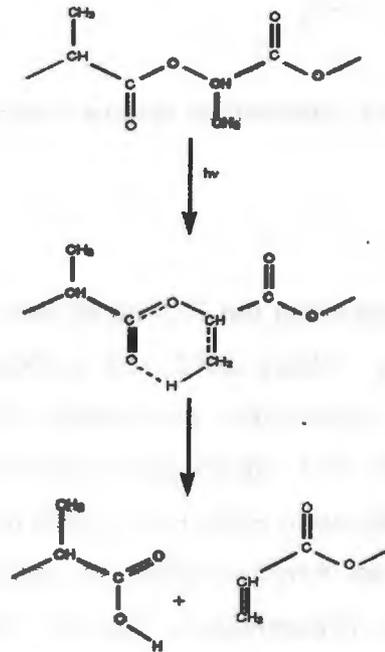


Fig. 1.1 Fotodegradación de PLA vía Mecanismo Norrish II (Ikada, 1997)

### Hidrólisis del PLA

La hidrólisis pertenece a la clase de degradación química, que se produce por escisión de enlace químico en la cadena principal por la reacción con agua. El mecanismo asociado con la hidrólisis del enlace éster

en medio neutro o medio ácido es diferente de aquel en medio alcalino (Schnabel, 1981). En medio neutro o ácido (Fig. 1.2), La hidrólisis es iniciada por protonación, seguido por la adición de agua y la escisión del enlace éster.

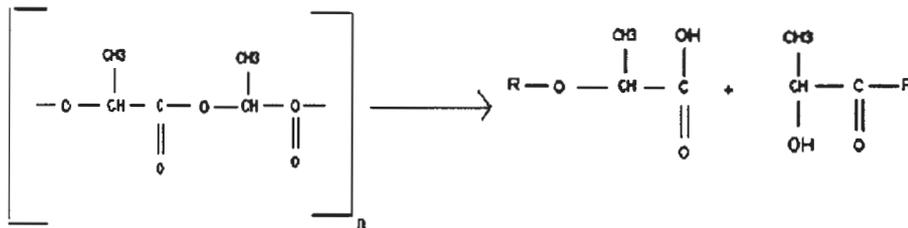


Fig. 1.2 Reacción de hidrólisis de enlaces éster (Schnabel, 1981)

### Biodegradación del PLA

Estudios sobre la biodegradabilidad del PLA ha atraído un interés considerable en los últimos años (Jarerat y Tokiwa 2001). La biodegradación del PLA implica actividades microbianas y actividades enzimáticas. Se ha reportado que los microbios degradadores de PLA tienen una distribución limitada y escasa en comparación con los que degradan PHB, PCL y PBS (Nishida y Tokiwa, 1993). En un estudio de 25 cepas de *Amycolatopsis*, se confirmó que 15 cepas fueron capaces de degradar PLA (Pranamuda y Tokiwa, 1999). Por otro lado, se ha constatado que la mayoría de las cepas degradantes del PLA son capaces de asimilar las sustancias de degradación (Pranamuda y Tokiwa, 1999; Jarerat y Tokiwa, 2001 y 2003; Jarerat *et al.*, 2002), otros microorganismos degradadores de PLA son: *Fusarium solani* (Benedier *et al.*, 1983; *Fusarium moniliforme* (Torres *et al.*, 1995); *Penicillium roquefort* (Pranamuda *et al.*, 1997); *Bacillus brevis* (Tomita *et al.*, 1999) y *Bacillus delemere* (Fukuzaki *et al.*, 1989).

### 1.2.2.2 Microfibrillas (*Whiskers*) de celulosa (CW)

Las microfibrillas ("*whiskers*") generadas a nanoescala de fibras naturales poseen altas propiedades mecánicas, de tal manera que la celulosa en la región cristalina es atada y desplegada en cadenas de moléculas con módulo de Young arriba de 137 GPa (Sakurada *et al.*, 1962). En las dos décadas anteriores se puso mucha atención al estudio, de cómo hacer fibrillas y fibrillas agregadas, así mismo como combinarlas con polímeros para hacer nanocompuestos (Herrick *et al.*, 1983). *Nanocompuesto* es un concepto amplio, que incluye cuando menos una dimensión de un componente en el compuesto de escala nanométrica (1–100 nm). Dos métodos principales son usados para generar fibrillas y agregados de celulosa. Uno es *el químico*, principalmente por hidrólisis ácida, la cual remueve las regiones amorfas de la fibra de celulosa y produce fibrillas de tamaño *nano*. *Whiskers* de celulosa y nanocristales de celulosa son conceptos usados para describir el tamaño *nano*- de las fibrillas de celulosa. Muchas fuentes han sido usadas para el aislamiento de fibrillas por métodos químicos, como fibras de madera (Bondeson *et al.*, 2006; Beck-Candanedo *et al.*, 2005), animales marinos (Sturcova *et al.*, 2005), remolacha (Dufresne *et al.*, 1997) y papas (Dufresne *et al.*, 2000). El otro método es *el mecánico*, el cual incluye altas presiones (Chakraborty *et al.*, 2005), un tratamiento de molinillo (Taniguchi, 1996) y un tratamiento homogenizador de alta presión (Nakagaito and Yano, 2005; Dufresne *et al.*, 1997).

En la planta de plátano los paquetes vasculares son formados por paquetes de fibras y conducen tejidos, donde la celulosa actúa como un refuerzo estructural. La celulosa es el principal constituyente de las paredes celulares de las plantas. Este es un polímero lineal de poli- $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4)-D-glucosa con una configuración sindiotáctica (Dufresne *et al.*, 1997). Las cadenas de celulosa son organizadas dentro de microfibrillas cristalinas (Fig. 1.3), rodeadas por una matriz no celulósica (Sun *et al.*, 2004).

Las estructuras fibrosas se pueden agrupar en dos niveles: 1. Nivel microscópico formado por fibras vasculares y elementales, y el 2. Nivel nanoscópico o nivel

ultraestructural, formado por paquetes de microfibrillas, que son conformados por una disposición jerárquica de microfibrillas, con diámetro aproximado de 40 a 60 nm, e incluso de microfibrillas de celulosa con un diámetro aproximado de 5 a 10 nm. Esto indica que compuestos con amplia gama de propiedades mecánicas pueden ser obtenidos a partir de desechos de raquis de *Musaceae* (Gañan *et al.*, 2007).

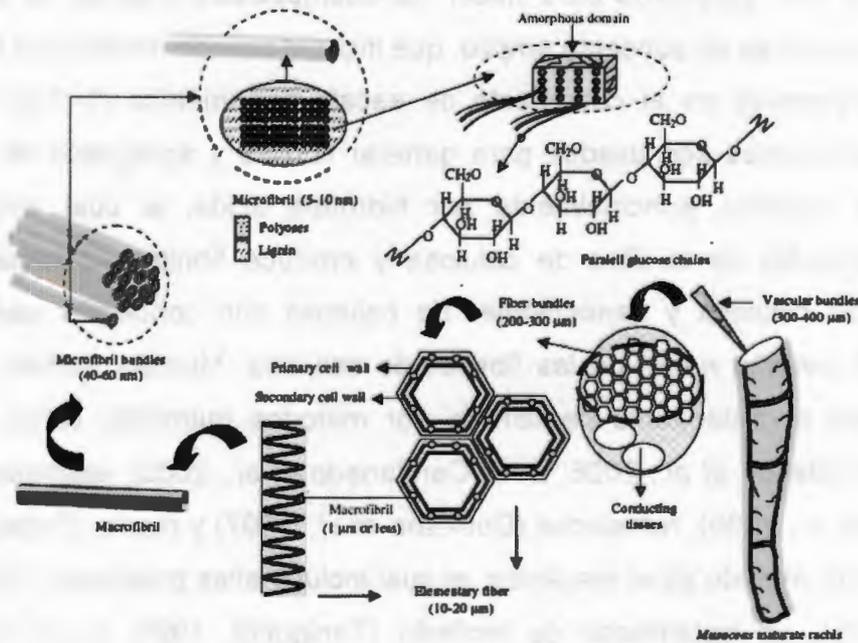


Fig. 1.3 Diagrama de configuración fibrosa del raquis de *Musaceae* (Gañan *et al.*, 2007)

Un estudio reporta la preparación de whiskers de microfibrillas de celulosa, usando también hidrólisis ácida (Ranby, 1952). El tratamiento apropiado de celulosa microcristalina con ácido sulfúrico no sólo aísla los *whiskers* de celulosa, sino también carga negativamente su superficie, dando como resultado una esterificación de grupos hidroxilo por iones sulfato, formando una suspensión en forma de un sistema coloidal estable (Bodenson *et al.*, 2006).

Un paso importante en este proyecto también fue aislar microfibrillas (*whiskers*) de celulosa del raquis y pseudotallo del plátano (para ser utilizadas como refuerzo del bioplástico), utilizando tratamientos químicos y mecánicos.

### **1.2.2.3 Materiales compuestos**

Los materiales compuestos pueden definirse como la mezcla de dos o más materiales, cuyas propiedades individuales provocan un efecto sinérgico sobre las propiedades finales de la mezcla. Las fibras naturales tienen buenas propiedades mecánicas, baja abrasividad, baja densidad, son un recurso natural renovable y poseen un costo en la mayoría de los casos inferior a otros tipos de fibra (Gañán *et al.*, 2004; Ramos *et al.*, 1991). Las fibras lignocelulósicas, aunque son más difíciles de procesar, pueden dar mejores propiedades a los materiales compuestos, actuando más como refuerzo que como carga (Youngquist, 1999). Para solucionar la problemática de unión entre dos materiales diferentes es posible mejorar la adhesión de los materiales compuestos, con la modificación química superficial de las fibras (Rowell *et al.*, 1997). Las principales modificaciones químicas, que se realizan a fibras lignocelulósicas o a madera, son la eterificación y esterificación, como bencilación, alilación, cianoetilación y acetilación. Dentro de las reacciones de esterificación más importantes se encuentran la acetilación, el tratamiento con ácidos alifáticos, anhídridos ácidos, cloruros de ácido y anhídridos ácidos dicarboxílicos, entre otros.

Usar *whiskers* de celulosa, como refuerzo en nanocompuestos, tiene numerosas ventajas, ya que sus propiedades de refuerzo son extraordinarias. El módulo de Young del eje de la cadena de celulosa nativa tiene un valor de 167.5 GPa y el análisis experimental del módulo elástico de *whiskers* tiene un valor de 143 GPa (Bodenson *et al.*, 2006).

### **1.3 HIPÓTESIS**

La absorción de fotones por el ácido poliláctico durante la irradiación con luz UV, propicia su fotodegradación induciendo a cambios en sus propiedades físicas, químicas y mecánicas que modifican la biodegradación en el suelo.

## 1.4 OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto del intemperismo acelerado sobre la biodegradación de un material compuesto a base de poli (ácido láctico), PLA, reforzado con microfibrillas de celulosa (CW) de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish.

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtención de microfibrillas de celulosa del pseudotallo y raquis de la planta de plátano (*Musa acuminata* subgrupo Cavendish) por hidrólisis ácida controlada. Preparación de un material compuesto a base de poli (ácido láctico), reforzado con las microfibrillas (*whiskers*) de celulosa obtenidos de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish
- Evaluación de la fotodegradabilidad del material compuesto PLA-CW en una cámara de envejecimiento acelerado de acuerdo a la norma ASTM D5208-01, prácticas G151 y G 154.
- Determinación del grado y velocidad de biodegradación aeróbica del material compuesto PLA-CW, por la acción de microorganismos presentes en un suelo de interés y en condiciones de laboratorio, de acuerdo a la norma ASTM D-5988-96.
- Determinar el efecto del intemperismo del material compuesto PLA-CW sobre el grado y la velocidad de biodegradación en condiciones de laboratorio según la norma ASTM D-5988-96.

## REFERENCIAS

- ASTM D5338-98. American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions.
- ASTM D5988-96 American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting.
- ASTM D6002-96 American Society for Testing and Materials. Standard Guide for Assessing the compostability of environmentally degradable plastics.
- Beck-Candanedo S. Roman M. and Gray D.G. (2005). Effect of reactions conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspension. *Biomacromolecules* 6:1048-1054
- Bondenson D.; A. Mathew y K. Oksman. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 13:171-180.
- Brennan P. y G. Fedor. (1990). Correlation of accelerated and natural weathering of sealands. The Q-Panel Company (Cleveland, Ohio, USA).
- Canché, G.; J. M. De los Santos; S. Andrade; R. Gómez. (2005). Production of Cellulose from Banana Plant Agricultural Waste. *Información Tecnológica*. 16(1):83-88.
- Chakraborty, A., Sain, M., Kortshot, M. (2005). Cellulose microfibrils: a novel method of preparation using high shear refining and criocrushing. *Holzforschung* 59(1):102-107
- Copinet, C., Bertrand., S. Govindin., V. Coma and Y. Couturier. (2004). Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere*. 55:763-773.
- CTMP Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (2004). 1(7):399-403.
- Dufresne A, Cavallé J.Y., Vignon M.R. (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *J Appl Polym Sci*. 6:1185-1194.
- Dufresne, A. D. Dupeyre, M.R. Vignon. (2000). Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch cellulose microfibril composites. *J Appl Polym Sci*. 76:2080-2092.

- Eggs H. O. y T. A. Oxley. (2001). Biodeterioration and biodegradation. *Int. Biodeter. Biodegr.* 48:12-15.
- Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. (1985). (Second Edition, A Wiley Interscience Publication) 12: 550-551; 15: 359-580; 17:796-894.
- Eya H., N. Iwaki y Y. Otsuji (1994). in Y. Doy y K. Fukuda (Eds.), *Biodegradable Polymers and Plastics*, Elsevier Science BV, Amsterdam, The Netherlands. 337-344.
- Fan, Y., H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa, T. Endo. (2003). Pyrolysis Kinetics of poly(L-lactide) with carbonyl and calcium salt end structures. *Polym. Degrad. Stab.* 79:547-562.
- Gañan P., J. Cruz, S. Garbizu, A. Arbelaiz, I. Mondragón. (2004). Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes: Effect of treatments on physico-chemical behavior, *J. Appl. Polym. Sci.* 94(4):1489-1495
- Grima S, V. Bellon-Maurel, P. Feuilleley y F. Silvestre. (2002). Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: A review of environmental and physicochemical parameter setting in laboratory simulations. *Journal of Polymers and the Environmental.* 8(4):183-195.
- Grossman D. (1987). Know your enemy: The weather and how to reproduce it in the laboratory. The Q-Panel Co. (Cleveland, Ohio, USA).
- Hare C. H. (1992). "The Q-Panel Co. of coatings by ultraviolet light and electromagnetic radiation", *Journal of Protective Coating and Linings, Anatomy of Paint Materials. Technology Section.*
- Herrick, F. W., Casebier, R. I., Hamilton J. K., Sandberg K. R. (1983). Microfibrillated cellulose : morphology and accesability. *J. appl. Polym. Sci. Appl. Polym Symp* 37: 797-813.
- Ikada E. (1997). "Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters". *Journal of Photopolymer Science and Technology.* 10(2): 265-270.
- Ikada E. (1999). "Relationship between Photodegradability and Biodegradability of some Aliphatic Polyesters". *Journal of Photopolymer Science and Technology.* 12(2): 251-256.
- ISO 17556 (1999). Plásticos-Determination of the ultimate aerobic biodegradability in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide released, Geneva, Switzerland.

Iwatake A, M. Nogi, H. Yano. (2008). Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Composites Science and Technology*. 2101-2106.

Jarerat A, Pranamuda H, Tokiwa Y. (2002). Poly (L-lactide)-degradind activity in various actinomycetes. *Macromol. Biosci*. 2: 420-428.

Jarerat, A., Tokiwa Y. (2003). Degradation of poly(L-lactide) by *Saccharothrix waywayadensis*. *Biotechnol. Lett*. 25:401-404.

Jarerat A, Tokiwa Y. (2001). Degradation of poly (L-lactide) by a fungus. *Macromol. Biosci*. 1:136-140.

Kaplan D.L. J.M. Mayer, D. Ball, J. McCassie, A.L. Allen, and P. Stenhouse. (1993). in C. Ching, D. L. Kaplan and E.L. Thomas (Eds.), *Biodegradable Polymers and Packaging*, Technomic Publishing, Inc. Lancaster, Pennsylvania. 1-42.

Keursten G. T. G. y P. H. Gronevelt. (1996). Biodegradation of rubber particles in soil *Biodegradation* 7:329-333.

Nakagaito, A. N., Yano, H.U. (2005). Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Appl. Phys*. 80:155-159.

Nakamura K, Tomita T, Abe N, Kamio Y. (2001). Purification and caracterización of an extracellular Poly (L-lactid acid) depolymerise from a soil isolate. *Amycolaptosis* sp. Strain K 104-1. *Appl. Environ. Microbiol*. 67:345-353.

Nishioka M, T. Tuzuki, T. Wanajyo, H. Oonami, and T. Horiuchi. (1994). in Y. doy and K. Fukuda (Eds.) *Biodegradable Plastics and Polymer*, Elsevier science BV, Amsterdam. 584-590.

Nishida H, Tokiwa Y. (1993). Distribution of poly ( $\beta$ -hydroxybutyrate) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) aerobic degrading microorganism in different environments. *J. Environ. Polym. Degrad*. 1:227-233.

Orts W., J. Shey, S. Imam, G. Glenn, M. Guttman, J-F. Revol. (2005). Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. *Journal of Polym. Environm*. 13(4):301-306.

Pagga U. (1997). Testing biodegradability with standarized methods. *Chemosphere* 35(12):2953-2972.

- Palma-López D.J. y J. D. Cisneros. (2000). Plan de uso sustentable de los suelos de Tabasco. Vol. 1. 2ª Ed. Fundación Produce Tabasco A.C. Colegio de Postgraduados -Campus Tabasco. 115p + anexos.
- Pelmont J. (1995). *Enzymes. Catalyseurs du monde vivant*. EDP. Sciences Les Ulis.
- Pranamuda, H, Y. Tokiwa, H. Tanaka. (1995). Microbial degradation of an aliphatic polyester with a high melting point, poly (tetramethylene succinate) *Appl. Environ, Microbiol.* 61:1828-1832.
- Pranamuda, H, Y. Tokiwa, H. Tanaka. (1997). Polylactide degradation by *Amycolaptosis* sp. *Appl. Environ, Microbiol.* 63:1637-1640.
- Pranamuda H, Tokiwa Y. (1999). Degradation of poly (L-lactide) by strains belonging to genus *Amycolaptosis*. *Biotechnol. Lett.* 21:901-905.
- Ramos J. Q. (1991). *Pulpas Termomecánicas*. Ed. Universidad de Guadalajara. 176 p.
- Ranby B. G. (1952). Physicochemical investigations on bacterial cellulose. *Ark. Kemi* 4: 249-257.
- Ratajska M., S. Boryniec. (1999). Biodegradation of Some Natural Polymers in Blends with Polyolefines. *Polym. Adv. Technol.* 10:625-633.
- Ristić I. S., L. Tanasić, L. B. Nikolić, S. M. Cakić, O. Z. Ilić, R.ZRadicević, J.K. Budinski-Simendić. (2011). The Properties of Poly(L-Lactide) Prepared by Different Synthesis Procedure. *J. Polym. Environ.* Published online: 18 March 2011.
- Rowell, R. M., Young, R. A., Rowell Y. K. (1997). *Paper and Composites from Agro-Based Resources*. Lewis Publishers. 446.
- Sakurada I, Nukushina Y, Ito T. (1962). Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions of oriented polymers. *J Polym Sci.* 57: 651–660.
- SAGARPA, Comportamiento del mercado de Plátano. (2010). Con información propia y del Sistema Nacional de Información e Integración de Mercados (SNIIM) de la Secretaría de Economía. CGCS 2011B396 Última modificación:17 de julio de 2011 a las 11:19, por Coordinación General de Comunicación Social.
- Sawada H. (1994). in Y. Doi, and K. Fukuda (Eds.) *Biodegradable Plastics and Polymers*. 298-312.
- Schnabel, W. (1981). *Polymer Degradation*. Principles and Practical Applications. Hanser Publisher. Oxford University Press, New York.

- SEDAFOP, Desarrollo Agrícola y Agroindustrial de Tabasco. (2006). 4:64-66.
- Sharabi N.E. y R. Bartha (1993). Testing of Some Assumptions about biodegradability in Soil as Measured by Carbon Dioxide Evolution. *Appl. Environ. Microbiol.* 59(4):1201-1205.
- Soil Survey Staff. (1998). Keys to soil taxonomy. 6<sup>a</sup> Edition. USDA. SCS. Washington, D.C USA 306p.
- Sturcova A., Davies G. R. and Eichhorn S. J. (2005). Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* 6:1055-1061.
- Sun XF, Sun RC, Fowler P, Baird MS. (2004). Isolation and characterization of cellulose obtained by a two-stage treatment with organosolv and cyanamide activated hydrogen peroxide from wheat straw. *Carbohydr Polym* 55:379-391.
- Swift G. (1994). in Y. Doi and K. Fukuda (Eds.), *Biodegradable Plastics and Polymer*, Elsevier Science, New York.
- Taniguchi, T. Okamura, K. (1998). New films produced from microfibrillated natural fibers. *Polym. Int.* 47:291-294.
- Tokiwa Y, Suzuki T. (1981). Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase. *J. Appl. Polym. Sci.* 26:441-448.
- Tomita, T., Y. Kuroki, K. Nadai. (1999). Isolation of thermophiles degrading poly (lactic acid). *J. Biosci. Bioeng.* 87:752-755.
- Torres de Dominguez Angeles. (1995). Dégradation et biodégradation de polymères d'acide lactique. Montpellier : Université de Montpellier 1, 179 p. multigr. Th. Chimie des Matériaux, Université de Montpellier 1 : Montpellier. 1995/06/16.
- Degli-Innocenti ; M. F Tosin., C. Bastioli. (1998). Evaluation of the biodegradation of starch and cellulose under controlled composting conditions. *J. Environ. Polym Degrad.* 6:197-202.
- Tsuji H, Nakahara K. (2002). Poly (L-lactide). IX. Hydrolysis in acid media. *J. Appl. Polym. Sci.* 86:186-194.
- Turbak A. F., F. W. Snyder, K. R. Sandberg. (1983). Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Symp.* 37:815-827.

