# Biodegradabilidad/Compostabilidad de compuestos poliméricos bajo diferentes condiciones ambientales

**Tema Estratégico**: Reciclado de distintas corrientes de residuos. **Nuevos procesos, productos** y aplicaciones para reutilización, reciclaje, **compostaje**, co-procesamiento y reúso. Metodologías y aplicaciones para valorización energética de RSU, con especial énfasis en RAEE y **plásticos**.

Actualmente se generan a nivel mundial 34 millones de toneladas de residuos plásticos por año, de los cuales aproximadamente el 93 % son descartados en rellenos sanitarios y cursos de agua generando un serio problema ambiental [1]. Con vistas a la mitigación de este problema, existe una clara tendencia hacia prácticas relacionadas con el reciclaje de este tipo de residuos. Pero debe considerarse que el proceso de reciclaje puede realizarse solo un número limitado de veces sobre el mismo sustrato, y es aplicable sólo en determinados casos. Esto condujo a un crecimiento exponencial de los plásticos y compuestos denominados biodegradables y/o compostables. Estas denominaciones se aplican en base al resultado de ensayos protocolizados, de duración fija, que en algunos casos no contemplan las características morfológicas del material ni el efecto de componentes minoritarios. Sin embargo estas variables pueden afectar notablemente la biodegradabilidad y/o compostabilidad de dicho material. La presencia de nanocargas o microcargas como componentes minoritarios son particularmente importantes, pues cambian notablemente las propiedades físico-químicas del material final (por ejemplo su cristalinidad e hidroboficidad), y si en particular presentan propiedades bactericidas o bacteriostáticas puede retrasar notablemente la biodegradabilidad. Los protocolos convencionales proponen evaluar sólo los componentes en porcentaje mayores al 1% en peso, pero en el caso de las nanocargas el porcentaje muchas veces es inferior. Las condiciones de procesamiento también influyen notablemente sobre estas características, y esto no es tenido en cuenta en ciertos protocolos que ponen énfasis en la materia prima.

Por otra parte, acelerar la biodegradabilidad o compostabilidad de un dado polímero biodegradable es económicamente relevante dado que disminuiría el tiempo de residencia en las plantas de tratamiento. Por ejemplo, si bien el PLA así como los productos fabricados a partir del mismo (como por ejemplo cubiertos, recipientes o bolsas) son considerados compostables, pueden tardar hasta 6 meses en ser biodegradados en plantas de compostaje industrial, mientras que el resto de los desechos compostables (como por ejemplo restos de alimentos o desechos agrícolas) se compostan mucho más rápidamente. Debido al costo asociado a prolongar los procesos de compostaje, muchas veces el compost se retira antes de lograr la degradación completa de estos materiales. Esto lleva a que se acumulen plásticos parcialmente degradados en el compost lo cual genera un costo extra en la separación de los mismos, o bien no son aceptados en plantas de compostaje y son enviados a rellenos sanitarios [2, 3].

En algunos ámbitos (civiles, privados e incluso en el Estado), existe cierta confusión sobre los términos biodegradabilidad y compostabilidad. Hay un gran esfuerzo en conocer si un material es compostable (proceso aerobico), sin embargo en nuestro país la mayoría de los residuos se depositan en rellenos sanitarios, donde los procesos son principalmente anaeróbicos, con la relevancia científico tecnológica que tiene el hecho de que son muy pocos los estudios en la literatura que evalúan los procesos de degradación de plásticos biodegradables en rellenos sanitarios (Emadian, Onay, Demirel, 2017). No hay que dejar de considerar, que un alto porcentaje de los residuos plásticos tienen como destino una disposición no ordenada ni programada, terminando dispersos en diferentes ambientes como ríos, mares, campo, caminos, etc., impactando negativamente sobre la fauna, el paisaje y la población del entorno. Existe muy poca información sobre la influencia del ambiente en el proceso de degradación (presencia de oxígeno, ambientes salados, flora microbiana, acidez, etc.). Por todo lo expuesto, en nuestro país es crítico evaluar la biodegradabilidad de materiales poliméricos en diferentes ambientes y mejorar los procesos de biodegradabilidad y compostabilidad en condiciones controladas.