- Valadez, A., J.M. Cervantes.Uc, L. Veleva. (1999). Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability*. 63:253-260.
- Vázquez L. (1997). Estudio de la Fotodegradación del polietileno de alta densidad con y sin carbonato de calcio. T. L UADY. Mérida, Yuc. Mex.
- Veleva L. y A. Valadez (1999). Stationary rack and Black Box Under Glass Exposures of Mineral Filled Polyethylene in Inland and Marine Tropical Climates. *American Society for Testing and Materials*. 61-72.
- Walsh J. H. (2001). Ecological considerations of biodeterioration. *Int. Biodeter. Biodegr.* 48:16-25.
- Witt U., R.J. Muller y W.D. Deckwecker. (1995). Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *J. Environ. Polym. Degrad.* 3: 215-223.
- Youngquist, J. A. (1999). Wood- Based Composites and Panel Products. Forest Products Laboratory. *Wood Handbook – Wood as engineering material*. 10:27-28.
- Zuluaga R.; J.L. Puteaux, A. Restrepo, I. Mondragòn, P. Gañàn. (2007). Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization. Cellulose. Springer Science + Bussines Media B.V.

## CAPITULO 2

### 2.1 INTRODUCCIÓN

Actualmente una de las principales problemáticas ambientales en nuestro medio es la alta generación de residuos agroindustriales, los cuales, en la mayoría de los casos son quemados o se quedan en las plantaciones sin ningún tratamiento y contribuyen de esta manera a la degradación del ecosistema *Íñiguez et al.*, (2001). La industria platanera produce grandes cantidades de residuos vegetales, ya que de la planta solamente se aprovecha el fruto y todo lo demás es desechado. La producción en México es de aproximadamente 2 millones de toneladas métricas por año, siendo la especie *Musa acuminata* subgrupo Cavendish el 75% del total. Así que hay un gran volumen de residuos eliminados en espera de su utilización. Estudios previos han mostrado que es factible obtener fibras celulósicas de los desechos de la planta del plátano *Canché et al.*, (2005), por lo tanto, estos desechos agrícolas son una atractiva fuente potencial para la obtención de *whiskers* de celulosa (CW). Los *whiskers* de celulosa son los dominios cristalinos de las fibras celulósicas cuando se aíslan mediante hidrólisis ácida. El polímero de celulosa que constituyen los *whiskers*, está formado por unidades de glucosa que contiene tres grupos hidroxilo libres en los enlaces de carbonos 2, 3, y 6, que son responsables de las interacciones intermoleculares, que se forman a partir de estructuras sucesivas, dando lugar a la pared celular de la fibra: micelas, agrupación de cadenas en paquetes; microfibrillas, los agregados de micelas y de las fibrillas, los agregados de microfibrillas que pueden ser también llamados macrofibrillas. Por lo tanto, las microfibrillas que componen las fibras, como resultado de la disposición moléculas de celulosa, constituidas por regiones cristalinas, muy ordenadas y las regiones amorfas, desordenadas. La proporción de las regiones amorfas y cristalinas, determinan el grado de cristalinidad y los procesos de aislamiento pueden dar lugar a los *whiskers* con características diferentes, lo que influirá en los compuestos formados con ellos. El ácido usado en

la hidrólisis puede afectar las características de dispersión de los *whiskers* en un sistema acuoso. Araki *et al.*, (1998), llevaron a cabo un estudio con pulpa kraft blanqueada, en el que evaluaron el efecto del ácido utilizado en las propiedades de dispersión de los *whiskers* de celulosa. Estos CW, también llamadas nanofibras de celulosa, son monocristales muy delgados que tienen una relación longitud/diámetro mayor a 100. Como consecuencia tienen alto grado de perfección cristalina y están prácticamente libres de defectos, y por ello tienen resistencias excepcionalmente elevadas. En este trabajo se explora la posibilidad de darle un valor agregado a los desechos agrícolas del plátano, específicamente al raquis y al pseudotallo, mediante su conversión a *whiskers* de celulosa para ser utilizadas como materiales de refuerzo en nanobiomateriales.

## 2.2 METODOLOGÍA

### 2.2.1. OBTENCIÓN DE CELULOSA

Las microfibrillas (*whiskers*) de celulosa, que se utilizaron en este estudio, provinieron del pseudotallo y el raquis de la planta de plátano *Musa acuminata* subgrupo Cavendish, cuya taxonomía es la siguiente:

- Especie: *Musa acuminata* genotipo AAA,
- Subgrupo: *Cavendish*
- Cultivar Enano gigante

Las etapas requeridas para la obtención de las microfibrillas fueron las siguientes:

- i) Selección y recolección del pseudotallo y del raquis.
- ii) Obtención de pulpa de celulosa del pseudotallo y del raquis
- iii) Obtención de los *whiskers* de celulosa mediante una hidrólisis ácida controlada de la celulosa, obtenida del pseudotallo y del raquis.

## Selección y recolección

Se determinó el sitio de recolección de la materia prima: Plantación platanera (fig. 2.1) ubicada en la Ranchería Habanero 2ª Secc. Del municipio de H. Cárdenas, Tabasco, México.



**Fig. 2.1** Plantación platanera

Se procedió a la colección de muestras tomando como criterio de selección el estado biológico de la planta, que ya haya dado frutos y que el corte se haya realizado el día de la colecta. Las muestras se cortaron en secciones de 30 cm de longitud del pinzote y pseudotallo, a los cuales previamente se les realizó un corte longitudinal a la mitad. Se lavaron con agua corriente y se colocaron a secar al sol (fig. 2.2).

ra



Fig. 2.2 Muestras lavadas, cortadas y expuestas al sol

### Proceso de pulpeo

La obtención de celulosa (fig. 2.3) se realizó siguiendo los pasos, que se describen a continuación, según el procedimiento propuesto (Cazaurang *et al.*, 1990), en sus cuatro etapas: hidrólisis ácida, cloración, extracción alcalina y blanqueo.

- Pretratamiento con NaOH al 10%: para la eliminación de ceras, pectinas y resinas del raquis y pseudotallo.
- Hidrólisis ácida: para facilitar el acceso de reactivos en las etapas subsiguientes.
- Cloración: degradación de lignina y disminución de tamaño de cadena de celulosa.

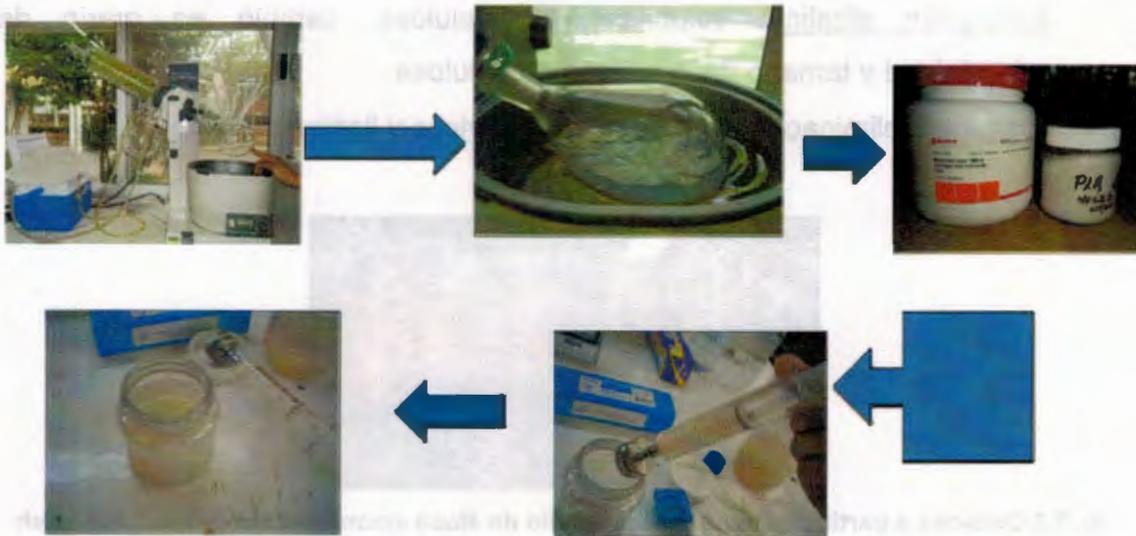
- **Extracción alcalina:** solubilizar hemicelulosa, cambio en grado de cristalinidad y tamaño de la cadena de celulosa.
- **Blanqueo:** eliminación de grupos cromofóricos y lignina residual.



**Fig. 2.3** Celulosa a partir de raquis y pseudotallo de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish

#### **Obtención de *whiskers* (CW) de celulosa**

Las microfibrillas de celulosa se prepararon sometiendo la celulosa obtenida a una hidrólisis ácida controlada. La celulosa seca se remoja en una solución de HCl 4N a 80°C durante 225 min, bajo agitación continua. Una vez enfriada se lava repetidamente con agua desionizada, usando repetidos ciclos de centrifugado (10 min a 12,500 rpm), hasta alcanzar un pH superior a 4 o hasta que el sobrenadante se torne turbio (Bondeson *et al.*, 2006; Araki *et al.*, 1998), posteriormente se hidroliza con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 64% (w/w), sonificando, y nuevamente se centrifuga hasta alcanzar un pH mayor a 4. Posteriormente los *whiskers* son concentrados y almacenados en una cama de resina ("Sigma") por 48 h y filtrados a través de papel filtro (Whatman 541) (Edgar y Gray, 2003), tal y como se muestra en la figura 2.4. Obteniéndose una solución de *whiskers* de celulosa de raquis y pseudotallo de plátano (fig. 2.5) y finalmente liofilizados (fig. 2.6).



**Fig. 2.4 Concentración de CW**



**Fig. 2.5 Solución de whiskers de celulosa**



**Fig. 2.6 Whiskers de celulosa liofilizados**

## **2.2.2 Métodos de Caracterización para la celulosa y los CW**

### **Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)**

La caracterización química de las muestras de celulosa y CW se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Se utilizó un Espectrómetro de infrarrojo FTIR Nicolet Magna Protegé 460

en el modo de transmisión, con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos. Las pastillas se prepararon con 1 mg de muestra en 100 mg de KBr.

### **Difracción de Rayos-X (XRD)**

La cristalinidad fue determinada mediante Difracción de Rayos-X, método de Polvos (PXRD), utilizando un equipo "Siemens D 5000 Diffractometer", espectro de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$  y de energía 8.047 keV).

El porcentaje de cristalinidad de las muestras fue calculado por el método desarrollado por Segal *et al.*, (1959) (1):

$$X_c\% = 100[1 - (I_1 / I_2)] \quad (1)$$

Donde:  $I_1$  es la intensidad del pico mínimo y  $I_2$  es la intensidad máxima del pico cristalino, respectivamente. El tamaño del cristal fue calculado usando la ecuación de Scherrer Cullity (1978) (2):

$$t = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (2)$$

Donde:  $t$  es el tamaño de cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación utilizada ( $\lambda_{\text{Cu}}$ ),  $B$  es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra,  $\theta$  es la posición del pico de difracción y 0.9 es el factor de forma del cristal.

### **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

La caracterización dimensional de los CW se realizó en un microscopio de fuerza atómica Anfattec Instruments AG, Germany, con una resolución de 0.45 nm en X, Y y 0.078 nm con un área de escaneo de  $30 \times 30 \text{ }\mu\text{m}$ . Se usó una punta con un radio de la curvatura de 10 nm recubierta con nitrito de silicio. Las muestras fueron escaneadas en alrededor de 512 puntos en los ejes X y Y, en cada área de interés.

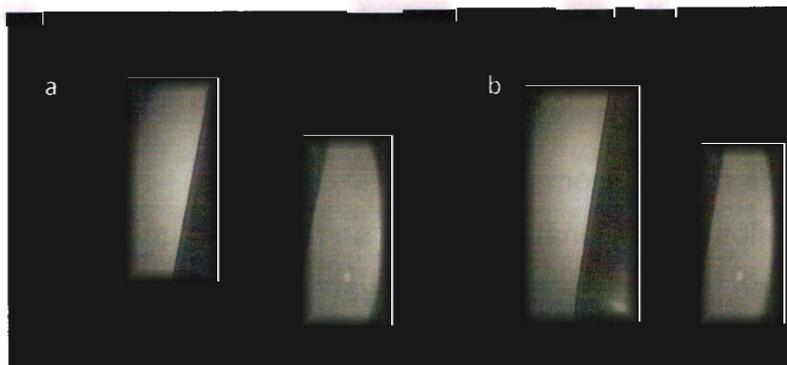
## Análisis Termogravimétrico (TGA)

La estabilidad térmica de las muestras de celulosa y CW fue investigada usando un equipo Perkin Elmer TGA7, USA. Las muestras fueron calentadas de temperatura ambiente hasta 500°C con una rampa de calentamiento de 10°C/min y flujo de nitrógeno de 100 ml/min. Se utilizaron tres muestras para caracterizar cada material.

## 2.3 RESULTADOS

### Obtención de whiskers de celulosa

Del raquis y pseudotallo de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish se obtuvo 66% de celulosa. En la figura 2.7 (a y b) se muestran fotografías tomadas en un polariscopio lineal para las suspensiones de celulosa y CW. La visualización de ultraestructura de cristalitos (Fig. 2.7b) puede dar indicios sobre el comportamiento de la suspensión y en suficientemente altas concentraciones es birrefringente, se observaron zonas de contraste en las fases de líquido: cristales ordenados (brillantes) (fase anisotrópica) y zonas oscuras (agua) (fase isotrópica). La suspensión de celulosa original (Fig. 2.7a), no muestra los patrones de birrefringencia por agitación a la luz del polariscopio.



**Fig. 2.7 Imagen (polariscopio) que presenta el comportamiento de la suspensión de las NFC en altas concentraciones: esta es birrefringente, con cristales ordenados, donde se observaron en las fases del líquido**

La cristalografía de rayos X fue usada para investigar la cristalinidad de las muestras después de los tratamientos. Los difractogramas de la celulosa y de los CW se muestran en las figuras 2.8 y 2.9 respectivamente. El porcentaje de

cristalinidad de estas muestras fue calculado basado en los análisis de Rayos-X por la Ec. (1) para ambos materiales, donde  $l_1$  se encuentra entre  $2\theta=18^\circ$  y  $19^\circ$  y  $l_2$  entre  $2\theta=22^\circ$  y  $23^\circ$ . El pico observado (Fig. 2.8), cercano a  $2\theta=22.4^\circ$  es de celulosa Wang *et al.*, (2007), así como los picos a  $2\theta=15.4^\circ$ ,  $16.2^\circ$  y  $34.6^\circ$  que son los 4 picos característicos correspondientes a la estructura de la celulosa I Visakh *et al.*, (2010); Isogai *et al.*, (1989). Para la celulosa la cristalinidad es de 72%. El tamaño promedio de los cristales de la celulosa obtenidos con la Ec. (2) fue de 4.46 nm (44.6 Å).

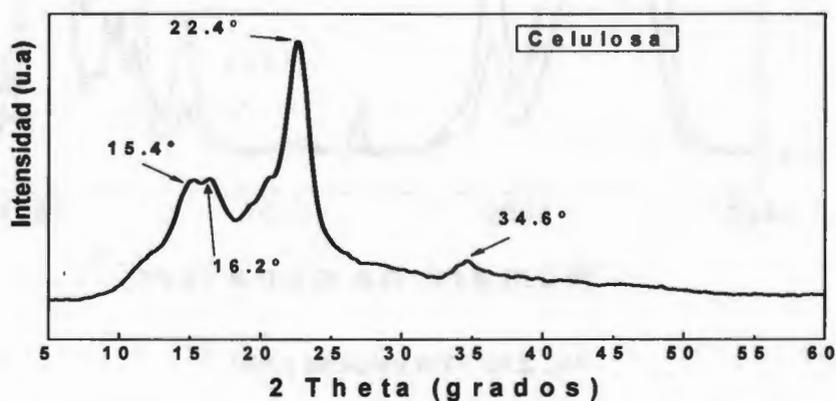


Fig. 2.8 Difractograma de celulosa nativa

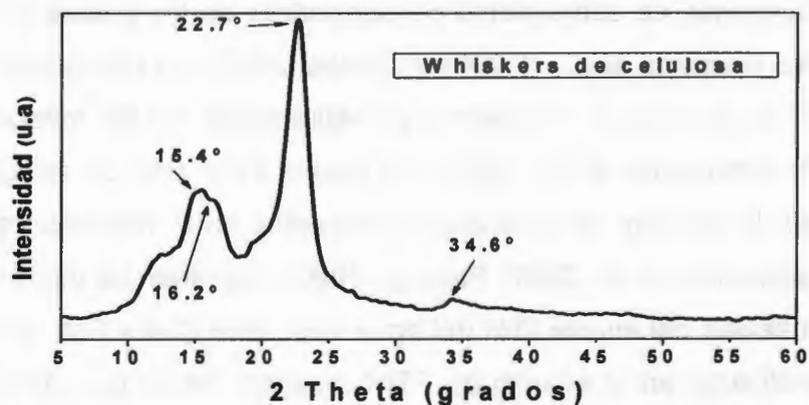


Fig. 2.9 Difractograma de CW hidrolizada

El difractograma de los CW (Fig. 2.9) muestra una mayor cristalinidad (87.1%) y un tamaño promedio de cristal de 5.21 nm (52.1 Å).

También se encuentran diferencias entre el espectro de IR de la celulosa y los CW (Fig. 2.10).

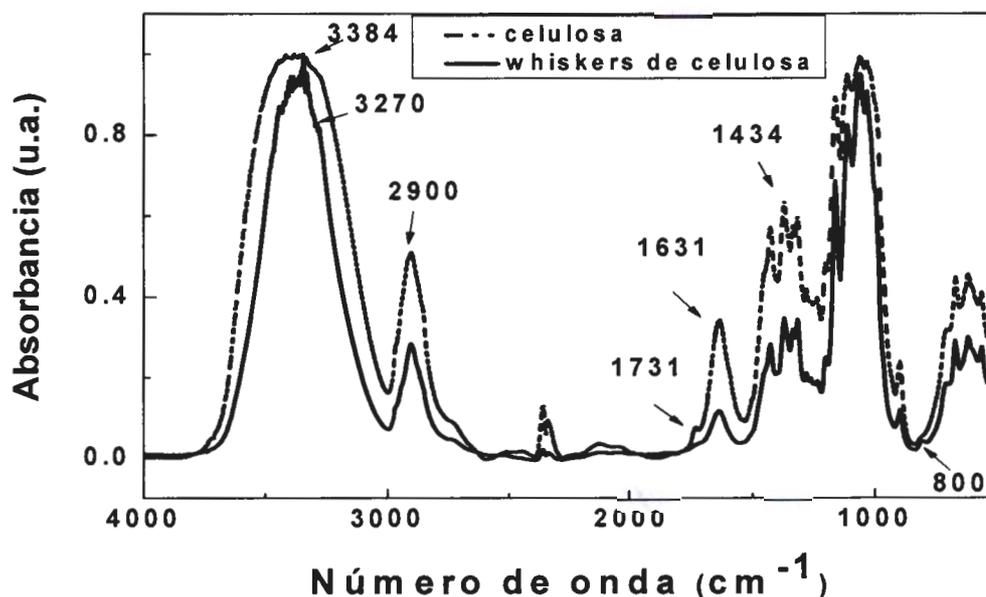


Fig. 2.10 FTIR celulosa y CW

La Fig. 2.10 muestra el espectro de infrarrojo de celulosa y CW (celulosa tratada). El espectro correspondiente a la celulosa muestra un pico a  $3384\text{ cm}^{-1}$ , el cual es debido a vibraciones de estiramiento característicos de los grupos O-H presentes en la celulosa Brandrup *et al.*, (1999) y Coates (2000). La intensidad de la banda a  $2900\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a vibraciones de estiramiento de los enlaces C-H (Lu y Hsieh, 2010; Asfanas'ev *et al.*, (2007). El pico a  $1731\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con los enlaces C=O de cetonas no conjugadas presentes en la hemicelulosa (Morán *et al.*, 2008; Asfanas'ev *et al.*, 2007; Pandey, 1999), mientras los picos en 1631 son asignados a flexión del enlace O-H del agua adsorbida (Dai y Fan, 2010), también pueden identificarse en el estudio de FTIR, bandas cercanas a  $3270\text{ cm}^{-1}$  y  $710\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a contribuciones de celulosa  $I_{\beta}$  como señala Boisset *et al.*, (1999) y Lu y Hsieh (2010), que pertenecen a las bandas de estiramiento del enlace O-H y a las flexiones fuera del plano respectivamente. En lo que respecta a los CW se puede observar una disminución en los picos  $1631\text{ cm}^{-1}$  que son

asignados al agua adsorbida ( $H_2O$ ). Así mismo, el pico en  $1731\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a hemicelulosa desaparece totalmente en la curva de CW, demostrando así que se ha eliminado la hemicelulosa. Un pico débil en  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde tentativamente al estiramiento de los enlaces C-O-S de los CW (Chaidedgumjorn, 2002; Petropavlovskii y Vasileva, 1967) típico de la obtención de CW por hidrólisis con  $H_2SO_4$ .

La fig. 2.11 nos muestra los termogramas de DTGA (análisis térmico diferencial) para las muestras de celulosa obtenida a partir de residuos agroindustriales de plátano y de los CW obtenidos de esta celulosa. Los termogramas de celulosa y CW (fig. 2.11), se muestran muy diferentes, en el caso de la celulosa se observa una pérdida inicial de peso de aproximadamente un 3% a  $100^\circ\text{C}$ . Una descomposición inicial, en el rango de temperaturas entre  $290^\circ\text{C}$  y  $370^\circ\text{C}$ , que conlleva a una pérdida de masa de entre el 10 y el 74%. Posteriormente se tiene una descomposición más lenta a  $400^\circ\text{C}$ , obteniéndose una masa residual de 3.5% a  $600^\circ\text{C}$ . La temperatura de descomposición máxima de las muestras de celulosa de este estudio es de  $350^\circ\text{C}$ .

Los *whiskers* de celulosa son degradados en 2 pasos como se puede observar en la Fig. 2.11: una descomposición inicial en el rango de temperaturas entre  $128^\circ\text{C}$  y  $390^\circ\text{C}$  con una pérdida de masa de entre el 12 y el 60%, respectivamente. El rango inicial de descomposición de  $128^\circ\text{C}$  de los whiskers de celulosa estudiados es un poco menor de  $190^\circ\text{C}$  reportado por Wang *et al.*, (2007).

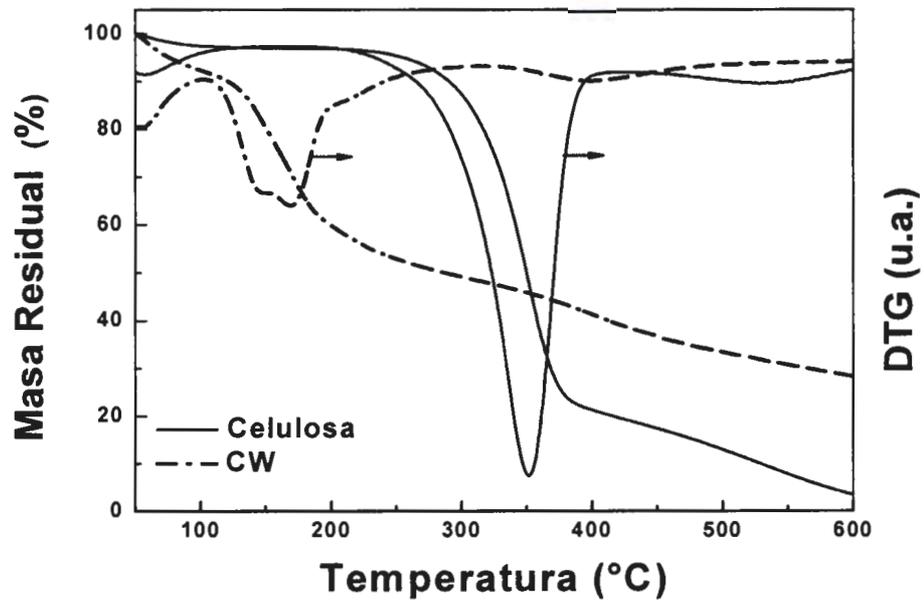


Fig. 2.11 Termogramas (DTGA) de celulosa y CW

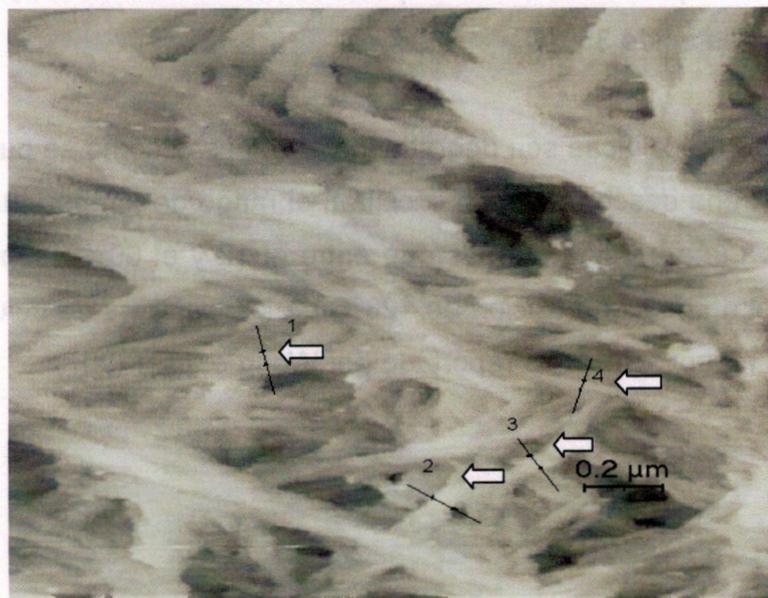


Fig. 2.12 Micrografía AFM de CW tratadas en suspensión de raquis y pseudotallo de *Musa acuminata* subgrupo Cavendish, que muestra fibras con diferentes diámetros: (1) 47 nm, (2) 70 nm, (3) 40 nm y (4) 7 - 8 nm

Se observa la micrografía de AFM de los CW en suspensión en la Figura 2.12. En ella se puede apreciar que los diámetros de las fibras se encuentran entre 7 y 70 nm con un diámetro promedio de 30.9 nm. Mientras que el intervalo de longitudes va de 200 nm a 1.3 $\mu$ m.

### 2.3 DISCUSIÓN

Los rendimientos reportados en otros estudios para los residuos agroindustriales de raquis y pseudotallo de banano son: 64% (Idicula *et al.*, 2006) y 27% (Canché *et al.*, (2005), menores a los reportados en nuestro estudio (66%). En cuanto al análisis de birrefringencia por agitación a la luz del polariscopio, en la figura 2.7b se observa marcado flujo de birrefringencia, un comportamiento similar para la suspensión de CW son reportados por Edgar y Gray (2003) y Araki *et al.* (1998). En reposo esta suspensión coloidal de CW obtenida a través de la doble hidrólisis ácida (HCl 4N seguida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64% y asistida por sonicación), es aparentemente turbia y estable. Este comportamiento no es observado en la suspensión de celulosa original, la cual no muestra patrones de birrefringencia por agitación a la luz del polariscopio lo que significa que aún hay regiones amorfas de hemicelulosa y lignina. En cuanto a la cristalinidad el 72% para la celulosa puede ser debido a que pudiese contener algunos residuos de lignina y hemicelulosa que contribuyen ligeramente a una menor cristalinidad que los CW. El tamaño promedio de los cristales de la celulosa 4.46 nm son similares a lo reportado por Chen y Yokochi (2000) para la celulosa extraída del algodón con un tamaño promedio de cristales de 52 Å con un rango de entre 42 Å y 61 Å. la cristalinidad de los CW de 87.1%, es un poco mayor a la reportada por Wang *et al.*, (2007) (81%), pues se observa un pico estrecho característico a  $2\theta = 22.7^\circ$ , que puede ser atribuido a los cristales de celulosa, este pico máximo del plano de nanocristales de celulosa se agudiza, indicando una mayor perfección de la red cristalina que la de la celulosa original, tal y como lo reportan Lu y Hsie (2010). La relativa cristalinidad de las muestras se incrementa después de los tratamientos químicos. De acuerdo con las pruebas de rayos-X sobre celulosa, esta no está formada solo por cristales perfectos. Las moléculas desordenadas de celulosa así

como hemicelulosas y lignina son localizadas entre las microfibrillas. Las hemicelulosas se consideran amorfas aunque aparentemente están orientadas en la misma dirección de las fibrillas de celulosa. La lignina es amorfa e isotrópica. Se cree que los cristalitos están conectados uno a otro por zonas amorfas desorientadas Wang *et al.*, (2007). La naturaleza cristalina de los CW no sólo está influenciada por la conformación de las cadenas sino también por el empaquetamiento de las cadenas adyacentes. Los CW son cadenas de celulosa pura con arreglos de las cadenas de glucosa que difieren a los de la celulosa. Como se puede observar la cristalinidad relativa a las muestras de CW se incrementó después del tratamiento ácido de las fibras de celulosa. El tamaño de los cristales puede aumentar o disminuir por el efecto de los factores que afectan la cristalinidad (fuente, método de extracción y tratamientos posteriores a su extracción). Los cristales de celulosa de acuerdo a varios autores Alexander (1969) y Cullity (1978), poseen una forma monoclinica, como ya se mencionó. En las muestras analizadas en este estudio se observó un patrón correspondiente a celulosa tipo I, comúnmente encontrada en las fibras vegetales naturales Isogai *et al.*, (1989), específicamente celulosa tipo I<sub>β</sub> estable con cristales monoclinicos. La descomposición de la celulosa sigue dos comportamientos: a bajas temperaturas en las que se presenta una descomposición del enlace glucosídico para formar residuos carbonosos y a altas temperaturas en las que se presenta una despolimerización, dando lugar a productos volátiles, comportamiento similar es reportado por Andrade *et al.*, (1998). La pérdida inicial de peso (3% a 100°C) es atribuida a la pérdida de agua intramolecular, absorbida por estas muestras obtenidas de residuos de banano. Esta pérdida resultó un poco más baja en comparación con la reportada por otros autores, tales como 4.2% (Arceo *et al.*, 2005) para celulosa de *Leguminosa unguiculata* y 6% reportado por Andrade *et al.*, (1998) para celulosa de fibra de henequén. Una descomposición inicial, en el rango de temperaturas entre 290°C y 370°C, que conlleva a una pérdida de masa de entre el 10 y el 74%, es muy similar a la reportada para la celulosa de henequén (Andrade *et al.*, 1998), para celulosa de *Leguminosa unguiculata* (Arceo *et al.*, 2005); para celulosa de algodón (Khattab *et al.*, 1994); para celulosa

de madera (Nishioska *et al.*, 1998) y para celulosa de lino (Baiardo *et al.*, 2002). La descomposición de los CW de residuos de plátano inicia a baja temperatura y muestra dos bien marcados procesos de pirolisis. Aunque la suspensión fue lavada hasta la neutralidad una pequeña cantidad de grupos sulfatos permanece todavía sobre la superficie tal y como lo reporta Dong *et al.*, (1997), por lo tanto la descomposición inicia a bajas temperaturas bajo la acción de los grupos sulfato reportado de manera similar por Wang *et al.*, (2007), quién obtuvo los *whiskers* de celulosa a partir de celulosa microcristalina por hidrólisis con una mezcla de ácidos sulfúrico e hidrociorhídrico. Esto se explica debido al proceso final de hidrólisis con  $H_2SO_4$  con que fueron tratados los *whiskers* en estudio y por consiguiente mayor cantidad de grupos sulfato quedaron adheridos a su superficie, por lo que la temperatura inicial de descomposición es menor que las reportadas por los investigadores ya mencionados y obtenidas por otros procesos. En la micrografía de los CW (Fig.2.12) Los diámetros de las fibras son similares a los estimados por Tanaka y Fukui (2004), mientras longitudes similares son reportadas por Angles y Dufresne (2000). Estas dimensiones son típicas de muestras de celulosa tratadas con ácidos fuertes (Zuluaga *et al.*, 2007; Azizi *et al.*, 2005 y Lai-Kee-Him *et al.*, 2002), esto nos permite inferir que debido a la relación de aspecto que tienen los CW poseen potencialmente el efecto de refuerzo en materiales compuestos.

## 2.4 CONCLUSIONES

El aprovechamiento de los desechos agroindustriales del plátano *Musa acuminata* es perfectamente viable para la producción de CW, mediante un tratamiento químico de doble hidrólisis ácida (clorhídrica y sulfúrica) aplicada a las fibras de celulosa. Las características de los CW obtenidos, representan una fuente promisoría en la producción de nanobiomateriales.

## REFERENCIAS

- Alexander, I.F.E. (1969). *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*. John Wiley & sons, Inc. New York, E. U. 198-215, 262-268, 508.
- Andrade C. (1998). Efecto de las condiciones del proceso de obtención de la celulosa sobre sus propiedades fisicoquímicas. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería Química. UADY. Mérida, Yuc. México.
- Angles M., Dufresne, A. (2000). Plasticized Starch/Tunicin Whiskers Nanocomposites. Structural Analysis. *Macromolecules* 33:8344-8353.
- Araki J., Wada, M., Kuga, S., Okano, T. (1998). Flow properties of microcrystalline suspensión prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 142:75-82.
- Arceo E. (2006). Extracción y caracterización física de celulosa a partir de vainas de la leguminosa *Vigna unguiculata* L. Walp. Tesis de Maestría. Facultad de Ingeniería Química. Universidad Autónoma de Yucatán. México.
- Asfanas'ev, N.I., Prokshin, G. F., Lichutina, T. F., Gusakova, M. A., Vishnyakova, A. P., Surkhov, D. A., and Derkacheva, O. Yu. (2007). Effect of Residual Lignin on the Supramolecular Structure of sulfate Hardwood Cellulose: a fourier IR Study. *Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials*. 80(10):1695-1698.
- Azizi Samir, MAS., Alloin, F., Dufresne, A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules* 37:4313-4313.
- Baiardo M., Frisoni, G. Scandola, M., Licciardello, A. (2002). Surface Chemical Modification of Natural Cellulose Fiber. *Journal of applied Polymer Science*. Wiley & Sons. 83:38-45.
- Beck-Candanedo M. Roman, D. G. Gray. (2005). Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules*. 6:1048-1054.
- Bondeson D, A. Mathew, K. Oksman. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*. 13:171 –180
- Boisset C., Chanzy, H., Henrissat, B., Lamed, R, Shohams, J. and Bayer, E. (1999). Digestion of Crystalline cellulose substrates by the *Clostridium Thermocellum* Cellulosome: Structural and Morphological Aspects. Great Britain. *Biochemistry Journal*. 340:829-835.

- Brandup J., Immergut, J. (1975). *Polymer Handbook*. Vol. 1. 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons. New York, USA pp. 136-144.
- Canché G., De los Santos, J. M., Andrade, S., Gómez, R.. (2005). Production of Cellulose from Banana Plant Agricultural Waste. *Información Tecnológica*. 16(1):83-88.
- Cazaurang M., Peraza, S., Cruz, R. C. A. (1990). Dissolving grade pulps from henequen fiber. *Cellulose Chemistry and Tecnology* 24:629-638.
- Chaidedgumjorn A., Toyoda, H., Rhan, Woo E., Bok, Lee K., Shink, Kim Y.,Toida, T. e Imanari, T. (2002). Effect of (1→3)- and (1→4)-linkages of fully sulfated polysaccharides on their anticoagulant activity. *Carbohydrate Research* 337:925-933.
- Chen H. L., Yokochi, A. (2000). X-Ray Diffractometric Study of Mycrocrystallite Size of Naturally colored cotton. *Journal of applied Polymer Science*. 76: 1466-1471.
- Coates John. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. R. A. Meyers (Ed.) John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 10815-10837.
- Cullity B.D. (1978). *Elements of X-Ray Diffraction*, second edition, Addison-Wesley, New York.
- Dai D. y Fan, M. (2010). Characteristic and Performance of Elementary Hemp Fibre. *Materials Sciences and applications*. 1:336-342.
- Dong X. M., Gray, D. G. (1997). Effect of counterions on ordered phase formation in suspension of charged rodlike cellulose crystallites. *Langmuir*, 13:2404-2409.
- Dufresne A. (2006). Comparing the mechanical properties of high performances polymer nanocomposites from biological sources. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6:322-330.
- Edgar, C. D., Gray, D. G. (2003). Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose* 10:299-306.
- Faria H., Cordeiro, N., Belgacem, M.N., Dufresne, A. (2006). Dwarf Cavendish as a source of natural fibers in poly(propylene)—based composites. *Macromol Mater Eng* 291:16–26.

- Favier V., Chanzy, H. y Cavaillé, J.Y. (1995). Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules* 28:6365–6367.
- Gañán P., Cruz, J., Garbizu, S., Arbelaiz, A., Mondragon, I. (2004). Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes: Effect of treatments on physico-chemical behavior. *J Appl Polym Sci.* 94:1489–1495.
- Idicula M., Boudenne, A., Umadevi, L., Ibos, L., Candau, Y., Thomas, S. (2006). *Composites Science and Technology* 66:2719-2725.
- Isogai A., Makoto, U., Kato, T., Uryu, T., Atalla, R. (1989). Solid-State CO/MAS <sup>13</sup>C NMR Study of Cellulose Polymorphs. *Macromolecules* 22:3168-3172.
- Khattab M.A., Gad, A.M. y Elsamanoudi, A. H. (1994). Effect of Ammonium sulphate on the Pirolysis and Flammability of Cotton Fabric. *Journal of applied Polymer science: applied Polymer Symposium.* John Wiley & Sons. 55:87-96.
- Lahiji R. R., Reinfenberger, R., Raman, A., Rudie, A. y Moon. R. J. (2008). Characterization of Cellulose Nanocrystal Surfaces by SPM. *NSTI-Nanotech.* 2:704-707.
- Lai-Kee-Him, Chanzy, H., Muller, M., Putaux, J.L., Imai, T, Bulone, V. (2002). In vitro versus in vitro cellulose microfibrils front plant primary wall synthases: structural differences. *J. Biol Chem* 40:36931-36939.
- Lu P., Hsieh, Y.L. (2010). Preparation and properties of cellulose nanocrystals: Rod, spheres, and network. *Carbohydrate Polymers* 82:329-336.
- Morán J. I., Vera, A., Cyras, V.P. y Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose* 15: 149-159.
- Nishioska N., Hamabe, S., Murakami, T., Kitagawa, T. (1998). Thermal Decomposition Behavior of Miscible Cellulose/Synthetic Polymer Blend. *Journal of Polymer Science.* 69:2133-2137.
- Orts W. J., Shey, J., Imam, S.H., Glenn, G. M., Buttman, M., Revol, J. F. (2005). Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. *J. Polymer and the Environment.* 13:301-306.
- Pandey K. K. (1999). A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood and Polymers by FTIR Spectroscopy. *J. Appl. Pol. Sci.* 71:1969-1975.
- Petropavlovskii G., Vasil'eva, Q. A. (1967). Characteristics of cellulose sulfates with low degrees of substitution based on infrared spectra in the stretching

vibration range of the hydroxyl groups. *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* 7(2): 240-243.

Ranby B.G. (1952). Physico-chemical investigations on bacterial cellulose. *Ark. Kemi* 4:249 –257.

Segal L., Creely, J., Martin, A., Conrad, C. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Textile Research J.* 29:786-794.

Sturcova A., Davies, G. R., Eichhorn, S. J. (2005). The elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules.* 6:1055-1061.

Tanaka F., Fukui, N. (2004). The behavior of cellulose molecules in aqueous environments. *Cellulose.* 11:33–38.

Visakh P. M., Thomas, S. (2010). Preparation of Bionanomaterials and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Waste Biomass Valor.* 1:121-134.

Wang B., Sain M., Oskman, K.. (2007). Study of Structural Morphology of Hemp Fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl Compos Mater.*14:89-103.

Zuluaga R., Putaux, J-L., Restrepo, A., Mondragón, I. y Gañán, P. (2007). Cellulose microfibrils from banana residues: isolation and characterization. *Cellulose Springer Science+Bussines Media B.V.*

viscosity range of the hydroxyl groups. *Chemical Abstracts* 1957: 120-121

Parth, R.G. (1952) Physico-chemical investigations on bacterial cellulose. *Ann. Inst. Technol. Bombay* 1: 249-257

Parth, R.G., J. Martin, A. Conrad, C. (1959) An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research J.* 29: 786-794

Parth, R.G., G.R. Eichhorn, S.J. (2002) The elastic modulus and stress-strain properties of tunicate cellulose whiskers. *Composites Science and Technology* 62: 1055-1061

Parth, R.G., F. Fukui, N. (2004) The behavior of cellulose molecules in various environments. *Cellulose* 11: 33-38

Parth, R.G., M. Thomas, S. (2010) Preparation of Bionanocomposites and their Polymer Nanocomposites from Waste and Biomass. *Waste Biomass Valor.* 1: 137-154

Parth, R.G., M. Cakman, K. (2007) Study of Structural Morphology of Nano-fiber from the Micro to the Nanoscale. *Appl Compos Mater* 14: 89-100

Parth, R.G., J.L. Restrepo, A. Mondragon, J. Garcia, R. (2007) Cellulose microfibrils from banana residues: isolation and characterization. *Cellulose Chemistry and Technology* 31: 1-10

## CAPÍTULO 3

### Efectos del intemperismo acelerado sobre muestras de PLA y material compuesto de PLA-CW

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

Las microfibrillas (*whiskers*) de celulosa natural pueden actuar de manera similar a nanocompuestos con arcilla en el refuerzo de polímeros, la promesa detrás de compuestos con derivados de celulosa se encuentra en el hecho de que el módulo de Young de las microfibrillas de celulosa cristalina básica es potencialmente más fuerte que el acero y similar al Kevlar, siendo reportada como 137 GPa (Orts *et al.*, 2005). El uso de refuerzos de fuentes naturales ha tenido principalmente el propósito de introducir un carácter eco-amigable a los compuestos resultantes (Mathew *et al.*, 2005). El principal desafío en reemplazar los plásticos vitro-reforzados con productos bio-basados de celulosa es la estabilidad durante el almacenamiento y uso y completa degradación ambiental al eliminarse. Los compuestos fibro-reforzados con celulosa hechos con matrices poliméricas biodegradables tales como el ácido poliláctico (PLA), son considerados como una opción más ambientalmente amigable debido a su completa conversión a agua y CO<sub>2</sub> durante el ataque microbiano, aunado a que no dejan residuos dañinos (Pandey *et al.*, 2010).

Cuando los materiales hechos con PLA son expuestos a la intemperie pueden experimentar una fotodegradación y/o hidrólisis debido a las condiciones ambientales a través de radiación UV y las condiciones de humedad que se traduce en cambios estructurales del material.

En este capítulo se estudia el efecto del intemperismo acelerado (fotodegradación y humedad) sobre la degradación de muestras de ácido poliláctico (PLA) y material compuesto de PLA reforzados con *whiskers* de celulosa (CW) expuestos en una cámara de intemperismo QUV-Panel.

### 3.2 Metodología

#### 3.2.1 Obtención de material compuesto

La preparación de PLA y material compuesto con PLA y un 2% de CW provenientes de celulosa de plátano (Bolio *et al.*, 2011) en peso (PLA-CW), se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento: se mezcló la suspensión de CW obtenidas, con una solución de la matriz biodegradable (ácido poli-láctico) en cloroformo, asistido con el proceso de sonificación (fig. 3.1), para evitar la aglomeración de los CW en la matriz biodegradable.



Fig. 3.1 Sonificación de la mezcla

Se procedió a secar la mezcla en cajas de Petri, en la estufa a una temperatura de 60°C bajo vacío, posteriormente las muestras se trituraron en Molino Brabender a tamaño de malla de 1 mm (fig. 3.2).



Fig. 3.2 Material compuesto triturado

Con esta mezcla se prepararon placas en la prensa "Carver" automática a 7000 lb de presión y temperatura de 160°C (fig. 3.3).



Fig. 3.3 Moldeo por compresión en Prensa Carver automática

Posteriormente las placas se cortaron en el troquel neumático, obteniendo probetas con una longitud de 35 mm y 1 mm de espesor (fig. 3.4).