En síntesis, el plan propuesto busca resolver las incertezas científico tecnológicas expuestas previamente, generando conocimiento en un tema estratégico enfocado en la resolución de un problema ambiental de gran relevancia actual como es la disposición final de residuos sólidos y en particular de plásticos. La relevancia industrial del plan lo demuestra la carta de la empresa ISOLANT S.A. que expresa su interés en la tematica (adjuntada a la presentación).

## **Objetivos**

El objetivo general del proyecto es estudiar como las condiciones de proceso mediante las cuales se obtiene un dado compuesto polimérico, así como la forma final del mismo o la inclusión de nano o micro cargas influyen en la biodegradabilidad en diferentes ambientes y en su compostabilidad. También el plan en una etapa más ambiciosa pretende generar conocimiento sobre como modificar un compost y/o ciertos parámetros del proceso de compostaje para acelerar la biodegradación. Finalmente, la realización de este plan generará capacidades para el asesoramiento y certificación de la biodegradabilidad y compostabilidad de diferentes plásticos.

### Objetivos específicos

- 1) Influencia de las condiciones del proceso empleado en la producción de un dado compuesto polimérico, en la biodegradabilidad en diferentes condiciones ambientales y/o en la compostabilidad del mismo.
- 1.1) Extrusión reactiva generando entrecruzamientos entre los componentes.
- 1.2) Efecto de la morfología final del producto: "pellets" (extrusión mas peletización), láminas delgadas (extrusión más soplado), mallas delgadas con alta porosidad (electroestirado).
- 2) Influencia de las propiedades físico-químicas y proporción del relleno (nano y micro cargas -"fillers"-) en la biodegradabilidad y compostabilidad de un dado material compuesto.
- 3) Estudio de las posibles modificaciones del compost y/o del proceso de compostaje para acelerar el tratamiento.

#### **Antecedentes**

La biodegradabilidad de un material se define como la capacidad que presenta para ser mineralizado bioquímicamente por parte de microorganismos [4]. La biodegradación de polímeros orgánicos genera  $CO_2$  y agua en condiciones aeróbicas, y mayoritariamente  $CH_4$  y  $CO_2$  en condiciones anaeróbicas. Las características químicas del polímero determinan que microorganismos o consorcios microbianos son capaces de degradarlos, ya que los mismos deben poseer enzimas y rutas metabólicas específicas [5]. La velocidad y capacidad de biodegradación de un material polimérico dependen de las características intrínsecas del material y de las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de biodegradación [6].

Existen ensayos estandarizados que reflejan distintas condiciones de disposición final del material. Los ensayos más comúnmente utilizados para evaluar la biodegradación de materiales poliméricos son: los ensayos de enterramiento en suelo, mediante compostaje, utilizando cepas puras en medio líquido o utilizando lodos activados [4]. Sin embargo, no todos los plásticos biodegradables son degradados en diferentes ambientes. Por ejemplo, en la literatura se ha estudiado extensamente la biodegradación de bioplásticos en condiciones de compost o suelo, pero se encuentra poco estudiada la biodegradación en ambientes marinos, cuerpos de agua o rellenos sanitarios [6]. El aumento de la actividad microbiana en cuerpos de agua podría agotar el oxígeno disuelto, generando un ambiente anóxico que afectaría la biodiversidad del ecosistema. Por otra parte, si bien este tipo de plásticos podrían ser tratados en compostaje aeróbico, el enterramiento en condiciones anaeróbicas podría llegar a generar biogás, valorizando energéticamente este tipo de residuos [7, 8].

El peso molecular, temperatura de transición vítrea, cristalinidad, grupos funcionales presentes, solubilidad, capacidad de adsorción de agua, cantidad y composición de plastificantes y/o aditivos son algunos de los principales factores que influyen sobre la biodegradabilidad de materiales plásticos [9].