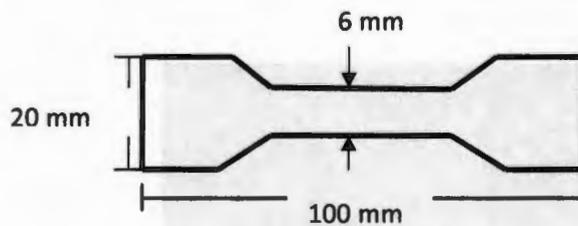


Fig. 3.4 Geometría de la muestra (mm)

### 3.2.2 Estudio de intemperismo

#### Tratamiento de Intemperismo Luz UV 340 nm

Los ensayos de intemperismo de las muestras (placas) de PLA y de material compuesto PLA-CW se realizaron en una cámara de envejecimiento acelerado QUV Panel/SE (fig. 3.5) equipada con lámparas fluorescentes UVA-340, que incluye longitudes de onda en el intervalo de 315 a 400 nm y cuyo pico máximo

esta en 340 nm. Las condiciones del ensayo fueron: Ciclo de irradiación UVA a 50°C, con una irradiación típica de 0.89 W/m<sup>2</sup>/nm y longitud de onda aproximada de 340 nm (Práctica ASTM G 154-06), seguidas de 4 horas de condensación a 40°C, siendo el criterio de selección la simulación de un clima tropical húmedo durante 8 días seguidos.



**Fig. 3.5** Se colocaron las muestras en la cámara de intemperismo acelerado PLA sólo y PLA-CW a tiempos de irradiación 0, 4 y 8 días con lámparas UVA 340

Las probetas (fig. 3.6) fueron colocadas según la norma D5208-01 Práctica ASTM G154-06 por triplicado en la cámara QUV-Panel.



**Fig. 3.6** Probetas de material compuesto PLA-CW montadas en los portamuestras de la cámara de envejecimiento acelerado QUV-Panel

### 3.2.3. Parámetros de evaluación

Para la caracterización fisicoquímica de las muestras, que se sometieron al estudio de intemperismo, se determinaron las siguientes propiedades: *temperaturas de transición vítrea, de fusión y cristalinidad*, con el Calorímetro

Diferencial de Barrido (DSC), "Perkin Elmer", modelo DSC-7; *el grado de cristalización*, con un Difractómetro Siemens D 5000. Los *grupos funcionales* presentes en la superficie - usando un espectrómetro de infrarrojo FTIR Nicolet Magna Protegé 460; las pruebas mecánicas a tensión: utilizando un equipo de pruebas universales SHIMADZU AG-1 100KN y la distribución de masas moleculares, usando la técnica de GPC.

### **Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)**

Las mediciones en el DSC fueron llevadas a cabo para el PLA y el material compuesto (PLA-CW), irradiados y no irradiados, en un calorímetro DSC-7 Perkin-Elmer en un rango de temperatura de 30 a 250 °C y a una rampa de calentamiento de 2 °C min<sup>-1</sup> usando 7 mg de muestra aproximadamente.

### **Difracción de Rayos-X (XRD)**

La determinación del grado de cristalinidad fue determinado por medio de Difracción de rayos- X (XRD). Con el objetivo de investigar la cristalinidad antes y después de los procesos de intemperismo de las muestras de PLA y PLA-CW, se utilizó un Difractómetro Siemens D 5000, utilizando la radiación de CuK $\alpha$  ( $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ , a un voltaje de 34 kV y una intensidad de corriente de 25 mA. Los ensayos se realizaron a un rango angular  $2\theta$  entre 10 y 30°, efectuando mediciones cada 0.04° y aplicando un tiempo de medida de 6 s por cada una de ellas.

El porcentaje de cristalinidad y tamaño de cristales de las muestras fue calculado en el análisis de Rayos-X por el método descrito en la sección 2.2.2 de la metodología del capítulo 2.

### **Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)**

La caracterización química del PLA y del PLA-CW a varios tiempos de degradación, se llevó a cabo utilizando la técnica de espectroscopía de infrarrojo

con transformada de Fourier (FTIR), que permite el estudio de las vibraciones moleculares cuando se produce la interacción de la radiación electromagnética con la materia. La información que aporta el espectro de infrarrojo es característica de cada sustancia, por lo tanto permite caracterizar moléculas con alto grado de especificidad. Para las muestras en estudio se utilizó un Espectrómetro de infrarrojo FTIR Nicolet Magna Protegé 460 (fig. 3.7), usándose la modalidad de fotoacústica FTIR-PAS (8  $\text{cm}^{-1}$ , 32 scans), en atmósfera de Helio, en el intervalo de número de onda de 750 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Fig. 3.7 Nicolet FTIR-PAS**

### **Propiedades Mecánicas de las muestras de PLA**

La norma ASTM D638-02a fue usada para evaluar los cambios en las propiedades mecánicas de las muestras antes y después de los tratamientos. Cambios en resistencia a tensión, porcentaje de elongación y deformación a la ruptura fueron determinados utilizando un equipo de pruebas universales SHIMADZU AG-1 100KN, los análisis fueron hechos a temperatura ambiente con una celda de carga de 5kN la velocidad de prueba fue de 1 mm/min. Se probaron 3 probetas (fig. 3.8), por cada muestra (1 muestra y dos repeticiones) PLA sólo y PLA-CW a los diferentes tiempos de degradación.



Fig. 3.8 Determinación de propiedades mecánicas a tensión

### Distribución de Masas Moleculares de las muestras de PLA y PLA-CW mediante GPC

Muestras de PLA y PLA-CW (20 g), fueron disueltas en 10 ml de Tetrahidrofurano (THF). La fase móvil del sistema fue THF a una velocidad de flujo de  $1 \text{ ml min}^{-1}$  a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$ .

La evolución de la estructura molecular del polímero a lo largo de la degradación fue determinada utilizando ésta técnica. Para esto, se utilizaron las diferentes muestras de PLA y PLA-CW y se siguió el procedimiento descrito a continuación, el análisis se realizó a los 0, 4 y 8 días de degradación. Los resultados fueron expresados en forma de porcentaje de pérdida de masa molecular. Para ello se utilizó la relación (1):

$$\% \text{ Mw}_0 = \frac{\text{Mw}_0 - \text{Mw}_t}{\text{Mw}_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde:

$\text{Mw}_0$  es la masa molecular inicial del material y  $\text{Mw}_t$  es la masa molecular del material después de cada intervalo de tiempo durante el período de degradación.

### Número de escisión de cadena

El número de escisión indica el número promedio de enlaces disociados, como resultado de la fotoescisión de la cadena principal (Fig. 3.9)

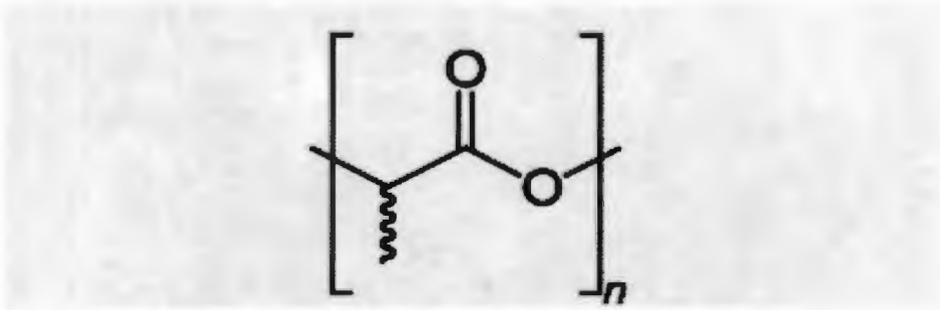


Fig. 3.9 Ácido Poliláctico (cadena principal)

Se expresa de la siguiente manera:

$$S = \frac{Mw_0}{Mw_t} - 1 \times 100 \quad (\text{Ikada, 1997}) \quad (2)$$

Donde:  $Mw_0$  es la masa molecular inicial del polímero (sin irradiar) y  $Mw_t$  es la masa molecular del polímero al tiempo de irradiación  $t$ .

### 3.3 RESULTADOS

#### *Evolución de la masa molecular*

La evolución del porcentaje de pérdida de masa molecular, tanto para las muestras de PLA como para las de PLA-CW, se presenta en la fig. 3.10. Los valores de las masas moleculares se reportan en la Cuadro 3.1. Adicionalmente se reportan los valores de masa molecular promedio ( $M_n$ ), como una relación entre la masa total  $M_w$  de las moléculas poliméricas en la muestra, dividido por el número total de moléculas poliméricas en dicha muestra (Cuadro 3.1). La polidispersidad ( $PD = M_w/M_n$ ), como un parámetro que caracteriza la heterogeneidad en las masas de las moléculas poliméricas (polidispersas), también se reporta en esta misma tabla. Habitualmente en estos casos  $M_w > M_n$ . Los resultados presentados indicaron que las muestras-probetas de PLA-CW sufrieron diferencias significativas en los valores de la pérdida de masa de ambos materiales (Fig.3.10 y Cuadro 3.1). Por ejemplo, la muestra reforzada de PLA-CW sufre una pérdida de la masa molecular del doble del porcentaje (43.2 %), con

respecto al porcentaje de pérdida del PLA (20.9%), en 8 días. El cambio brusco en este valor ocurre hasta los 4 días del ensayo para ambos materiales, seguido por otro incremento paulatino hasta los 8 días (final del ensayo), que es más significativo para las muestras PLA-CW.

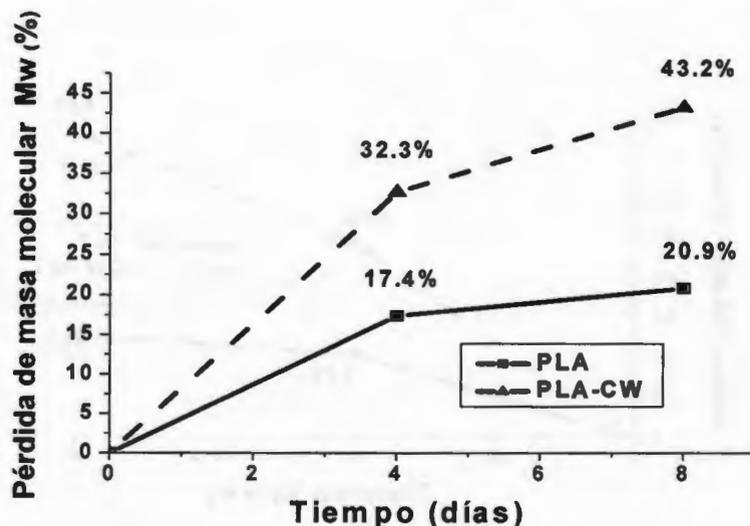


Fig. 3.10 Pérdida de masa molecular (%) de muestras de PLA y material compuesto PLA-CW, durante los ensayos de intemperismo

Cuadro 3.1 Parámetros característicos de los materiales poliméricos de PLA y PLA-CW a diferentes tiempos de intemperismo

INTEMPERISMO UV	Mn (g mol <sup>-1</sup> )	Mw (g mol <sup>-1</sup> )	PD Mw/Mn
PLA 0D	90,280	164,840 (Mw <sub>0</sub> )	1.8
PLA 4D	82,092	136,120	1.7
PLA 8D	76,423	130,420	1.7
PLA-WC 0D	56,645	81,678 (Mw <sub>0</sub> )	1.4
PLA-WC 4D	41,855	54,945	1.3
PLA-WC 8D	37,539	46,365	1.2

### Escisiones de cadena

La fig. 3.11 muestra el incremento del número promedio de escisiones (rupturas) en las cadenas principales de PLA y PLA-CW con el tiempo de irradiación-UV, calculado a base de la ecuación (2), que ocurre durante los ensayos de intemperismo.

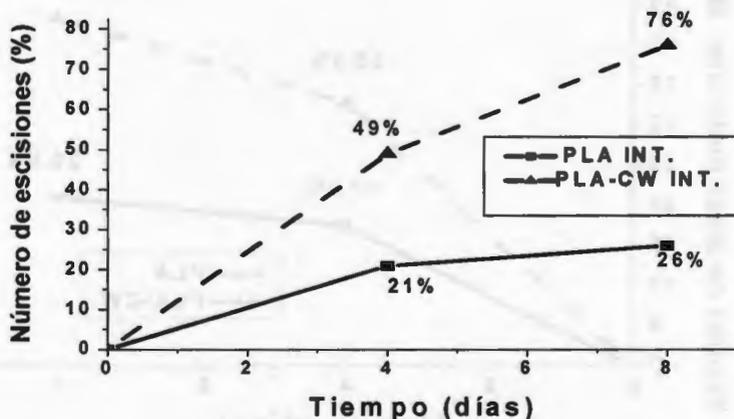


Fig. 3.11 Relación entre del tiempo de irradiación-UV y el número de escisiones de la cadena principal durante la fotodegradación de películas del PLA y PLA-CW en cámara de intemperismo

Como se puede observar, en el caso de las muestras de PLA reforzadas con *whiskers* de plátano (PLA-CW), al ser expuestas a intemperismo, el número de rupturas (escisiones) en la cadena de la molécula aumenta hasta 76% a los 8 días. Sin embargo, el material base, la muestra de PLA se encuentra por debajo a estos valores, presentando 26% de escisiones en la cámara intemperismo.

### Evolución de la cristalinidad

Los espectros de difracción de rayos-X (XRD) de las probetas de PLA y PLA-CW se muestran en la fig. 3.12 (a) y (b). Las muestras no intemperizadas (PLA 0 y PLA-CW 0) muestran un espectro que corresponde a un polímero amorfo. Sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de su degradación después de 4 y 8 días de exposición en las cámaras de ensayo, una cristalinidad evidente, que presenta un incremento en las áreas de los picos de cristalinidad a ángulos de  $2\theta = 16.5^\circ$  y  $19^\circ$  correspondientes al PLA. De esta manera, la curva típica del

polímero amorfo desaparece substancialmente. Este hecho indica que las cadenas amorfas se han reorganizado en zonas cristalinas. Observamos un pequeño pico a  $2\theta = 22.2^\circ$ , considerado de celulosa, como parte del material compuesto a base de PLA, similar a lo reportado por Mathew *et al.*, (2006), quienes consideran también que los otros picos de celulosa no se encuentran bien definidos ya que están enmascarados por la alta intensidad de los picos de PLA.

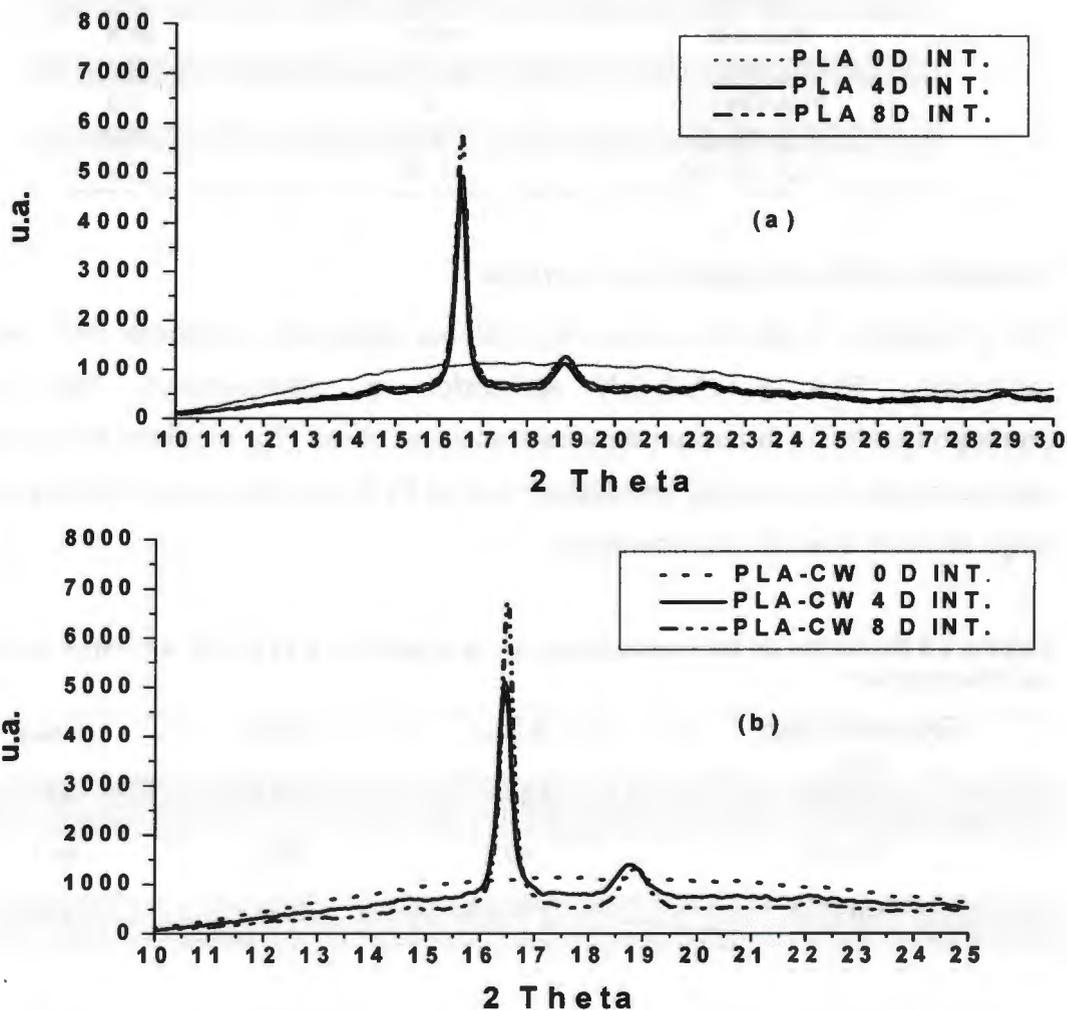


Fig. 3.12 Espectros de difracción de rayos-X (XRD) de películas de (a) PLA y (b) PLA-CW a 0, 4 y 8 días de intemperismo

En el Cuadro 3.2 podemos observar que el índice de cristalinidad aumenta con el tiempo de degradación y los cristales sólo sufren un ligero aumento de tamaño.

**Cuadro 3.2 Evolución de % de cristalinidad y tamaño de cristales de las muestras de PLA Y PLA-CW sujetas a Intemperismo**

<b>Intemperismo</b>	<b>% CRISTALINIDAD</b>	<b>TAMAÑO DE CRISTALES (nm)</b>
<b>PLA 4 D</b>	<b>46.14</b>	<b>26.5</b>
<b>PLA 8 D</b>		
<b>PLA-CW 0 D</b>	<b>0</b>	<b>0.0</b>
<b>PLA-CW 4 D</b>		
<b>PLA-CW 8 D</b>	<b>46.70</b>	<b>29.4</b>

### ***Evolución de las transiciones térmicas***

En el Cuadro 3.3 se encuentran los valores obtenidos mediante DSC para los materiales, PLA y PLA-CW sometidos a intemperismo. Los valores correspondientes a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) medidos en el segundo calentamiento del material, mostraron para el PLA una disminución progresiva a lo largo de los 8 días de intemperismo.

**Cuadro 3.3 Evolución de las transiciones térmicas del PLA y PLA-CW a lo largo del período de intemperismo**

<b>INTEMPERISMO</b>	<b>0 días</b>	<b>4 días</b>	<b>8 días</b>
<b>PLA</b>			
<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>50.4</b>	<b>49.4</b>	<b>47.9</b>
<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b>90.4</b>	<b>94.8</b>	<b>95.7</b>
<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b>144.5</b>	<b>140.3</b>	<b>140.6</b>
<b>PLA-CW</b>	<b>0 días</b>	<b>4 días</b>	<b>8 días</b>
<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>59.1</b>	<b>61.9</b>	<b>61.8</b>
<b><math>T_c</math> (°C)</b>	<b>112.0</b>	<b>118.0</b>	<b>132.7</b>
<b><math>T_m</math> (°C)</b>	<b>142.6</b>	<b>151.6</b>	<b>148.1</b>

Inicialmente el termograma DSC de las muestras de PLA exhibió una Tg de 50.4 °C, al exponerlas a irradiación fue posible observar una reducción de la temperatura de transición vítrea (Cuadro 3.3), en cuanto a las muestras de material compuestos sólo sufrieron un incremento insignificante en la Tg, más bien podemos decir que la temperatura de transición vítrea para el material compuesto permanece constante.

### ***Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR)***

Las figuras 3.13 y 3.14 y el cuadro 3.4 muestran el espectro para las muestras del material compuesto (PLA-CW) de tres diferentes regiones del espectro antes y después de ser sometidas a intemperismo. En la región de 800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  se observan las siguientes bandas de absorción 1454, 1386 y 1362  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a las deformaciones de flexión -CH- simétricas y asimétricas. Las bandas en 1269, 1186, 1135 y 1101  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a vibraciones de estiramiento de -C-O-, la banda de 1045  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de flexión de O-H y el pico de 875  $\text{cm}^{-1}$  es asignada a vibraciones de estiramiento -C-C-

**Cuadro 3.4 Asignaciones a bandas de picos de espectro de PLA**

<b>Frecuencia de grupo (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Grupo funcional/asignación</b>
<b>3095-3075</b>	<b>C-H Terminal (vinil) estiramiento</b>
<b>2970-2950/2880-2860</b>	<b>C-H Metil estiramiento asim/sim.</b>
<b>2935-2915/2865-2845</b>	<b>C-H Metileno estiramiento asimétrico.</b>
<b>2900-2880</b>	<b>C-H Metino estiramiento</b>
<b>1750-1725</b>	<b>-C=O Éster</b>
<b>1725-1700</b>	<b>-C=O Ácido carboxílico</b>
<b>1320-1210</b>	<b>C-O estiramiento</b>
<b>995-985+915-890</b>	<b>C-H vinil flexión fuera del plano</b>
<b>860-850</b>	<b>O-H flexión fuera del plano</b>

Las siguientes figuras muestran el espectro para las muestras del material compuesto (PLA-CW) de tres diferentes regiones del espectro antes y después de ser sometidas a intemperismo. En la región de 800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  (figs. 3.13 y 3.14), se observan las siguientes bandas de absorción 1454, 1386 y 1362  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a la deformación de flexión  $-\text{CH}-$  simétricas y asimétricas. Las bandas en 1269, 1186, 1135 y 1101  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a vibraciones de estiramiento de  $-\text{C}-\text{O}-$ , y las bandas de 1045  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a vibraciones de flexión de O-H.

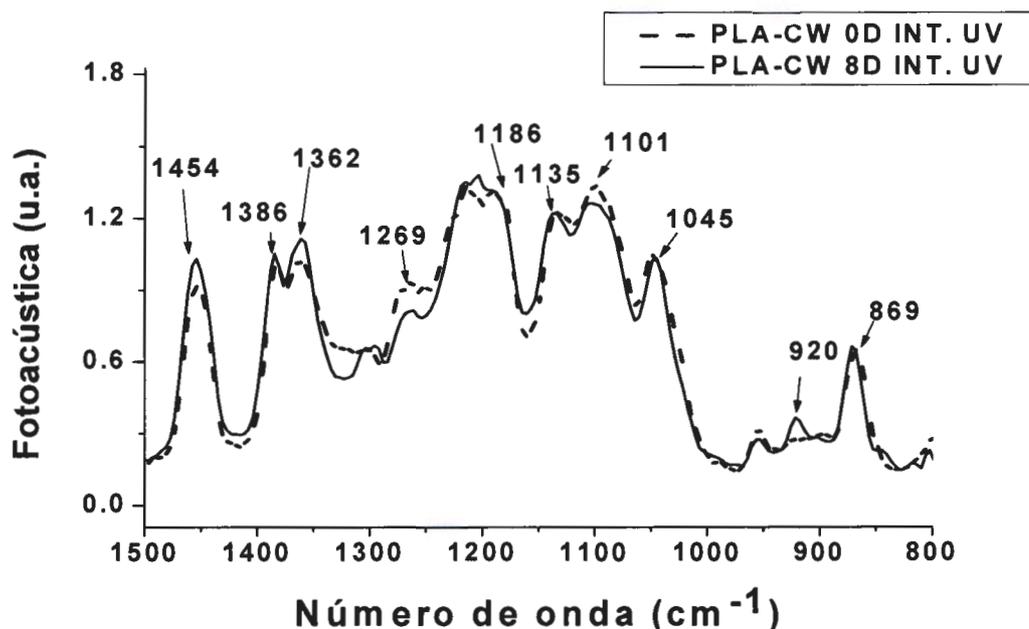


Fig. 3.13. Región de 800 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de material compuesto con y sin intemperismo

La región de 1600 a 1900  $\text{cm}^{-1}$  (fig. 3.14), exhibe una gran absorción centrada a 1750  $\text{cm}^{-1}$  la cual corresponde a los grupos éster.

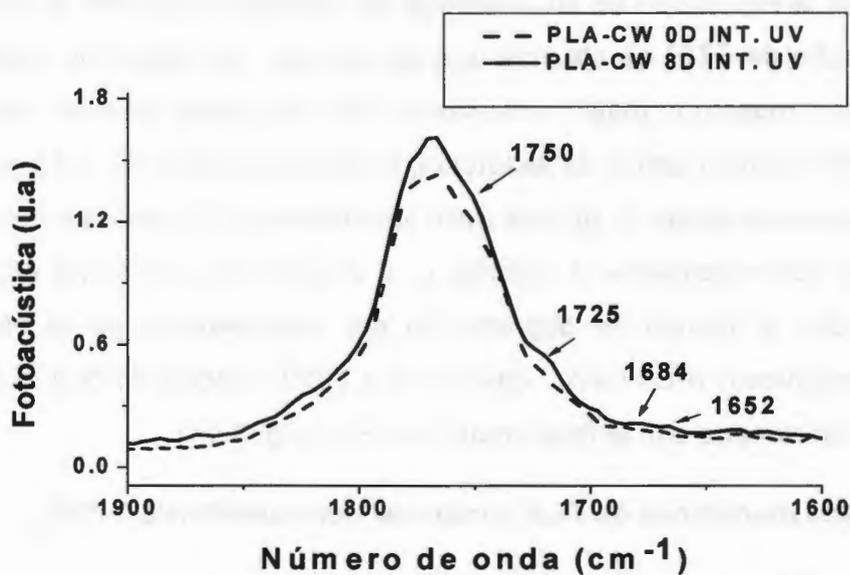


Fig. 3.14 Región de 1600 a 1900  $\text{cm}^{-1}$  del espectro de material compuesto con y sin intemperismo

La tercera región (fig. 3.15) muestra tres bandas de absorción centradas a 2997 y 2946 y 2885  $\text{cm}^{-1}$  asignadas a estiramiento  $-\text{CH}-$  (Coates, 2000; Copinet *et al.*, 2004; Zaidi *et al.*, 2010).

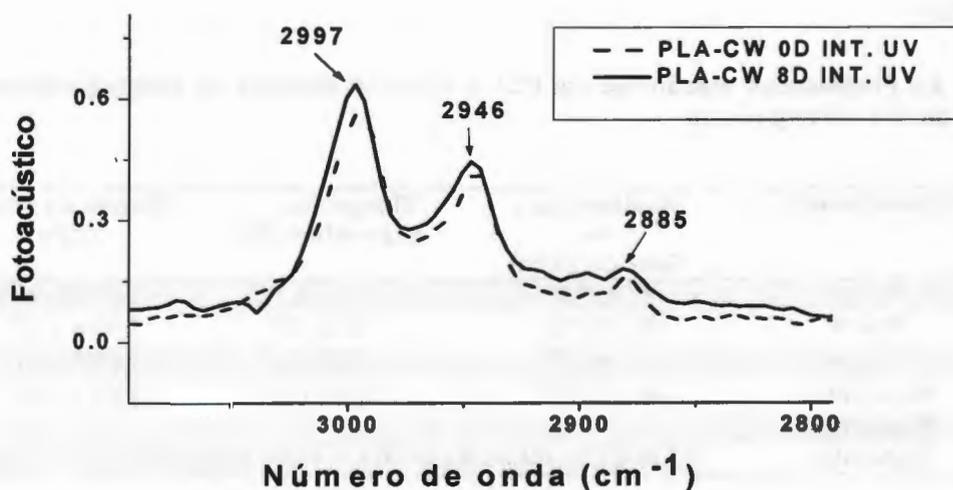


Fig. 3.15 Región de bandas asignadas enlaces C-H, para PLA-CW con y sin intemperismo

Después de la exposición de las muestras de material compuesto a intemperismo en el espectro de FTIR se observa que las bandas de absorción características del polímero muestran mayor intensidad. Por otra parte pueden ser vistas la aparición de nuevas bandas de absorción, localizadas a 920 (fig. 3.13) y 1652 cm<sup>-1</sup> (fig. 3.14) características de grupos vinilo insaturados y la formación de un hombro a 1684 cm<sup>-1</sup> correspondiente a cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas, así como en 1725 cm<sup>-1</sup> (cetonas) con el tiempo de degradación por intemperismo en el espectro del material compuesto (PLA-CW). Zaidi *et al.*, (2010) reportaron que el pico a 869 cm<sup>-1</sup> está relacionado con la fase amorfa del PLA (fig. 3.14).

### **Propiedades mecánicas de PLA y material compuesto (PLA-CW)**

El Cuadro 3.5 resume los valores promedios y sus desviaciones estándar de algunas propiedades mecánicas de las probetas de PLA y material compuesto PLA-CW, después de su exposición a la cámara de ensayo, donde podemos observar que las muestras no irradiadas de PLA-CW presentan un aumento de 25% aproximadamente, tanto del módulo de Young, como la resistencia a la tensión, en comparación con los valores correspondientes a la muestra de PLA 0, sin la adición de los CW. Sin embargo, la elongación a la ruptura de PLA-CW no intemperizadas disminuye en 38%, debido a la adición de los *whiskers* de celulosa de plátano.

**Cuadro 3.5 Propiedades mecánicas del PLA y PLA-CW después de fotodegradación en la cámara de UV- Intemperismo**

UV-intemperismo	Resistencia a la Tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Módulo de Young (GPa)
PLA 4	55.9±0.8 <sup>b</sup>	5.3± 0.6 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.02 <sup>b</sup>
PLA 8	49.9±4.9 <sup>b</sup>	4.2± 0.8 <sup>a</sup>	1.67 ± 0.07 <sup>b</sup>
PLA-CW 0	42.3±2.5 <sup>a†</sup>	2.8± 0.1 <sup>a</sup>	1.82 ± 0.01 <sup>b</sup>
PLA-CW 4	Las muestras no pudieron ser evaluadas debido a su fragilidad		
PLA-CW 8			

<sup>†</sup>Medias con la misma literal son iguales estadísticamente Prueba T (P≤0.05). Cada valor es la media de 3 repeticiones, seguido de su desviación estándar

Cuando las muestras de PLA fueron sometidas a intemperismo (Cuadro 3.5), su modulo de elasticidad aumentó hacia el 4º día, seguido por una ligera disminución (no significativa) a los 8 días de este ensayo. Se podría considerar también, que su resistencia a tensión tuvo un aumento al 4º día de intemperismo y posteriormente no tuvo influencia con los ciclos de intemperismo, ya que los valores reportados para este parámetro son iguales. Mientras tanto, su elongación a ruptura no muestra cambios significativos.

Las muestras de material compuesto PLA-CW sometidas a UV-intemperismo no pudieron ser evaluadas hasta el final de este ensayo, debido a la fragilidad (indicio de la degradación) que obtuvieron a los 4 días de UV-intemperismo.

La Fig. 3.15 muestra un resumen de los cambios en la resistencia a la tensión, para las muestras de PLA y PLA-CW no intemperizadas, tanto en material sin irradiar, como en el irradiado, la disminución de la elongación a la ruptura del material compuesto es una tendencia común observada en compuestos termoplásticos. El material compuesto PLA-CW (irradiado y sin irradiar), muestra una mayor rigidez que el PLA.

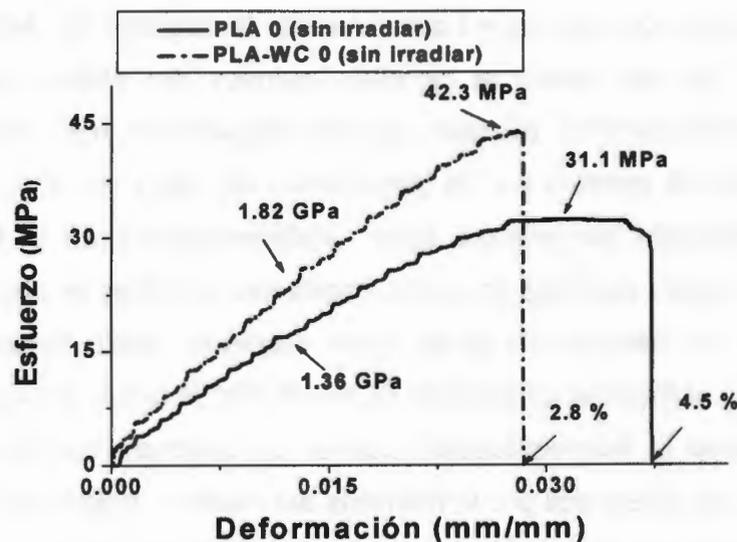


Fig. 3.16 Curvas de tensión para películas de PLA y PLA-CW sin irradiación

### 3.4 DISCUSIÓN

La disminución de la masa promedio ( $M_w$ ) conlleva a cambios significativos en el material compuesto PLA-CW. Por lo tanto, se puede considerar que en este caso la fotodegradación podría ser asociada con la escisión de la cadena molecular, acelerada por la hidrólisis del material, debida a la presencia de ciclos de humedad (condensación) en la cámara de intemperismo. Mientras tanto, las muestras de PLA en las mismas condiciones de ensayo, muestran cambios en sus parámetros menos significativos (Cuadro 3.1). (Ikada (1997) explica la disminución en la masa molecular de PLA por la escisión al azar en los enlaces químicos del esqueleto de la cadena principal, debida a la absorción de un fotón un enlace particular o grupo, por lo que una macromolécula puede ser activada durante la irradiación-UV. La macromolécula polimérica es generalmente formada por dos tipos de enlaces: el enlace primario, representado por el enlace covalente intramolecular y su energía de disociación ( $\sim 200 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ) y enlaces secundarios (débiles, de Van der Waals), de hidrógeno y/o dipolo, cuyas energías de disociación son mucho menores (de 0.5 a 10  $\text{Kcal mol}^{-1}$ ). A valores de dosis bajas de irradiación-UV con  $\lambda < 190\text{nm}$  (Rabek, 1995), los enlaces primarios de la molécula permanecen intactos, mientras los secundarios son fácilmente alterados por el movimiento molecular, que ocurre durante la escisión de cadena (Belbachir *et al.*, 2010). Por otra parte la hidrólisis química del enlace hidrolíticamente inestable es el mecanismo primario para la degradación del polímero PLA. La degradación ocurre primero por la penetración de agua en la mayor parte del polímero hidrolizando los enlaces éster, preferentemente en la fase amorfa y convirtiendo la largas cadenas en cortos fragmentos solubles en agua (Middleton y Tipton, 2000). La disminución de la masa promedio ( $M_w$ ) conlleva a cambios significativos en el material compuesto PLA-CW. Por lo tanto, se puede considerar que en este caso la fotodegradación podría ser asociada con la escisión de la cadena molecular, acelerada por la hidrólisis del material, debida a la presencia de ciclos de humedad (condensación) en la cámara de intemperismo. Mientras tanto, las muestras de PLA en las mismas condiciones de ensayo, muestran cambios en

sus parámetros menos significativos (Cuadro 3.1). Ikada (1997) explica la disminución en la masa molecular de PLA por la escisión al azar en los enlaces químicos del esqueleto de la cadena principal, debida a la absorción de un fotón un enlace particular o grupo, por lo que una macromolécula puede ser activada durante la irradiación-UV. La aparición de cristalinidad en el espectro de PLA y su aumento durante el intemperismo ha sido nombrada en la literatura como “cristalización inducida por degradación” (“degradation-induced crystallization”), previamente reportada por Migliaresi *et al.*, (1991). La absorción de agua durante el envejecimiento a bajas temperaturas (menores que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )) actúa como un efectivo plastificante, incrementando la movilidad molecular, la cual facilita la agregación de las cadenas de PLA y da como resultado una rápida nucleación y cristalización de las moléculas del PLA (Acioli y Sun, 2008; Wang *et al.*, 2003). A altas temperaturas ( $>T_g$ ), el agua absorbida causa hidrólisis de los enlaces éster preferencialmente en la fase amorfa y convierte las largas cadenas del polímero en pequeñas cadenas incluyendo oligómeros y monómeros. Esto explica la mayor rapidez de hidrólisis del PLA amorfo, comparado con el semicristalino. Los oligómeros del ácido láctico, los cuales son resultado de la hidrólisis, se sabe que catalizan la reacción de degradación (Tsuji e Ikada, 2000), por lo tanto la temperatura de transición vítrea (Cuadro 3.2), es un parámetro clave para explicar los cambios importantes que ocurren en el polímero amorfo, ya que el resultado del rompimiento de cadenas y debido a su movilidad permiten una reorganización o reacomodo resultando en un menor desorden y enredo de dichas cadenas por lo que al ordenarse parte de la zona amorfa se incorpora a la fase cristalina.

En el espectro de FTIR observamos que las bandas de absorción características del polímero muestran mayor intensidad, esto significa el alto grado de degradación foto-oxidativa del PLA, resultados similares observan Zaidi *et al.*, (2010). Tsuji *et al.*, (2006), reportan que la fotodegradación del PLA procede vía mecanismo Norrish II (fig. 1.1) y así mismo procede para material compuesto PLA/Cloisite 30B (5%) tal como lo reportan Zaidi *et al.*, (2010), este mecanismo causa escisión de cadena y la formación de dobles enlaces C=C así como ácidos

carboxílicos. Estos cambios estructurales también han sido reportados previamente por Ikada (1997), estos resultados son consistentes con los presentados en las figuras 3.13-3.15. También observamos la aparición del hombro en las bandas de las cetonas con el tiempo de degradación por intemperismo en el espectro del material compuesto (PLA-CW) fig. 3.14, donde al parecer fue predominante la hidrólisis del enlace éster el cual aumenta por el incremento de la humedad, en condiciones ácidas, la protonación del grupo terminal hidroxilo forma un enlace hidrógeno intramolecular. La hidrólisis del grupo éster permite la liberación de moléculas de ácido láctico llevando a disminuir el grado de polimerización del PLA. Una protonación intramolecular al azar del carbono del grupo éster conduce también a la hidrólisis de los enlaces éster. Esta hidrólisis produce diferentes fragmentos de bajo peso molecular (Lucas *et al.*, 2008). Estos resultados concuerdan con los encontrados por Torres *et al.*, (1996) y Grizzi *et al.*, (1995) quienes comentan que la hidrólisis inicia homogéneamente desde el principio y esta causa también un incremento en el número de carboxílicos al final de la cadena según el mecanismo (fig. 1.2) propuesto por Schnabel (1981), de los cuales se sabe que autocatalizan la hidrólisis del éster. Comportamientos similares siguen las películas de material compuesto en las regiones mostradas del espectro.

También encontramos que el PLA es un polímero semicristalino, cuya cristalinidad se verá incrementada por la adición de los refuerzos celulósicos. Estas regiones cristalinas pueden actuar como entrecruzamientos físicos o partículas de relleno, las cuales podrían subsecuentemente incrementar el módulo substancialmente (Mathew *et al.*, 2005), pero en este caso la cristalinidad es ligeramente superior para PLA en comparación con el material compuesto. Durante la cristalización en frío, el volumen de la cristalización predomina y el crecimiento transcristalino puede ser suprimido o completamente ausente (Mathew *et al.*, 2006). El alto módulo del material compuesto comparado con el de la película de PLA puede ser un indicativo de la alta cristalinidad del material compuesto (fig. 3.15). Sin embargo durante la fabricación del material compuesto, la velocidad de enfriamiento es rápida y se considera que la matriz es mayormente amorfa y la cristalinidad puede

ser principalmente debida a la transcristalinidad del PLA sobre la superficie de las fibras. Dufresne *et al.*, (2003) comentan que el desempeño mecánico de los materiales compuestos depende de los siguientes factores: 1) la adhesión entre la matriz de PLA y los whiskers de celulosa; 2) la eficiencia de la transferencia de tensión en la interface; 3) la relación de aspecto del refuerzo; 4) la orientación de las fibras y 5) el grado de cristalinidad de la matriz. La disminución en la resistencia puede ser una indicación de la pobre transferencia de esfuerzos a través de la interface, lo cual significa que no hay enlace interfacial entre la fibra de refuerzo y la matriz del polímero. Y probablemente la pobre adhesión entre la matriz y la fibra generen numerosos vacíos en la interface fibra-matriz y la transferencia a las fibras las cuales se comportan como entidades de carga se vuelven ineficientes llevando a bajos valores de resistencia. También encontramos que las condiciones hidrolíticas causan una reducción en el peso molecular que afecta las propiedades finales del material, tales como la resistencia mecánica, resultados similares fueron encontrados por Niaounakis *et al.*, (2011). El comportamiento por la degradación depende fuertemente de la masa molecular y la cristalinidad del PLA (Auras *et al.*, 2004).

## CONCLUSIONES

Con base en el incremento de la velocidad de la pérdida de la masa molecular, que se puede explicar en términos de pérdida de la fase amorfa, la cual durante la degradación se incorpora a la fase cristalina, hecho que se verifica con la disminución de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), así mismo y por el aumento del porcentaje de cristalinidad ( $X_c$  %) aunado a los análisis de FTIR y las pruebas mecánicas, podemos concluir que en un clima tropical húmedo, simulado con el ensayo de intemperismo, las muestras de PLA reforzadas con *whiskers* de celulosa de plátano sufrirán una degradación mucho mayor, en corto tiempo, que las de PLA predominando el mecanismo de degradación hidrolítica sobre la fotodegradación.

## REFERENCIAS

- Acioli-Moura R., X. S. Sun. (2008). Thermal degradation and physical aging of poly(lactic acid) and its blends with starch. *Polym Eng. Sci.* 48(4):829-836.
- Auras R., B. Harte, S. Selke. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci.* 4(9):835-864.
- ASTM D5208-01 American Society for Testing and Materials. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics. Practices G151 y G154-06 (Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials).
- ASTM D638-02<sup>a</sup> American Society for Testing and Materials. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- Belbachir S., F. Zairi, G. Ayoub, U. Mascke, M. Nait-Abdelaziz, J.M. Gloaguen, M. Benguediab, J.M Lefevre. (2010). Modelling of photodegradation effect on elastic-viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids.* 58:241-255.
- Bolio-L.G., A. Valadez, L. Veleza. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. 10(2): 291-299.
- Coates J. (2000). *Interpretation of Infrared spectra, A Practical Approach.* Encyclopedia of Analytical Chemistry. R.A. Meyers (Ed.) 10815-10837. Jhon Wiley and Sons.
- Copinet A., C. Bertrand, S. Govindin, V. Coma, Y. Couturier. (2004). Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films. *Chemosphere.* 55:763-773.
- Dufresne, A. (2003). Interfacial phenomena in nanocomposites based on polysaccharide nanocrystals. *Composite Interfaces.* 10 (4-5):369-387.
- Gray D. G. (2008). Transcrystallization of polypropylene at cellulose nanocrystal surfaces. *Cellulose.* 15:297-301. Grizzi I., H. Garreau, S. Li, and M. Vert. (1995). Hydrolytic degradation of devices based on poly(DL-lactic acid) size-dependence. *Biomaterials.* 16:305-311.
- Ikada E. (1997). Photo- and Bio-degradable Polyesters. Photodegradation Behaviors of Aliphatic Polyesters. *Journal of Photopolymer Science and Technology.* 10(2):265-270.