Los polímeros con un carácter fuertemente hidrofílico se biodegradan rápidamente [10]. Sin embargo, la velocidad de biodegradación depende fuertemente de la cantidad y reactividad de los grupos funcionales presentes [11]. Por ejemplo, el entrecruzamiento mediante esterificación de almidón con ácidos polipróticos orgánicos (por ejemplo, ácido cítrico) aumenta la cristalinidad y disminuye la cantidad de grupos OH disponibles, lo que ralentiza la velocidad de biodegradación del material en compostaje [12]. Se observaron resultados similares utilizando di-aldehídos como agentes reticulantes en films de gelatina expuestos a aguas de lago y río [13], films de gelatina/almidón en suelo [14] y films de metil-

celulosa en compostaje [15]. El proceso por el cual se lleva al entrecruzamiento también puede afectar la biodegradación del material. Por ejemplo, Żenkiewicz y col [16] observaron que el entrecruzamiento químico en films de PLA retrasa la biodegradación del material en compostaje, sin embargo, el entrecruzamiento utilizando radiación aceleró el proceso como consecuencia de la fragmentación de las cadenas del polímeros facilitando su hidrólisis.

Un proceso que permite el entrecruzamiento químico de polímeros y que es fácilmente escalable es la extrusión reactiva. En este proceso, las reacciones químicas ocurren simultáneamente al fundido del polímero. La extrusora funciona como un reactor de flujo continuo en condiciones de viscosidad elevada, disminuyendo o evitando el uso de solventes. Además, permite el agregado o remoción simultánea de reactivos y/o subproductos en distintos puntos de la extrusora [17]. Mediante esta técnica se ha logrado entrecruzar almidón utilizando ácido cítrico como reticulante o compatibilizante en mezclas de almidón con otros polímeros biodegradables [18].

Otro factor que afecta la velocidad de biodegradación es el tamaño y forma del material. La biodegradación es generalmente un proceso de erosión superficial, por lo tanto, si el material se encuentra molido en forma de polvo se degrada más fácilmente que si se encuentra en forma de film [19, 20]. La norma europea EN 13432:2000 propone que se evalúe cada componente del material que se encuentre en una proporción superior al 1 % en peso y que también se evalúe el producto final empleando una muestra con el mayor espesor o la mayor relación masa/superficie, mientras que la norma norteamericana ASTM D5338-03, al igual que las normas ISO 14855-1:2005 e IRAM 29422-1, solicitan los estudios en los componentes y permiten varias geometrías del material procesado, no necesariamente aquella en la cual se lo comercializa. Todas las normas, incluso la europea que es la más exigente, fallan en no tener en cuenta la morfología final, la cual puede cambiar los tiempos de degradación y compostabilidad. Esto fue demostrado en estudios comparando polvo con films de PLA, poli (butilenosuccinato) (PBS), policaprolactona (PCL) y poli (butilenosuccinato-co-adipato) (PBSA) en compostaje [21]. Los autores concluveron que la forma del material afecta la velocidad de degradación de manera distinta dependiendo del polímero. Para polímeros de degradación rápida, como el PCL y PBSA. la biodegradación en el caso de los films se retarda en los primeros estadios del proceso, mientras que en polímeros de degradación lenta, como el PLA y el PBS, la degradación se ve afectada durante todo el proceso. Castro-Aguirre y col. [22] demostraron que en el caso de PLA, el aumento de espesor de los films también retarda la biodegradación del material en compostaje.

Recientemente hemos comparado la biodegradabilidad de mallados nanométricos obtenidos por electroestirado y de films continuos de alcohol polivinílico (PVA) entrecruzados con ácido cítrico en medio líquido en presencia de *Escherichia coli*. Demostramos que los mallados nanométricos son un 60% menos biodegradables que los films contínuos, debido a una menor adhesión de las bacterias al material nanoestructurado (**PVA electrospun mat containing viable bacteria.** *Clara Duca, Lucas Guz, Maria Laura Ponce, Silvia Goyanes, Roberto Candal.* Enviado para su evaluación en *Colloids and Sufaces B: Biointerfaces.* Marzo 2017).