- Lucas N., C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre J-E, Nava-S. (2008). Polymer biodegradation: Mechanism and estimation techniques. *Chemosfere* 73:429-442.
- Mathew A. P., K. Oskman, M. Sain M. (2006). The Effect of Morphology and Chemical Characteristics of Cellulose Reinforcements on the Crystallinity of Polylactic Acid. *Journal of Applied Polymer Science*. 101: 300–310.
- Mathew A. P., K. Oskman, M. Sain M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from polylactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *J. Appl Polym Sci*. 97(5):2014-2025.
- Mc Crum, N. G., Buckley, C. P., Bucknall, B. (2000). In *Principles of Polymer Engineering*, Oxford University Press: Ney York. Middleton, J. C., A. J. Tipton. *Biomaterials* 21:2335.
- Migliaresi C., A. De Lollis, I. Famibri, D. Cohn. (1991). The effect of termal history on the crystallinity of different molecular weight PLLA biodegradable polymers. *Clin Mater*. 8(1-2):111-118.
- Niaounakis M., E. Kontou, M. Xantis. (2011). Effects of Aging on the Thermomechanical Properties of Poly(lactic acid). *J. Appl Polym Sci*. 119: 472-481.
- Orts W. J., Shey J., Imam, S.H. Glenn, G. M. Buttman M. y Revol, J. F. (2005). Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. *J. Polymer and the Environment*. 13:301-306.
- Pandey J.K., C. S. Lee, S-H. Han. (2010). Preparation And Properties of Bio-Nanofeinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and cellulose Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*. 115:2493-2501.
- Rabek J.F. (1995). *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*. Chapman and Hall, London.
- Schnabel, W. (1981). *Polymer Degradation Principles and Practical Applications*. Hanser Publisher. Oxford University Press, New York.
- Torres A. S.M. Li, S. Roussos, M. Vert, (1996). Degradation of L and DL-lactic acid oligomers in the presence of *Fusarium moniliforme* and *Pseudomonas putida*. *Enviren. Polym. Degrad*. 4:213-223.
- Tsuji H., Y. Ikada. (2000). Properties and morphology of poly(lactide) 4. Effects of structural parameters on long-term hydrolysis of poly(lactide) in phosphate-buffered solutions. *Polym Degrad Stab*. 67(1):179-189.

- Tsuji H., Y. Echizen, Y. Nishimura. (2006). Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). *Polym Degrad Stab.* 91:1128-1137.
- Wang H., Sun X, Seib P. (2003). Properties of poly(lactic acid) blends with various starches as affected by physical aging *J Appl Polym Sci.* 90(13):3683-3689
- Zaidi L., M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud, Y. Grohens. (2010) Effect of natural weather on the structure and properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Polym Degrad Stab.* 95:1751-1758.

## CAPÍTULO 4

### Efecto del intemperismo sobre la biodegradación del material compuesto

#### 4.1 INTRODUCCIÓN

La importancia comercial de los polímeros se ha derivado de las aplicaciones en forma de compuestos en varios campos tales como, aeroespacial, automotriz, marina, infraestructura, militar, etc. Varios medios han sido utilizados para alcanzar la biodegradabilidad/fotodegradabilidad en polímeros y compuestos, desarrollándose películas foto-biodegradables buscando reducir los desechos poliméricos (Pratheep et al., 2006). El uso de refuerzos de fuentes naturales ha tenido principalmente el propósito de introducir un carácter eco-amigable a los compuestos resultantes (Mathew et al., 2005). Las microfibrillas (*whiskers*) de celulosa (CW) han sido empleados como refuerzos en muchos tipos de matrices poliméricas en suspensiones acuosas. El principal desafío en reemplazar los plásticos vidrio-reforzados con productos bio-basados en celulosa es la estabilidad durante su almacenamiento, uso y posteriormente su completa degradación ambiental. Cuando los materiales hechos con PLA, por ejemplo, son expuestos a la intemperie, estos pueden experimentar una fotodegradación por la acción de los rayos ultravioleta de la radiación solar y/o una hidrólisis debido al contenido de humedad en el ambiente, de tal manera que pierden resistencia y se fragmentan en partículas diminutas. Debido a la energía proporcionada por la luz solar, los compuestos carbonilos de poliésteres como el PLA son fotoquímicamente descompuestos vía la reacción tipo Norrish II, en esta reacción se rompen enlaces C-C cercanos al grupo carbonilo y las cadenas moleculares reducen su peso molecular y propiedades mecánicas, y/o también pueden experimentar hidrólisis, que se traduce en cambios estructurales del material bajo la influencia de las condiciones ambientales, tales como radiación UV y presencia de humedad. Los compuestos fibro-reforzados con celulosa hechos con matrices poliméricas

biodegradables, tales como el ácido poliláctico (PLA), son considerados como una opción más ambientalmente amigable, debido a su completa conversión a agua y CO<sub>2</sub> durante el ataque microbiano y a su inocuidad ya que no dejan residuos dañinos (Pandey *et al.*, 2010).

En este estudio se analizan y comparan los efectos del intemperismo en una cámara de QUV-Panel, sobre muestras de ácido poliláctico (PLA) reforzados con microfibrillas (*whiskers*) de celulosa (CW), sobre su biodegradación. Los *whiskers* se derivan de desechos agroindustriales del cultivo del plátano (*Musa acuminata* subgrupo Cavendish) provenientes del estado de Tabasco de México, específicamente del pseudotallo y raquis, obtenidos mediante una hidrólisis ácida. Las condiciones del intemperismo han sido diseñadas de tal manera (Capítulo 3) que simulen el clima tropical húmedo del estado de Tabasco, Golfo de México.

## **4.2 METODOLOGÍA**

La preparación del material compuesto ha sido descrita en el capítulo 3 (metodología), así como los parámetros del intemperismo en la cámara de envejecimiento acelerado.

### **4.2.1. Estudio de biodegradación**

La biodegradabilidad del material compuesto se determinó de acuerdo a la metodología de la norma internacional ASTM D6002, con la práctica D5988-96, “Prueba para determinación de biodegradación aeróbica en suelos de materiales plásticos o materiales plásticos residuales después del compostaje”.

Un sistema de matraces biométricos (Fig. 4.1) y KOH 0.4M, como solución atrapante de CO<sub>2</sub>, fueron utilizados. El suelo de interés fue un Fluvisol del área de la Chontalpa, Tabasco, México (Fig. 4.2), este suelo fue clasificado texturalmente como Migajón arcillo-arenoso, con 30% de arcilla, 46% limo y 24% de arena. El contenido de materia orgánica fue de 2.4%, relación C: N de 10:1, C.O. = 1.4% y pH= 6.0. El suelo es cultivado con banano y tomado solo de la superficie a un

máximo de 8 cm de profundidad y posteriormente tamizado a 2 mm de tamaño de partícula (Fig. 4.3).



**Fig. 4.1 Sistema de matraces biométricos y KOH 0.5N (solución atrapante de CO<sub>2</sub>)**



**Fig. 4.2 Suelo Fluvisol, tomado de 8 cm de profundidad y secado a la sombra**



**Fig. 4.3 Suelo tamizado a 2 mm**

El polímero y suelo se mezclaron, siguiendo las recomendaciones de norma ASTM D5988-96. La relación carbono/nitrógeno del suelo fue de 10:1. Se adicionó agua destilada para llevar el contenido de humedad del suelo a cerca de 90% de capacidad de humedad controlada (MHC). La cantidad de CO<sub>2</sub> producida durante la biodegradación del material polimérico, se determinó por titulación de solución de KOH de la prueba y el blanco (mismas condiciones pero sin las películas de muestra), con ácido hidrociorhídrico 0.25 M a punto final de fenolftaleína. La frecuencia de titulación fue hecha cada 48 horas las primeras 2 semanas y una sola vez de la tercera semana en adelante, de acuerdo a la velocidad de

degradación del material compuesto. Cada prueba (y blanco) se corrieron por triplicado. Los contenedores de ensayo (Fig.4.1) se almacenaron en cuarto obscuro a  $22\pm 3^{\circ}\text{C}$ .

De acuerdo a la norma ASTM D 5988-96, una sustancia de control, conocida como biodegradable (almidón de yuca), fue sometida a este mismo ensayo, para comprobar la actividad del suelo. El nivel de equilibrio de  $\text{CO}_2$  desarrollado en este método y opcionalmente el residuo cuantificado del material de prueba, sugirieron el grado de biodegradabilidad del material.

#### 4.2.2. Parámetros de evaluación

Para la caracterización fisicoquímica de las muestras sometidas al estudio de biodegradación, se determinaron las siguientes propiedades: (1) temperatura de transición vítrea; (2) temperatura de fusión; (3) temperatura de cristalización; (4) porcentaje de cristalinidad; (5) tamaño de cristales; (6) grupos funcionales presentes en la superficie. Los procedimientos para el estudio de estos parámetros han sido descritos en el capítulo 3.

La *distribución de pesos moleculares* ( $M_n$ ) fue determinada usando la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR). Para este objetivo, las muestras con y sin intemperismo previo fueron disueltas en cloroformo deuterado a  $25^{\circ}\text{C}$  y su espectro  $^1\text{H}$  NMR fue registrado utilizando un espectrómetro Bruker, operado a una frecuencia de 400.17 MHz, y con un tiempo de adquisición de datos igual a 3 segundos.

Además, se determinó la *degradación aeróbica* (mineralización), midiendo la liberación de  $\text{CO}_2$ . Estas mediciones se acumularon durante el ensayo y se compararon al final con el respectivo valor teórico, calculado de la fórmula química. Las mediciones se graficaron contra el tiempo mostrando una curva de degradación, hasta llegar finalmente a una etapa de equilibrio y El grado de degradación, como un porcentaje preferiblemente un valor significativo, se determinó al llegar este proceso al equilibrio (Pagga, 1999).

### Cantidad de dióxido de carbono neto producido:

Corrección para el dióxido de carbono producido en el blanco por sustracción de titulación de la titulación del material de prueba.

$$Z_n = Z_b - Z_t$$

donde  $Z_n$  = ml calculados de HCl necesarios para titular el  $\text{CO}_2$ ,

$Z_b$  = ml de HCl usados para titular el blanco

$Z_t$  = ml de HCl usados para titular la sustancia de prueba

Y tomando KOH como agente atrapante de  $\text{CO}_2$ , tenemos:

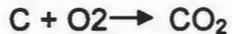


$$\text{mmoles de } \text{CO}_2 = \text{mmoles de HCl}$$

### Determinación del carbón orgánico total contenido en la muestra

(Cantidad teórica de evolución de  $\text{CO}_2$ )

Material =  $w$  % carbono;  $w/100 \times \text{mg de material cargado} = Y$  mg de carbono cargados al contenedor.



12 g C rinden 44 g  $\text{CO}_2$

$$Y \text{ mg C rinden } \frac{44}{12} Y \text{ mg de } \text{CO}_2$$

En el caso del PLA  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  pesa 72 g/ mol, por lo que 36 g/mol corresponden al carbono = 50%, las muestras pesarán 0.2 g = 200 mg

por lo tanto  $50/100 \times 200 = 100$  mg de carbono cargados al contenedor

$$100 \text{ mg C rinden } \frac{44 \times 100}{12} \text{ mg de } \text{CO}_2 = 366.67 \text{ mg de } \text{CO}_2 \text{ teórico}$$

= 8.3 mmoles de  $\text{CO}_2$  teórico.

### Porcentaje de carbón mineralizado como $\text{CO}_2$

Este fue calculado por medio de la ecuación:

$$\% \text{ mineralización} = \frac{n\text{CO}_2e - n\text{CO}_2t}{n\text{CO}_2 \text{ teórico}} \text{ ec. (4.1)}$$

$n\text{CO}_2 \text{ teórico}$

Donde:

$n\text{CO}_2 \text{ teórico}$  es la cantidad de  $\text{CO}_2 \text{ teórico}$  en mmoles potencialmente disponible del substrato inicial y  $n\text{CO}_2e$  y  $n\text{CO}_2t$  son las cantidades de  $\text{CO}_2$  producidos en los

contenedores de ensayo y control, respectivamente. Si todo el carbón del polímero fuera convertido a CO<sub>2</sub>, el porcentaje de mineralización sería 100%.

### 4.3 RESULTADOS

#### 4.3.1 Degradación aeróbica en función de la liberación de CO<sub>2</sub>

La evolución del gas CO<sub>2</sub> en el tiempo del ensayo en suelo (Fig.4.4), como consecuencia de la biodegradación del material compuesto PLA-CW, se compara con muestras de almidón. La alta cantidad de CO<sub>2</sub> liberada por el almidón (sustancia de control, biodegradable) muestra que este material es bastante susceptible al ataque de los microorganismos provenientes del suelo, como era de esperarse (control positivo). También se observa que el material compuesto (PLA-CW), que ha sido expuesto al intemperismo durante 8 días (PLA-CW-8D), se ha degradado más rápidamente que el material que no estuvo sujeto a este proceso previo (PLA-CW-0D). Sin embargo, las tendencias que presentan las tres curvas (Fig. 4.4) en la evolución de CO<sub>2</sub> son muy parecidas.

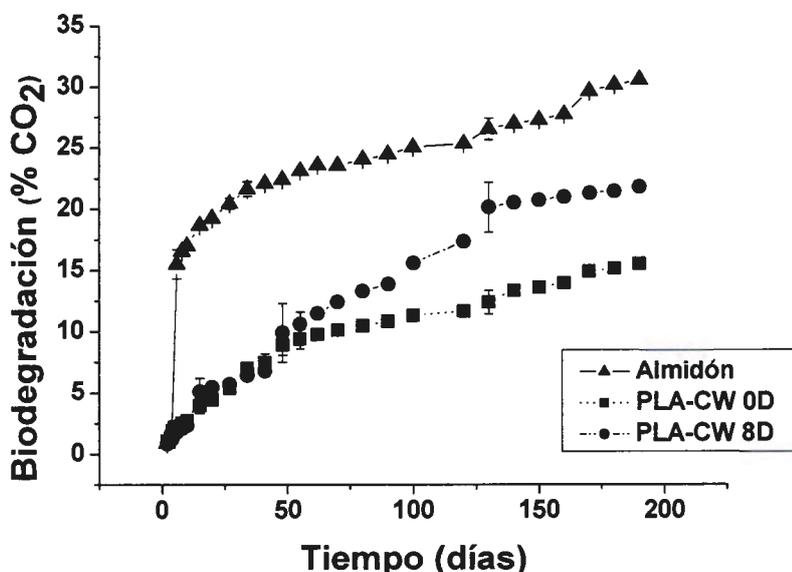


Fig. 4.4 Curva de biodegradación (% CO<sub>2</sub>) del compuesto PLA-CW: muestras sin ciclos previos de UV-intemperismo (PLA-CW 0D); muestras con UV-intemperismo de 8 días (PLA-CW 8D); muestras de almidón

Después de 190 días de incubación, el almidón (en polvo) usado como material de referencia, fue mayormente asimilado. La cantidad de CO<sub>2</sub> producido por la mineralización de este material alcanzó a los primeros 50 días una velocidad de 0.442 mmoles/día.

**Cuadro 4.1 Biodegradabilidad de almidón y material compuesto PLA-CW en suelo (ASTM D 5988-96): PLA-WC 0D (sin UV-intemperismo); PLA-CW (con 8 días de UV-intemperismo).**

Materiales	Contenido de carbono (% W)	CO <sub>2</sub> Teórico (mmoles)	Biodegradación (%)	Velocidad de biodegradación (mmoles CO <sub>2</sub> /días)		
				0-50 d	50-130 d	130-190 d
Almidón	40.0	6.7	30.6	0.442	0.052	0.67
PLA-WC 0D	50.0	8.3	15.5	0.198	0.128	0.028
PLA-WC 8D	50.0	8.3	21.8	0.188	0.038	0.052

Las muestras del material compuesto PLA-CW presentan una fase inicial de biodegradación en el suelo muy lenta, de aproximadamente 10 días, probablemente de adaptación microbiana. Después de este periodo, la velocidad del proceso aumenta paulatinamente con valores similares hasta los 50 días (Cuadro 4.1), para el material sin UV-irradiación (0.20 mmoles/días) y para el UV-irradiado (0.19 mmoles/días). Esta velocidad inicial es aproximadamente 2 veces menor que la del almidón (0.44 mmoles/días). A partir de este periodo, el material con la UV-irradiación previa (PLA-CW 8D) muestra un mayor avance en su grado de biodegradación, que el material sin irradiación, y a los 190 días alcanza 21.8% de biodegradabilidad, mientras el material sin exposición a ciclos de intemperismo (PLA-CW 0D) presenta 15.5%. Para este mismo periodo de exposición en el suelo el almidón muestra 30.6% de degradación (Cuadro 4.1, Fig. 4.4). Las velocidades de liberación de CO<sub>2</sub> muestran tendencias a disminución con el tiempo de exposición.

La concentración de CO<sub>2</sub> liberado como función del tiempo fue calculada de acuerdo al mecanismo de Michaelis-Menten reportado en la Fig. 4.5.

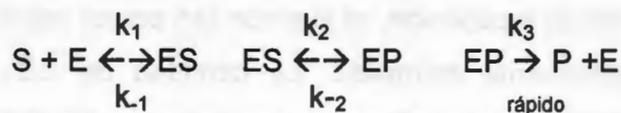


Fig. 4.5 Mecanismo Michaelis-Menten

donde: S es el sustrato, ES - un complejo enzima-sustrato, EP - complejo enzima-producto y P es el producto final.

En el sistema investigado en este trabajo, el compuesto PLA-CW, el producto P es monómero o fragmentos de polímero de bajo peso molecular, irreversiblemente oxidados a CO<sub>2</sub> por los microorganismos (Lovino *et al.*, 2008; Modelli *et al.*, 1999). Este comportamiento es bien descrito por la ecuación usada para reacciones catalizadas por enzimas (lovino *et al.*, 2008):

$$\%CO_2 = K_1t / (K_2+t) \quad (4.2)$$

donde:  $K_1$  y  $K_2$  son dos constantes, cuyos valores son asociados con la velocidad máxima de mineralización ( $M_{max}$ , %),  $K_m$  - tiempo en que el porcentaje de mineralización es exactamente la mitad de  $M_{max}$  y  $t$  es el tiempo del proceso de mineralización en días.

Los resultados obtenidos para el material compuesto PLA-CW 8D, previamente UV-irradiado y no irradiado (PLA-CW 0D), usando el modelo de referencia de Michaelis - Menten, son resumidos en el cuadro 4.2, bajo las condiciones del ensayo norma ASTM D 5988-96. Los datos indican que el material compuesto sometido a UV-irradiación previa muestra 2 veces mayor mineralización máxima (43%), que las muestras no intemperizadas (19.7%). La Fig. 4.5 muestra la cinética de los procesos de biodegradación para el material compuesto PLA-CW, basado al modelo de Michaelis - Menten.

Cuadro 4.2 Mineralización máxima y tiempos de referencia, basados al modelo Michaelis - Menten.

Material	Mineralización máxima ( $M_{max}$ ) (%)	Tiempo de $M_{max}/2$ (días)	Ajuste $R^2$
PLA-CW 0 D	19.7	66	0.987
PLA-CW 8 D	43.0	171	0.990

Se puede observar (cuadro 4.2) que el tiempo en alcanzar un medio de la máxima mineralización es menor para el material sin UV-irradiación (66 días), probablemente debido a su estado amorfo, siendo más susceptible al ataque de los microorganismos (Gaurav et al., 2006; Gopferich, 1997), que el material sometido a intemperismo, el cual se encuentra en un estado más cristalino, debido a su previa degradación (Fig. 3.12 b, cuadro 3.2).

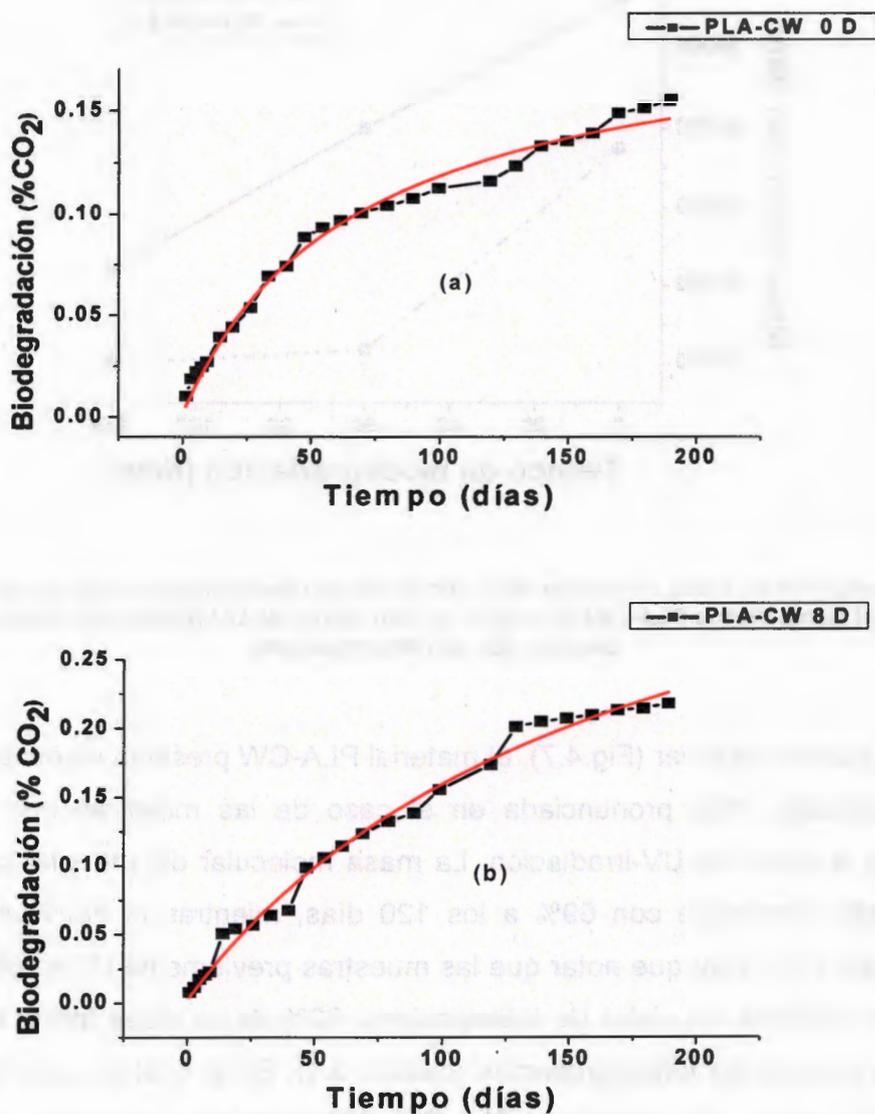


Fig. 4.6 Cinética de biodegradación de películas del compuesto PLA-CW, basado al modelo de Michaelis - Menten: a) sin UV-irradiación (intemperismo) e b) intemperismo previo.