La adición de cargas es otro de los factores que afecta la velocidad de biodegradación, independientemente de la biodegradabilidad de las mismas. Por ejemplo, el agregado de nanofibras de celulosa a polímeros de almidón retrasó en 10 días la biodegradación por parte de hongos (T. versicolor) [23]. A su vez, la acetilación de las nanofibras de celulosa retrasó en más de 20 días la biodegradación del compuesto. Los autores atribuyen la disminución en la velocidad de biodegradación del material al incremento en la cristalinidad debido a la adición de las nanofibras. La adición de otros tipos de fibras biodegradables, como por ejemplo fibras de palmera o linaza, también disminuyen la velocidad de biodegradación de films de almidón en compostaje [24]. Sin embargo, en polímeros como PLA se ha demostrado que el agregado de algún tipo de nanocargas acelera la velocidad de biodegradación en compost. Por ejemplo, el agregado de silicatos laminares (arcillas) modificados con compuestos orgánicos a matrices de PLA acelera la velocidad de biodegradación, indicando un efecto catalítico de este tipo de cargas [25, 26]. No existe un consenso en la literatura en cuanto a si el agregado de nanocargas acelera o retarda la velocidad de biodegradación de compuestos poliméricos. La naturaleza de las nanocargas, su grado de dispersión en la matriz, los mecanismos de degradación del material matriz o las condiciones de los ensayos de biodegradación son algunos de los factores que afectan la biodegradabilidad de materiales compuestos, por lo que cada compuesto debe ser estudiado individualmente [27].

Recientemente hemos demostrado que la presencia de 1 % en peso de nanobarras de óxido de cinc (ZnO) en almidón disminuye la velocidad de biodegradación en medio liquido en presencia de *E. coli*.

Más aún, demostramos que para el mismo tipo de carga, geometría y relación de aspecto, el tamaño influye fuertemente en la degradabilidad. Las nanobarras de ZnO más cortas y más angostas reducen la biodegradabilidad en un 12 % más que las barras más largas y anchas. En ensayos de compostaje se observó un efecto similar. Las barras largas y anchas retrasaron la biodegradación del compuesto 7 días respecto a la matriz, mientras que las barras cortas y angostas la retrasaron en 12 días [28].

Los parámetros del suelo, compost o lodo activado son importantes a la hora de evaluar la biodegradabilidad. Es sabido que cada suelo y/o compost posee sus propias características fisicoquímicas y comunidad microbiana [29, 30], las cuales podrían ser optimizadas para acelerar la biodegradación de materiales poliméricos. Varios estudios han identificado especies microbianas en compost, suelos y aquas responsables de la biodegradación de biopolímeros [6], sin embargo, estas especies no necesariamente se encuentran presentes en todos los suelos o compost. A su vez, en el compostaje industrial los microorganismos predominantes son mesófilos y termófilos, dependiendo del estadio del compostaje. En condiciones de laboratorio, la temperatura juega un papel fundamental ya que solo podrán desarrollarse aquellos microorganismos que sean capaces de tolerar la temperatura establecida, mientras que aquellos que crezcan a mayor o menor temperatura se encontrarán inhibidos [31, 32]. Una posibilidad para acelerar el proceso de compostaje es el agregado de bacterias u hongos que contengan vías enzimaticas específicas para la degradación de polímeros. Por ejemplo, la inoculación con una cepa aislada de Bordetella petrii aceleró la biodegradación de films de PLA en compostaje [33]. Existen pocos ejemplos en la literatura de una mejora en el compostaje de materiales poliméricos con la inoculación de especies microbianas específicas, pero se ha demostrado en el compostaje de celulosa inoculado con especies de Actinobacterias [34], de residuos vegetales inoculados con cepas de Bacillus subtilis y Chaetomium thermophilum [35] y de residuos sólidos urbanos inoculando con consorcios de hongos [36].