### 4.3.2 Evolución de la masa molecular ( $M_n$ )

Las masas moleculares de las muestras del material compuesto PLA-CW fueron monitoreadas con la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) y los datos obtenidos se muestran en la Fig. 4.7.

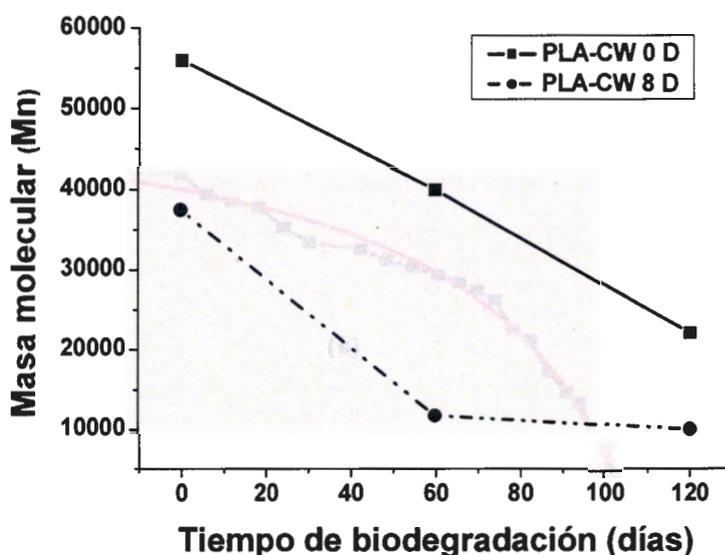


Fig. 4.7 Evolución de masa molecular ( $M_n$ ) con el tiempo de biodegradación de las películas de material compuestos PLA-CW en suelo: (a) con ciclos de UV-irradiación (intemperismo) previa y (b) sin intemperismo

Como se puede observar (Fig.4.7), el material PLA-CW presenta disminución en la masa molecular, más pronunciada en el caso de las muestras que han sido sometidas a ciclos de UV-irradiación. La masa molecular del material compuesto no irradiado disminuye con 69% a los 120 días, mientras la del PLA-CW UV-irradiado en 71%. Hay que notar que las muestras previamente UV-irradiadas han disminuido durante los ciclos de intemperismo 30% de su masa inicial molecular, debido al proceso de fotodegradación (cuadro 3.1). En el final de este ensayo en suelo (120 días), las muestras PLA-CW UV-irradiadas alcanzan una masa molecular  $M_n < 9,942$ , mientras las no irradiadas presentan masa  $M_n < 22,000$ . Por otro lado, hay que notar que se presenta fragilidad del polímero compuesto

irradiado con una disminución de su masa molecular de 78.9% a los 60 días de ensayo en el suelo.

#### 4.3.3. Evolución de la cristalinidad (XRD)

Los espectros de difracción de rayos-X (XRD) de las muestras del material compuesto PLA-CW, UV-irradiado y no irradiado, después de su biodegradación en el suelo durante 60 y 120 días, se muestran en las Figs. 4.8 y 4.9. Los datos indican que el material sin irradiación previa (PLA-CW 0D) a 60 días de biodegradación permaneció amorfo (Fig.4.8), sin embargo, a los 60 días posteriores mostró una cristalinidad de 71.8% (Fig.4.8, Cuadro 4.3). La cristalinidad de las muestras de PLA-CW 8D previamente UV-irradiadas (Fig. 4.9), se incrementó conforme transcurrió el tiempo de biodegradación en el suelo y a los 60 días fue de 69.7% y a los 120 días alcanzó 82.7% (Cuadro 4.3), una cristalinidad mayor que la de las muestras sin fotodegradación previa.

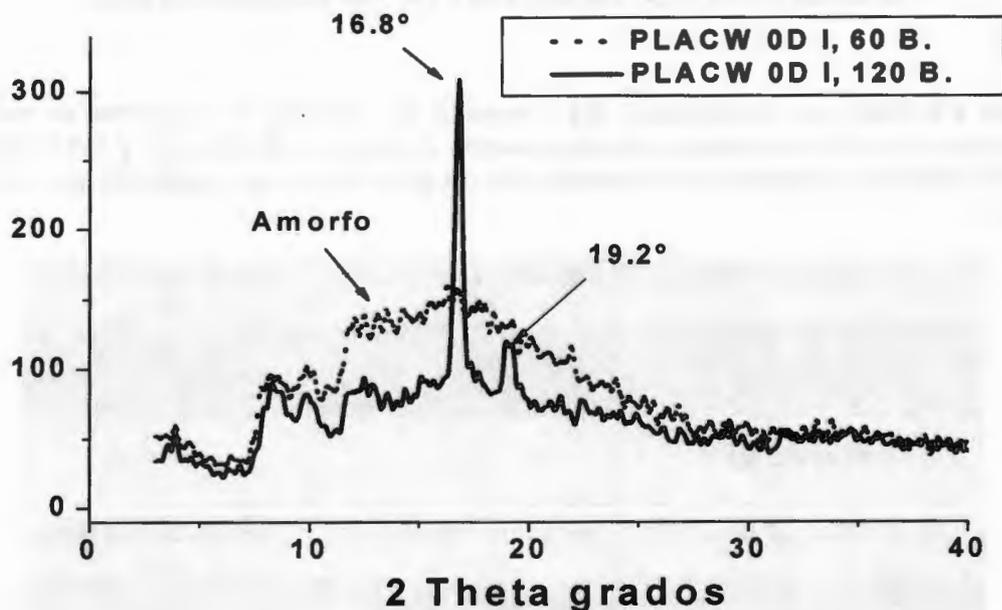


Fig. 4.8 Espectros de difracción de rayos-X (XRD) del material compuesto PLA-CW sin UV-irradiación previa (PLA-CW 0D), a 60 y 120 días exposición en suelo

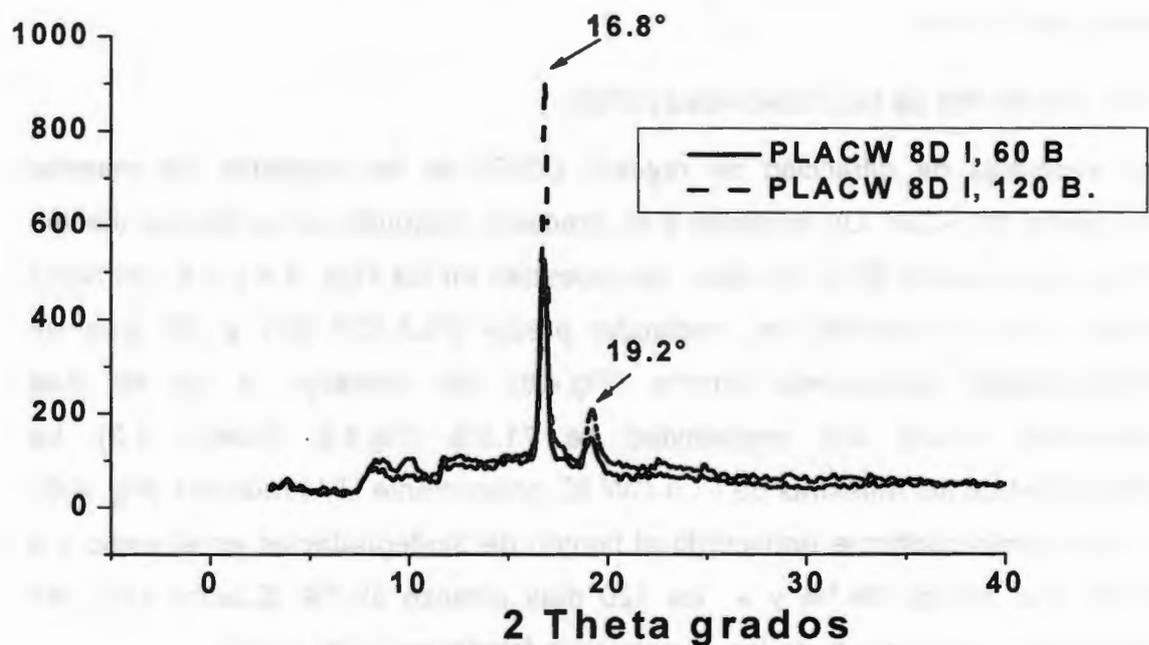


Fig. 4.9. Espectros de difracción de rayos-X (XRD) del material compuesto PLA-CW con UV-irradiación previa (PLA- CW 8D), a 60 y 120 días exposición en suelo

Cuadro 4.3 Índice de cristalinidad ( $X_c$ ) y tamaño de cristales de muestras de material compuesto PLA-CW, sometidas a biodegradación en suelo a 60 días (a) y a 120 días (b) [ASTM D 5988-96]: muestras sin UV-irradiación (PLA-CW 0D) y con irradiación previa (PLA-CW 8D).

PLA-WC a 60 días (a)	Índice de cristalinidad $X_c$ (%)	Tamaño de cristales (nm)
PLA-WC 0D	Amorfo	-
PLA-WC 8D	69.7	20.6
PLA-WC a 120 días (b)	Índice de cristalinidad $X_c$ (%)	Tamaño de cristales (nm)
PLA-WC 0D	71.8	15.7
PLA-WC 8D	82.7	19.4

#### 4.3.4 Evolución de las transiciones térmicas

En el Cuadro 4.4 se presentan los valores correspondientes a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y la de cristalización ( $T_c$ ), obtenidos mediante la técnica de DSC y medidos en el segundo calentamiento de las muestras del material compuesto PLA-CW, después de ser sometidas a biodegradación en el suelo. Como se puede observar, la  $T_g$  muestra una ligera tendencia a disminución a los 120 días, mientras la  $T_m$  un valor constantes (152-151°C). La temperatura de cristalinidad del PLA-CW 8D, después de la biodegradación en suelo, se mantiene con 1.5 °C menor.

**Cuadro 4.4** Transiciones térmicas del PLA-CW durante 60 y 120 días de biodegradación en suelo: PLA-CW 0D (sin UV-irradiación) y PLA-CW 8D (8 días con UV-irradiación)

a)Material compuesto biodegradados (60 días)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PLA-CW 0 D	57	-	152
PLA-CW 8 D	54	88.5	152

b)Material compuesto biodegradados (120 días)	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)
PLA-CW 0 D	55	92	152.0
PLA-CW 8 D	53	87	151.0

### 4.3.5 Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

La Fig. 4.10 presenta el espectro IR del material compuesto PLA-CW, previamente sometido a fotodegradación en ciclos de intemperismo en UV-cámara y posteriormente expuesto a biodegradación en suelo por 60 y 120 días. Como se puede observar, varias bandas de este espectro aumentan su intensidad con el tiempo de biodegradación del material compuesto. Esta tendencia es válida, por ejemplo, para las bandas en  $1454$  y  $1380\text{ cm}^{-1}$ , originadas por vibraciones de flexión  $\text{-CH-}$  simétricas y asimétricas de  $\text{C-H}_3$ , respectivamente, presentes en segmentos de ácido poliláctico, que han sido reportadas previamente por Chlopek *et al.*, (2009) y Ristié *et al.*, (2011). Así mismo, la banda en  $1180\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a vibraciones asimétricas del enlace  $\text{C-O-C}$  y la del  $1110\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones simétricas del mismo enlace de la cadena alifática. El monómero lactide aparece en  $1265$  y  $1095\text{ cm}^{-1}$ , bandas similares reportadas por Ristié *et al.*, (2011). Con menos cambios en la intensidad son las bandas en los rangos de  $960\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ , atribuidas a vibraciones de flexión fuera del plano de los enlaces  $\text{O-H}$  de ácidos carboxílicos (Coates, 2000).

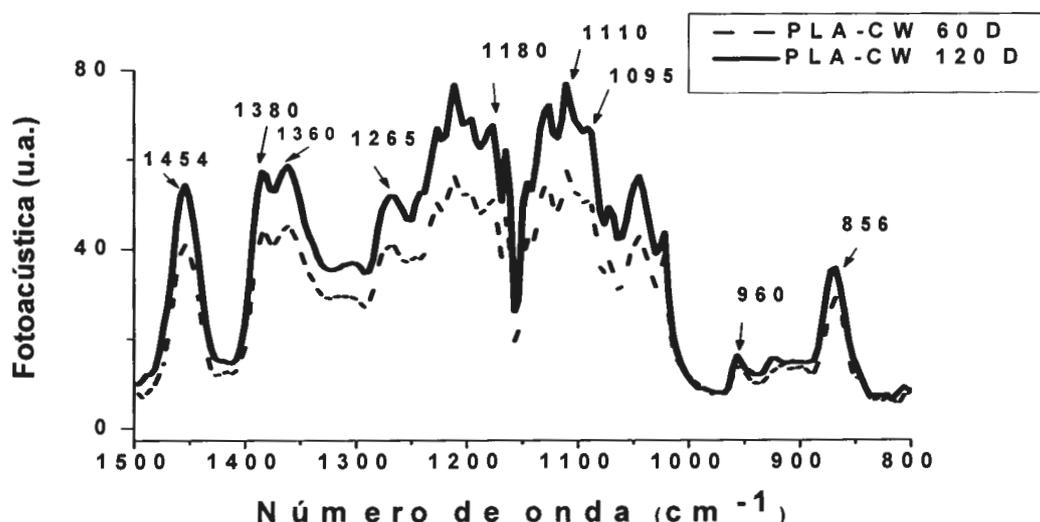
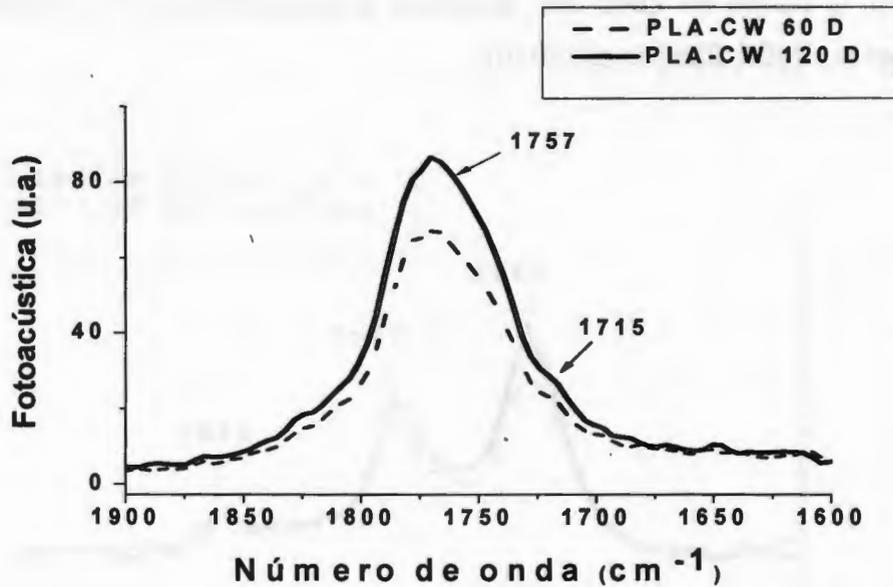


Fig. 4.10 Espectro IR ( $800$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días.



**Fig. 4.11** Espectro IR (1600 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ ) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días

La Fig. 4.11 presenta otra región del espectro IR, de 1600 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ , donde se observa que la intensidad de la banda de enlace  $\text{C}=\text{O}$  a 1715  $\text{cm}^{-1}$  se incrementa también con el tiempo de biodegradación del material PLA-CW en el suelo. Resultados similares han sido reportados por Kumar *et al.*, (2010) en el estudio de biodegradación. Esta banda se asocia con el número de terminales carboxílicas en la cadena polimérica y la banda de 1757  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a las vibraciones de  $\text{C}=\text{O}$  de éster alifático (Ristié *et al.*, 2011, Coates, 2000).

La Fig. 4.12 muestra otra región del espectro IR (2800 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ), donde se presenta un incremento en la intensidad de la banda de absorción en 2996  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a vibraciones asimétricas del enlace C-H, con el avance del proceso de biodegradación de PLA-CW. La banda en 2881  $\text{cm}^{-1}$  se asigna a vibraciones simétricas del enlace C-H, pertenecientes al grupo  $\text{CH}_3$ . Resultados similares fueron reportados por Ristié *et al.*, (2011), en el estudio de las propiedades del poli (L-láctico) preparado por diferentes procedimientos de

síntesis. Y la banda en  $2945\text{ cm}^{-1}$  asignada a estiramiento  $-\text{CH}-$  (Coates, 2000; Copinet *et al.*, 2004; Zaidi *et al.*, 2010).

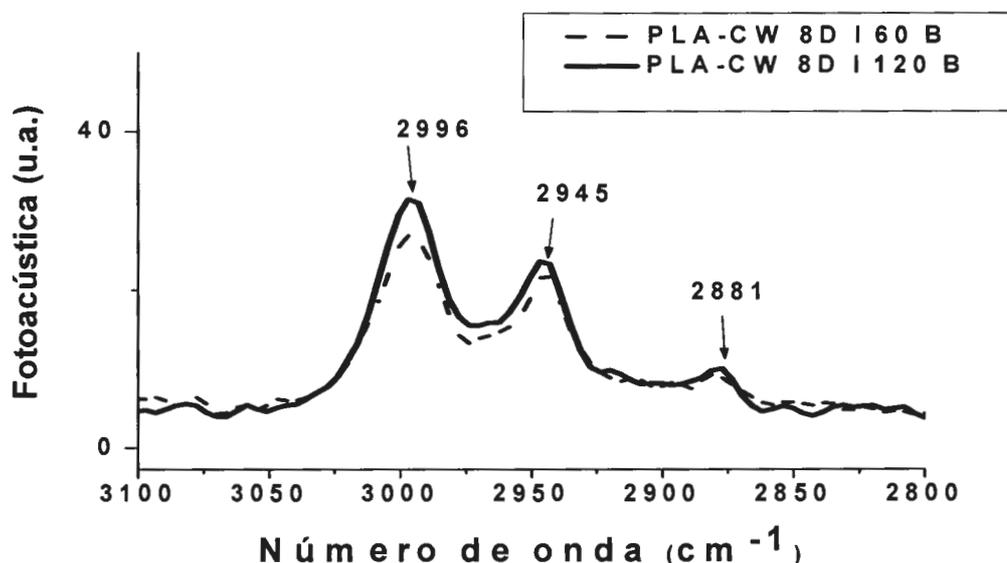


Fig. 4.12 Espectro IR (2800 a  $3100\text{ cm}^{-1}$ ) del material compuesto PLA-CW, previamente UV-irradiado en ciclos de intemperismo (8 días) y sometido posteriormente a biodegradación en suelo por 60 y 120 días

#### 4.4 DISCUSIÓN

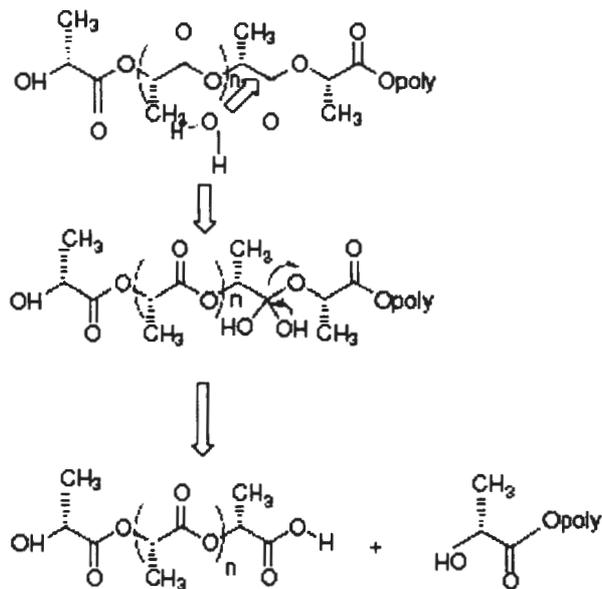
Los resultados presentados aquí claramente indican que los materiales investigados, PLA-CW sometido y no a intemperismo y el almidón como control positivo, estuvieron sujetos a biodegradación por incubación en suelo y este pareció ser un ambiente adecuado para su mineralización (Fig.4.4). La cinética de este proceso depende en general de la naturaleza química y características específicas de los materiales ensayados. La muestra de almidón fue degradada rápidamente, mientras que las películas de PLA-CW sometidas y no a intemperismo previo fueron degradadas gradualmente. Una de las razones para la rápida degradación del almidón fue probablemente su gran área de superficie ya que la muestra se encontraba en polvo, además de su estructura más hidrofílica que la del PLA. Por otra parte, los ciclos de intemperismo que se aplicaron a una

parte de las películas de PLA-CW 8D (sometidas a intemperismo), mostraron que para estas muestras el proceso de mineralización fue más intenso durante el tiempo de este ensayo (Fig.4.4). Las altas temperaturas y humedad relativas durante el ciclo de intemperismo, son factores muy importantes para facilitar la degradación hidrolítica del material compuesto PLA-CW, induciendo cambios fundamentales en su microestructura y reacomodos, antes de que tenga lugar la acción de los microorganismos en el suelo. Gattin *et al.*, (2002) han sugerido también cambios parecidos que ellos observaron durante la mineralización del almidón en medio líquido, sólido inerte y composta. Scott (1997) comenta que el primer paso para la bioasimilación de poliésteres alifáticos es probablemente precedido por hidrólisis abiótica, la cual transforma las largas cadenas poliméricas en monómeros y oligómeros, fácilmente asimilados por los microorganismos. De hecho, durante la biodegradación se espera que las regiones amorfas del material polimérico se degraden más rápido que las regiones cristalinas (Tudorachi *et al.*, 2000).

Aunque el tiempo en alcanzar la mitad de la mineralización máxima durante el proceso de biodegradación del material sometido a intemperismo al principio aparentemente fue más lenta (66 días para el material compuesto no intemperizado y 171 para el material compuesto intemperizado) cuadro 4.2, la mineralización del material compuesto sometido a intemperismo previo fue mucho mayor debido a la degradación previa (fotodegradación e hidrólisis abiótica) que provoca la disminución de pesos moleculares, así como oligómeros y monómeros que pueden ser fácilmente degradados y asimilados por los microorganismos.