Otra alternativa posible es el agregado de suplementos que mejoren las propiedades fisicoquímicas del compost (pH, relación C/N, conductividad, nitrógeno y fósforo disuelto, entre otras), incrementando la velocidad del proceso compostaje [37]. Por ejemplo, el agregado de una enmienda alcalina aceleró la velocidad de compostaje de polímeros de PLA [3]. Quecholac-Piña y col. [38] adicionaron levadura y azúcar negra como enmienda orgánica en el compostaje de un polímero biodegradable basado en PLA y ECOFLEX y observaron un aumento en la biodegradabilidad del material en el proceso suplementado. Castro-Aguirre y col. [22] suplementaron el compostaje de PLA con vermiculita para mejorar la aereación en el proceso y observaron un aumento en la velocidad del proceso. En síntesis, el agregado de enmiendas, tanto orgánicas como inorgánicas, en los procesos de compostaje mejoran las propiedades del compost y podrían acelerar el proceso de biodegradación de materiales compostables, disminuyendo los tiempos y en última instancia los costos de este tipo de procesos.

#### Metodología

El primer año se desarrollarán los protocolos necesarios para determinar la biodegradabilidad de materiales poliméricos en diferentes ambientes y se investigará el efecto de las variables del proceso de extrusión reactiva en la biodegradabilidad. En el segundo año se investigará el efecto de la forma del material, el agregado de cargas con efecto bactericida y se comenzará a evaluar el efecto de los parámetros del proceso y el agregado de diferentes enmiendas en la velocidad de compostaje.

Para determinar biodegradabilidad en los diferentes ambientes se emplearán técnicas respirometricas empleando un respirometro (Micro-Oxymax, Columbus Instruments). El respirómetro Micro-Oxymax (único en su tipo en el país) cuenta con detectores de CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S, por lo que puede utilizarse tanto en condiciones de degradación aeróbica como anaeróbica. Se ha utilizado con éxito para estudiar la biodegradación de materiales poliméricos en ambientes acuosos en presencia de *E.coli* [28, 39] Se complementará con técnicas gravimétricas para determinar la pérdida de peso del material y microscópicas para determinar el tamaño de residuo final y las diferencias superficiales debido al ataque microbiológico. Los ensayos se basarán en normas internacionales, evaluando la degradación en compostaje (ISO 14855-1:2005 y/o ASTM D5338-98), en suelo en condiciones aeróbicas (ISO 17556:2012 y/o ASTM D5988-03) y anaeróbicas (ISO 14985:2004 y/o ASTM D5511-02), en medio líquido ISO 14851:2005 y/o ASTM D5271-02) y en medio marino simulado (ASTM D6691-01). Todos los ensayos se realizarán en recipientes termostatizados y sellados. Se incorporará aire con % CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> conocido al recipiente (N<sub>2</sub> en el caso de degradación anaeróbica) y se recogerá a la salida el CO<sub>2</sub> (y/o

CH<sub>4</sub> en el caso de digestión anaeróbica) producido y se determinará el O<sub>2</sub> consumido. Los experimentos tendrán una duración máxima de 180 días. En paralelo se realizarán controles con los componentes individuales de cada material previo a la fabricación de las películas, materiales biodegradables de referencia y blancos periódicos sin muestra. Por último, se evaluará la toxicidad del medio empleado en la biodegradación (compost, suelo o medio líquido) evaluando la capacidad de crecimiento de dos especies de plantas, según lo recomendado por las normas internacionales.

- 1) Influencia de las condiciones del proceso empleado en la producción de un dado compuesto polimérico en la biodegradabilidad en diferentes condiciones ambientales y/o en la compostabilidad del mismo.
- 1.1) Extrusión reactiva generando entrecruzamientos entre los componentes

Se fabricarán muestras por extrusión reactiva utilizando una extrusora de doble tornillo co-rotante (Nanjing Kerke Extrusion equipment Co., Ltd.) de 16 mm de diámetro y una relación Longitud:Díametro de 40:1, adquirida por el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (FCEyN – UBA). Ya se han realizado los primeros materiales enteramente de almidón de mandioca mediante esta técnica (**Effect of screw speed on thermoplastic starch extrusion process**. Paula González Seligra, *Lucas Guz*, Oswaldo Ochoa Yepes, Silvia Goyanes, Lucía Famá. Enviado para su evaluación en *LWT – Food science and technology*. Febrero 2017).. Los films se obtendrán mediante la técnica de compresión con temperatura de los hilos obtenidos por extrusión.

En particular, para este objetivo se utilizará almidón nativo o almidón modificado con grupos carboximetilo (CMA) y ácido cítrico o glutaraldehído como agente reticulante. Se seleccionó este material debido a sus cortos tiempos de biodegradación y a su bajo costo. Se realizarán films de almidón, almidón entrecruzado, almidón con CMA, CMA entrecruzado y almidón con CMA entrecruzado. Se evaluará la influencia de la concentración de agente reticulante y de los parámetros del proceso (principalmente temperatura y velocidad de rotación de los tronillos) en la biodegradabilidad en diferentes ambientes de Se espera que al aumentar el grado de entrecruzamiento se extienda el tiempo necesario para biodegradar estos materiales, especialmente en condiciones anaeróbicas y en medio líquido.

1.2) Efecto de la morfología final del producto: "Pellets" (extrusión mas peletizacion), laminas delgadas (extrusión más soplado), mallas delgadas con alta porosidad (electroestirado).

Para este objetivo se utilizará PLA. Se seleccionó este material debido a que es posible de electroestirar y extrudir y posee tiempos de biodegradación intermedios. Se realizarán films de PLA por extrusión y mallados altamente porosos por electroestirado. También se utilizarán pellets y polvo comercial. Se evaluará el efecto en la biodegradabilidad de la forma final del producto y del ambiente en el cual esta expuesto. Se espera que al aumentar la superficie de contacto del material el tiempo necesario para su biodegradación disminuya. Sin embargo, en el caso de superficies nanoestructuradas, como es el caso de los mallados obtenidos por electroestirado, se espera que la biodegradabilidad disminuya debido a una pobre adhesión de las bacterias a la superficie [39].

2) Influencia de las propiedades físico-químicas y proporción del relleno (nano y micro cargas -"fillers"-) en la biodegradabilidad y compostabilidad de un dado material compuesto.

Para este objetivo se utilizará ZnO como nanocarga y/o talco como microcarga en aquellos films de almidón del objetivo 1.1 que posean la menor velocidad de biodegradación. Se evaluará el efecto de la concentración de las cargas en las propiedades fisicoquímicas del material, y su correspondiente efecto en la biodegradabilidad. Se sabe que este tipo de cargas con actividad antimicrobiana disminuyen la biodegradabilidad [28], sin embargo, se espera que al aumentar la concentración de cargas estas se aglomeren, modificando las propiedades fisicoquímicas asi como la biodegradabilidad.

3) Estudio de las posibles modificaciones del compost y/o del proceso de compostaje para acelerar el tratamiento.

Debido a la rápida velocidad de compostaje del almidón, se decidió utilizar films de PLA extruidos para este objetivo. Se investigará el efecto de distintos parámetros del compost, como por ejemplo pH, relación C/N, contenido de fósforo y/o temperatura en la velocidad de biodegradación. Se utilizarán distintas enmiendas orgánicas (hojas, levadura comercial, residuos de la industria azucarera o de producción de vino, cáscara de huevo) e inorgánicas (solución de micronutrientes inorgánicos) para

optimizar la velocidad del proceso. En un futuro se pretende aislar y seleccionar aquellos microorganismos que presenten capacidad de degradar PLA luego del proceso de compostaje y utilizarlos como inóculo para mejorar la biodegradación de este polímero en medio líquido o sucesivos procesos de compostaje.