La disminución de la masa molecular de las muestras enterradas en suelo fue explicada por el efecto combinado de la hidrólisis y la biodegradación, y fue un indicativo para la degradación de este polímero, así mismo para la velocidad de este proceso (pendientes de la gráfica 4.7) en el transcurso de este ensayo. Esta información muestra como en el tiempo ocurre la principal fragmentación en el polímero PLA, el cual tiene enlaces éster  $-C-O-$  en la cadena principal, que son grupos funcionales (Figura 4.11) susceptibles a hidrólisis. Inicialmente la escisión

al azar no enzimática de la cadena del grupo éster lleva a una reducción en el peso molecular. Este paso es acelerado por ácidos o bases, así mismo afectado por los niveles de humedad y temperatura, como ya se había comentado y acorde con lo reportado por Auras *et al.*, (2004). La biofragmentación es principalmente dada por enzimas que pertenecen a oxidorreductasas e hidrolasas. Las enzimas son proteínas catalíticas que disminuyen el nivel de energía de activación de las moléculas favoreciendo las reacciones químicas. Un polímero es considerado fragmentado cuando las moléculas de bajo peso molecular son encontradas en el medio, en nuestro estudio podemos observar que las muestras sometidas a intemperismo previo sufren una fragmentación mayor que las no sometidas. La fragmentación es un fenómeno lítico necesario para un evento subsecuente llamado asimilación (Lucas *et al.*, 2008).



**Fig. 4.13 Hidrólisis del PLA y pérdida de peso molecular (Gaurav *et al.*, 2006)**

La asimilación es el único evento en el que existe una verdadera integración de átomos de fragmentos de materiales poliméricos dentro de las células microbianas. Esta integración lleva a los microorganismos las fuentes necesarias

de energía, electrones y elementos (por ejemplo: carbón, nitrógeno, oxígeno, etc.) para la formación de la estructura celular. La asimilación permite a los microorganismos crecer y reproducirse mientras consumen los nutrientes del sustrato (en este caso el material polimérico en estudio) del ambiente. Los monómeros del entorno de las células microbianas deben pasar a través de la membrana celular para ser asimilados. Algunos monómeros (en nuestro estudio los ácidos carboxílicos), son fácilmente llevados al interior de las células gracias a membranas específicas de transporte. Otras moléculas (como los grupos vinilo que son subproducto de la fotodegradación), a las cuales las membranas son impermeables no son asimiladas, pero ellas pueden bajo reacciones de biotransformación dar productos que pueden ser o no asimilados. La asimilación es estimada por la producción de metabolitos (métodos respirométricos) y en nuestro caso la prueba de que el polímero es consumido es la liberación de dióxido de carbono. En la figura 4.4 podemos observar que la liberación de CO<sub>2</sub> a partir de los 60 días del material sometido a intemperismo es mayor que el de las muestras no tratadas previamente y esto lo podemos asociar con el bajo peso molecular que el material intemperizado muestra a partir de los 60 días (fig. 4.7) quedando los oligómeros y monómeros quedando disponibles para que los microorganismos asimilen estos pequeños productos de degradación que ocurren mientras la hidrólisis tiene lugar, convirtiéndolos en dióxido de carbono, agua y humus. Esta parte del proceso sigue una cinética de 1° orden acorde a lo reportado por Zhang *et al.*, (2008). En general, las altas temperaturas (50° - 60°C) y la humedad causarán que el PLA se degrade rápidamente (Kai-Lai *et al.*, 1999). No podemos omitir que la presencia de los whiskers (microfibrillas de celulosa) facilita la degradación de las moléculas del polímero por los microorganismos causando una significativa pérdida de peso.

Por otro lado la hidrólisis del PLA ocurre a mayor velocidad en las regiones amorfas, por lo que la cristalinidad total (Cuadro 4.3) de las muestras se incrementa ya que la degradación de las cadenas poliméricas tiene lugar preferencialmente en las áreas amorfas (Gaurav *et al.*, 2006; Gopferich, 1997). La

estructura cristalina es formada durante el proceso de degradación, un hecho que reportan González *et al.*, (1999) y Li, (1999) para el mismo material en degradación hidrolítica y en condiciones ácidas o neutras. La matriz de PLA del material compuesto (PLA-CW) es un polímero semicristalino con un contenido de 1.4% de D estéreo-isómero. Varias estructuras cristalinas han sido propuestas para el PLA, las formas  $\alpha$  y  $\beta$  de la estructura del monocristal (Furuhashi *et al.*, 2007), así mismo han sido reportadas formas estéreo-complejas entre las cadenas enantioméricas, especialmente en mezclas de poli (L-ácido láctico) y poli (D-ácido láctico) (Tsuji *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2008). Los resultados del XRD (Tabla 4.3) sugieren que la estructura del cristal estable fue formada después de los 60 días de degradación y permanece constante bajo las condiciones de la biodegradación. Solo un pico amplio fue obtenido para la muestras de material compuesto PLA-CW sin intemperismo previo a 60 días de biodegradación, debido a su baja o nula cristalinidad (Fig. 4.8). El pico principal  $2\theta = 16.8^\circ$  (fig. 4.8 y 4.9) en las difractogramas indica una reflexión de la forma  $\alpha$  de la estructura del monocristal, similar a la observada por González *et al.*, (1999), después de la degradación debida al bajo peso molecular del PLA.

El incremento en la cristalinidad de las muestras (PLA-CW) sometidas y no sometidas a intemperismo previo, fue observado después de 120 días de biodegradación en suelo (Cuadro 4.3), y esto se atribuyó a la degradación selectiva de la parte amorfa de la película acoplada a la migración y asimilación de los productos de bajo peso molecular. Durante la incubación la fase cristalina aumenta. El borde interfacial amorfo entre los cristalitos en esferulitas es atacado primeramente y los pequeños cristalitos son liberados. Como la degradación de los pequeños cristales es considerada más rápida que la de los grandes, el promedio del tamaño de los cristales restantes se hace cada vez más grande, dando como resultado el aumento en el promedio del tamaño del cristal (Kawai *et al.*, 2011). Por otra parte Valadez *et al.*, (1999), comentan que las partículas de refuerzo del material compuesto, en este caso los whiskers (microfibrillas) de celulosa, pueden actuar como sitios de nucleación para la cristalización, afectando

el tamaño de cristales. Rudnik y Briassoulis (2010) observaron que la velocidad de biodegradación en suelo se incrementó a temperaturas por arriba de la  $T_g$ , por lo que el incremento en la temperatura acelera la velocidad de biodegradación del PLA. En general, la literatura reporta que durante la biodegradación en suelo o composta, la temperatura de transición vítrea para el PLA disminuye (Longieras *et al.*, 2007; Agarwal *et al.*, 1998). Este hecho se explica con la adsorción de agua por el PLA, que da como resultado la hidrólisis de los enlaces éster, rompiendo largas cadenas macromoleculares. La  $T_g$  disminuye, ya que el promedio de los pesos moleculares del polímero disminuye (Longieras *et al.*, 2007). Esta tendencia de  $T_g$  hacia valores más bajos de temperaturas se puede relacionar con un incremento en el índice de cristalinidad, que hemos detectado durante este período experimental. Estos resultados también concuerdan con los reportados por Gattin *et al.*, (2002) para material biodegradado en composta. El ligero descenso de la temperatura de cristalización de 60 a 120 días de exposición del material compuesto sometido a intemperismo previo (cuadro 4.4), es observado de manera similar por González *et al.*, (1999), en su estudio de cambios estructurales de microesferas de PLA a lo largo de la degradación hidrolítica, debido a la disminución en el tamaño de las cadenas poliméricas.

El estudio de FTIR indica claramente la degradación del material compuesto por el incremento de la intensidad de banda correspondiente a las vibraciones de deformación C-H de los grupos  $\text{CH}_3$  presentes en segmentos de poliláctico ( $1,360, 1,380 \text{ cm}^{-1}$ ). Las intensidades de las bandas de  $-\text{C}=\text{O}$  del material muestran incrementos después de la biodegradación. Los cambios en la banda de  $-\text{C}=\text{O}$  son asociados con el incremento en el número de carboxilos en los grupos terminales en la cadena del polímero, que ocurre durante la degradación hidrolítica, así como en el ciclo de ataque microbial. Comportamientos similares fueron reportados por Sambha'a *et al.*, (2010); Chlopek *et al.*, (2009).

## **ASEVERACIONES**

El presente estudio muestra que el porcentaje de mineralización para las muestras del material biodegradado (PLA-CW) no intemperizadas previamente fue de 15.5% aproximadamente, en tanto que las del material compuesto PLA-CW con intemperismo previo fue de 22% y el almidón (control positivo) fue de 31%. El PLA es un poliéster alifático que puede ser degradado rápidamente a temperaturas localizadas entre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el punto de fusión ( $T_m$ ). Esta degradación es mejorada por la presencia de humedad (Sambha'a *et al.*, 2010), y en general el incremento en la cantidad de D- láctico incrementa la cinética de degradación del material debido a la cantidad de polímero amorfo presente (Coimbra *et al.*, 2006). En nuestro estudio el polímero sólo tiene 1.4% de D-láctico por lo que es otro factor a considerar para que la degradación ocurre en forma lenta.

## **CONCLUSIONES**

El bajo grado de biodegradación observada en el presente estudio a 190 días, con respecto a lo establecido a la norma ASTM, puede ser atribuido a la baja temperatura usada para el proceso de biodegradación, además de la composición del material de estudio PLA(L-láctico) y (D-Láctico) y microfibrillas de celulosa (plátano).

En la rapidez de biodegradación se observaron diferencias significativas después de los 50 días, mostrándose un mayor incremento en el material compuesto sometido a intemperismo previo.

El tratamiento inicial con intemperismo fue muy importante para estimular la biodegradación las películas del material compuesto (PLA-CW). Los porcentajes finales de biodegradación calculados en función del  $CO_2$  liberado fueron superiores en las muestras sometidas a intemperismo que para las muestras sin intemperismo previo.

## Abstract

Due of the potential use of cellulose whiskers (CW) as reinforcement in the design, processing and production of nanobiocomposites, the aim of this study was to obtain whiskers from agro-industrial waste banana (*Musa acuminata* subgroup Cavendish). The methodology for obtaining cellulose includes conventional chemical methods such as acid hydrolysis, chlorination, alkaline extraction and bleaching. Double acid hydrolysis (4N HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 64%) and sonification process were applied for their extraction. The final product was characterized by infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), Thermal analysis (DTG), polariscope and Atomic Force Microscopy (AFM). The patterns of X-ray diffraction indicate a high crystallinity, due to efficient dissolution of the amorphous regions (lignin and hemicellulose) by the acid treatments. These results were confirmed by the FTIR spectra. The AFM micrographs allowed to evaluate the characteristic dimensions of the CW, length of 200 nm up to 1.3 μm and diameter between and 70 nm and, showing a high aspect ratio ( $l/d$ ) to act as reinforcement in composite materials, making evident the potential of banana agro-waste as source for the production of cellulose whiskers (CW).

**Keywords:** Whiskers, cellulose, acid hydrolysis, agro-industrial waste, *Musa acuminata* subgrupo Cavendish.

# WHISKERS DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES DE BANANO: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN

## RESUMEN

Debido al potencial que presentan las microfibrillas (*whiskers*) de celulosa (CW) como refuerzo en el diseño, procesamiento y producción de nanobiocompuestos, el objetivo de este estudio fue la obtención de *whiskers* a partir de residuos agroindustriales de plátano (*Musa acuminata* subgrupo Cavendish). La metodología para la obtención de la celulosa incluyó procedimientos químicos, tales como hidrólisis ácida, cloración, extracción alcalina y blanqueamiento. Una doble hidrólisis ácida controlada, (4N HCl y 64% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4%) y un proceso de sonicación fueron utilizados para su extracción. El producto final fue caracterizado por Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Difracción de Rayos-X (XRD), Análisis Termogravimétrico (DTG), Polariscopio y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los patrones de difracción de Rayos-X indican una alta cristalinidad, debida a la manera eficiente de disolución de las regiones amorfas (lignina y hemicelulosa) por los tratamientos ácidos. Estos resultados fueron confirmados con los espectros de FTIR. Las micrografías de AFM permitieron evaluar las dimensiones características de los CW, longitud de 200 nm a 1.3 μm y diámetro entre 7 - 70 nm, mostrando una alta relación de aspecto (*l/d*) para actuar como refuerzo en materiales compuestos, evidenciando el potencial de los desechos agroindustriales del banano como una fuente para la obtención de *whiskers* de celulosa.

Palabras clave: *Whiskers*, celulosa, hidrólisis ácida, residuos agroindustriales, *Musa acuminata* subgrupo Cavendish.

Categoría: Polímeros.

**WHISKERS DE CELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS  
AGROINDUSTRIALES DE BANANO: OBTENCIÓN Y  
CARACTERIZACIÓN**

Gloria Ivette Bolio López<sup>1</sup>, Alex Valadez González.<sup>1</sup>, Lucien Veleva<sup>2</sup> y Andreana Andreeva<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Unidad de Materiales del CICY, Calle. 43 No. 130. Chuburná de Hidalgo, 97200 Mérida, Yuc,  
[ivettebl@cicy.mx](mailto:ivettebl@cicy.mx), [avaladez@cicy.mx](mailto:avaladez@cicy.mx)

<sup>2</sup>CINVESTAV-Mérida, Física Aplicada, Carr. Art. a Progreso, Km.6, Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán,  
[veleva@mda.cinvestav.mx](mailto:veleva@mda.cinvestav.mx)

<sup>3</sup>Sofia University, Faculty of Physics, Department of Physics of Semiconductors, 5 James Boucher Blvd., Sofia  
1164, Bulgaria.

ARTÍCULO ENVIADO A LA:

*Revista Mexicana de Ingeniería Química*

---

*Publicación de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química, A. C. Depo. de Ingeniería de Procesos e Hidráulica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Av. San Rafael Arízco No. 186, Col. Vicentina, 09340 México, D. F. Tel. 5844648 al 51. FAX 58 044900. E-mail: [amidiq@xanum.uam.mx](mailto:amidiq@xanum.uam.mx)*

---

Enviado para su evaluación: 31 de marzo del 2011. Registrado como Manuscrito  
No. RMIQ-310311-2

Notificación de aceptado: Aceptado para su publicación el 20 de mayo del 2011  
Vol. 10 no. 2 de la RMIQ.

- Scott, G. (1997) Abiotic control of polymer degradation. *Trends Polym Sci.* 5: 361-368.
- Takahashi, K., D. Sawai, T. Yokoyama, T. Kanamoto, S.H. Hyon. (2004) *Polymer.* 45:4969-4976.
- Tsuji, H., H. Takai, S. K. Saha. (2006) *Polymer.* 47: 3826-3837.
- Tsuji, H. (2002) Polylactides. In Doi Y, Steinbuchel A. (eds) *Biopolymers. Polyesters* III. Applications and commercial products, vol.4, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 129.
- Tudorachi, N., C. N. Cascaval, M. Rusu, M. Pruteanu. (2000) Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials. *Polym. Test.* 19: 785-799.
- Valadez, A., J.M. Cervantes.Uc, L. Veleva. (1999) Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. *Polymer Degradation and Stability.* 63: 253-260.
- Zhang, X., M. Espiritu, A. Bilyk, L. Kurniawan. (2008) Morphological behaviour of poly(lactic acid) during hydrolytic degradation. *Polymer Degradation and Stability.* 93: 1964-1970.
- Zhang, X., U. P. Wyss, D. Pichora, M. F. A. Gossen. (1994) *J. Bioact Compat Poly.* 9: 80-100.

- Modelli, A., B. Calcagno, M. Scandola. (1999) Kinetics of Aerobic Polymer Degradation in Soil by Means of the ASTM D 5988-96 Standard Method. *Journal of Environmental Polymer degradation*. 7(2): 109 -116.
- Molina, J. A. E., C. E. Clap, W. E. Larson. (1980) Potentially mineralizable nitrogen in soil: the simple exponential model does not apply to first 12 weeks of incubation. *Soil Science Society of America*. 44: 442-443.
- Murwira, H. K., H. Kirchmann, M. J. Swift. (1990) The effect of moisture on the decomposition rate of cattle manure. *Plant and Soil*. 122: 197-199.
- Okihara, T. M. Tsuji, A. Kawaguchi, K. Katayama. (1991) *Journal of Macromolecular Science- Physics*. 30: 119-140.
- Pagga, U. (1999) *Appl Microbiol Biotechnol*. 51: 125.
- Pandey, J.K., M. Mishra, A.K. Mohanty, L.T. Drzal, R.P. Singh. (2005). *J. Nanosci Nanotechnol*. 5: 497.
- Pandey, J.K., C. S. Lee, S-H. Han. (2010) Preparation And Properties of Bio-Nanofeinforced Composites from Biodegradable Polymer Matrix and cellulose Whiskers. *Journal of Applied Polymer Science*. 115: 2493-2501.
- Pratheep, A., J. K. Pandey, B. Kumar, R. P. Singh. (2006) Photo-/Bio-degradability of Agro Waste and Ethylene-Propylene Copolymers composites Under Abiotic and Biotic Environments. *J. Polymer Environ*. 14: 203-212.
- Ristié I. S., L. Tanasié, L.B. Nikolié, S.M. Cakié, O.Z. Ilié, R. Z. Rdicevié, J. K. Budinski-Simedié. (2011). The Properties of Poly (L-Lactide) Prepared by different synthesis Procedure. *J. Polym. Environ*. Springer Science+Business Mdia, LLC, 2011.
- Rudnik, E., D. Briassoulis. (2010) Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Base don Renewable Resources. *J. Polym. Environ*. Springer Science+ Business Media, LLC.
- Sambha'a, E. L., A. Lallam, A. Jada. (2010) Effect of Hydrothermal Polylactic Acid Degradation on Polymer Molecular Weight and Surface Properties. *J. Polym environ*. 18: 532-538.
- Sawai, D., K. Takahashi, A. Sasashige, T. Kanamoto, S.H. Hyon. (2003) *Macromolecules*. 36: 3601-3605.

- Gattin, R., A. Copinet, C. Bertrand, Y. Couturier. (2002) Biodegradation study of a starch and poly(lactic acid) coextruded material in liquid, composting and inert mineral media. *Int Biodeterior Biodegrad.* 50: 25-31.
- Gaurav, K., R. Auras, S. P. Singh., (2006) Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions. *J. Polym Environ.* 14: 317-334.
- González, M. F., R. A. Ruseckaite, T. R. Cuadrado. (1999) *Journal of Applied Polymer Science.* 71: 1223-1230.
- Gopferich, A. (1997) Mechanism of Polymer Degradation and Elimination. In: Domb A.J. Kost A., Wiseman D. M. (eds) *Handbook of biodegradable polymers*, Vol. 1 Hardwood Acad. Pp. 451-471.
- Hamid, S. H. (2000) *Handbook of Polymer Degradation*, second ed. Marcel Dekker Inc. New York, USA.
- Ikada, Y., K. Jamshidi, H. Tsuji, S.H. Hyon. (1987) *Macromolecules.* 20: 906-908.
- Iovino, R. R. Zullo, M. A. Rao, L. Cassar, L. Gianfreda. (2007) Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability.* 93: 147-157.
- Jones, A. C. (1984) Estimation of an active fraction of soil nitrogen. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 15: 23-32.
- Kai-Lai, G. H., A. L. Pometto III, P. N. Hinz. (1999) *J Environ Poly Degra.* 7:93.
- Komilis, D. P. (2006) A kinetic analysis of solid waste composting at optimal condition. *Waste Management.* 26: 82-91.
- Kumar, R., M.K. Yakubu, R.D. Anandjiwala. (2010). Biodegradation on flax fiber reinforced poly lactic acid. *eXPRESS Polymer Letters.* 4(7): 423-430.
- Li, S. (1999) *Journal of Biomedical Materials Research.* 48: 342-353.
- Longieras, A., J. B. Tanchete, D. Erre, Ch. Braud, A. Copinet. (2007) Compostability of poly(lactide): degradation in an inert solid médium. *J. Polym. Environ.* 15: 200-206.

## REFERENCIAS

- Agarwal, M., K. W. Koelling, J. J. Chalmers. (1998) Characterization of the degradation of polylactic acid polymer en a solid environment. *Biotechnol Prog.* 14: 517-526.
- ASTM D6002-96 Standard Guide for Assessing the compostability of environmentally degradable plastics.
- ASTM D5988-96 Standard Test Method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting.
- Auras, R., B. Harte, S. Selke. (2004) *Macromol Biosci.* 4:835.
- Bergsma, E., F. R. Rozema, R. R. M. Bos, W. C. De Bruijn. (1993) *J. Oral. Maxillofac. Surg.* 51: 666-670.
- Bonde, T. A., T. Rosswall (1987) Seasonal variation of potentially mineralizable nitrogen in four crooping systems. *Soil Science Society of America.* 51: 1508-1514.
- Chlopek, J., A. Morawska-Chochol, C. Paluzkiewicz, J. Jaworska, J. Kasperczyk, P. Dobrzanski. (2009) FTIR and NMR study of poly(lactide-co-glycolide) and hydroxyapatite implant degradation under *in vivo* conditions. *Polymer Degradation and Stabylity.* 94: 1479-1485.
- Coimbra, M. E. R., C. N. Elias, P. G. Coelho. (2008) In vitro degradation of poly-L-D-lactic acid (PLDLA) pellets and poder used as synthetic alloplasts for bone grafting. *J. Mater Sci: Mater Med.* 19: 3227-3234.
- Daniels, A. U., M. K. Chang, K. P. Andriano. (1990) *J. Appl. Biomater.* 1: 57-78.
- Ferreira, B. C. A. C. Zavaglia, E. A. R. Duck. (2003) *Revista Brasileira de Engenharia Biomédica* 19: 21-27.
- Furuhashi, Y., Y. Kimura, H. Yamane. (2007) *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 45: 218-228.
- Garlotta, D. (2001) *J Poly Environ.* 9:63

El enfoque de este estudio ha permitido investigar la sensibilidad del material compuesto a la biodegradación aeróbica. Todos los resultados reportados aquí indican que los materiales tienen un corto tiempo de vida media en ambientes bióticos como el suelo y por lo tanto después de su uso son adecuados para su eliminación en suelo.