#### **Factibilidad**

Para la realización de este plan es necesario un enfoque interdisciplinario. Soy Licenciado en Biotecnología y Doctor en Ciencia y Tecnología – Mención Química de la Universidad Nacional de San Martín. Durante mi tesina de licenciatura y en mi tesis de doctorado he aislado y trabajado con bacterias capaces de degradar compuestos orgánicos recalcitrantes en medio líquido y compostaje con el grupo de trabajo de análisis ambiental del 3ia - UNSAM - CONICET [40]. A su vez, poseo experiencia en caracterización de arcillas [41], las cuales son un constituyente principal de muchos tipos de suelos, y en procesos avanzados de oxidación. En mi postdoctorado he trabajado en el desarrollo de compuestos en base almidón estudiando el efecto de las micro y nanocargas sobre las propiedades finales, en particular su biodegradabilidad. Hemos publicado el efecto de cargas con efecto bactericida [28] y el de cargas naturales pero sin poder bactericida (Biodegradable and edible starch coatings with lentil particles to protect food and make it safer. Oswaldo Ochoa Yepes, Carolina Medina Jaramillo, Lucas Guz, Lucía Famá. Enviado para su evaluación en Industrial Crops and Products. Febrero 2017). A su vez, he contribuido en el desarrollo de materiales por extrusión y electroestirado (Effect of screw speed on thermoplastic starch extrusión process. Paula González Seligra, Lucas Guz, Oswaldo Ochoa Yepes, Silvia Goyanes, Lucía Famá. Enviado para su evaluación en LWT - Food science and technology. Febrero 2017), (PVA electrospun mat containing viable bacteria. Clara Duca, Lucas Guz, Maria Laura Ponce, Silvia Goyanes, Roberto Candal. Enviado para su evaluación en Colloids and Sufaces B: Biointerfaces. Marzo 2017) y (Antibacterial effect of d-limonene incorporated into PVA electrospun nano-fibers with or without previous encapsulation. Santiago Estévez-Areco, Lucas Guz, Roberto Candal, Silvia Goyanes. Manuscrito en preparación).

Mi formación en química del medio ambiente me permite evaluar las modificaciónes en los suelos, compost y aguas producidos durante los procesos de biodegradación, y mi formación como biotecnólogo me permite caracterizar y aislar los microorganismos responsables de dichos procesos.

Este plan de trabajo se llevará a cabo en el Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental de la Universidad Nacional de San Martín (3ia-UNSAM) con la colaboración del Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos del Instituto de Física de Buenos Aires (IFIBA-CONICET-FECyN-UBA). La obtención y caracterización de los materiales se llevarán a cabo en el Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LP&MC) del IFIBA. Los ensayos de compostabilidad, biodegradabilidad y toxicidad se llevarán a cabo en el 3iA-UNSAM.

El LP&MC cuenta con Extrusora de doble tornillo escalable, Analizador mecanico dinamico, Rheometric DMTA, Espectrofotómetro Shimadzu, TGA/DTA Shimadzu DTG60, Instron, DSC shimadzu, Turbiscan, Prensa con placa calefactora controlada. Microscopio con platina térmica. Microscopio con luz polarizada. Ultrasonido de punta y de batea (varios), agitadores magnéticos con platina térmica, controladores de temperatura, estufas de vacio varias, mezclarores con velocidad y temperatura controlada, campana metalizadora, cortadora de diamante, balanzas de precision, equipos de laboratorios varios. Acceso como servicio de la FCEyN-UBA, a microscopía FE-SEM/TEM/AFM, difracción de rayos X, FTIR, analizador de tamaño de partícula por dispersión de luz, taller mecánico con tornos y fresadoras, talleres de electrónica y de vidrio. Sala de cómputos.

El Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental de la UNSAM cuenta con agitadores termostatizados orbitales, ultracentrífuga refrigerada, espectrofotómetro UV-visible, estufas de cultivo, microscopios, cámara de flujo laminar, reactores con control de pH y temperatura, medidores de oxígeno disuelto, pH (multipotenciómetro), DQO, analizador de carbono orgánico con muestreador automático (TOC-L, Shimadzu), fermentador, bioreactores de diferente tamaños, lámparas con espectro de emisión UVA y similar al espectro solar y respirómetro contínuo con el cual se monitoreará la biodegradación de los materiales (Micro-Oxymax, Columbus Instruments).

El director propuesto dirige actualmente un proyecto PICT 2386-2014. El director y co-director propuestos codirigieron un proyecto PICT recientemente finalizado (PICT 2012-1093) y se están presentando en forma conjunta a un nuevo PICT 2016 bajo el código 2940.

#### Cronograma

Trimestre	1°	<b>2</b> °	3°	<b>4</b> °	5°	6°	<b>7</b> °	8°
Desarrollo de protocolos para evaluar la biodegradabilidad en diferentes ambientes (compostaje, sueslo aeróbicos y anaeróbicos, medio líquido y ambientes marinos)	X	X	X	X				
Desarrollo de protocolos de evaluación de la toxicidad del compost, suelo o medio líquido luego del proceso		X	X	X				
Estudio del efecto de los parámetros del proceso de extrusión reactiva en la biodegradabilidad		X	X	X				
Estudio del efecto de la forma del material en la biodegradabilidad				X	X	X		
Estudio del efecto de la adición de cargas					X	X	X	
Optimización del proceso de compostaje en función de las variables del proceso								X
Búsqueda bibliográfica	X	X	X	X	X	X	X	X
Análisis de resultados	X	X	X	X	X	X	X	X
Elaboración de informes y artículos para su publicación			X	X			X	X

# Bibliografía

- 1. Pathak, S., Sneha, C., Mathew, B.B., *Bioplastics: Its timeline based scenario & challenges*. Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, 2014. **2** (4): p. 84-90.
- 2. Meeks, D., Hottle, T., Bilec, M.M., Landis, A.E., *Compostable biopolymer use in the real world:* Stakeholder interviews to better understand the motivations and realities of use and disposal in the US. Resources, Conservation and Recycling, 2015. **105, Part A**: p. 134-142.
- 3. Hottle, T.A., Agüero, M.L., Bilec, M.M., Landis, A.E., *Alkaline Amendment for the Enhancement of Compost Degradation for Polylactic Acid Biopolymer Products*. Compost Science & Utilization, 2016. **24** (3): p. 159-173.
- 4. Singh, B., Sharma, N., *Mechanistic implications of plastic degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **93** (3): p. 561-584.
- 5. Leejarkpai, T., Suwanmanee, U., Rudeekit, Y., Mungcharoen, T., *Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions.* Waste management, 2011. **31** (6): p. 1153-1161.
- 6. Emadian, S.M., Onay, T.T., Demirel, B., *Biodegradation of bioplastics in natural environments*. Waste management, 2017. **59**: p. 526-536.
- 7. Stagner, J., *Methane generation from anaerobic digestion of biodegradable plastics–a review*. International Journal of Environmental Studies, 2016. **73** (3): p. 462-468.
- 8. Šmejkalová, P., Kužníková, V., Merna, J., Hermanová, S., *Anaerobic digestion of aliphatic polyesters*. Water Science and Technology, 2016. **73** (10): p. 2386-2393.
- 9. Shah, A.A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., *Biological degradation of plastics: A comprehensive review.* Biotechnology Advances, 2008. **26** (3): p. 246-265.
- 10. Niranjana Prabhu, T., Prashantha, K., A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. Polymer Composites, 2016.

- 11. Göpferich, A., 22. *Mechanims of polymer degradation and elimination*. Handbook of biodegradable polymers, 1998. **7**: p. 451.
- 12. Seligra, P.G., Medina Jaramillo, C., Famá, L., Goyanes, S., *Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch–glycerol with citric acid as crosslinking agent.* Carbohydrate Polymers, 2016. **138**: p. 66-74.
- 13. Patil, R.D., Dalev, P.G., Mark, J.E., Vassileva, E., Fakirov, S., *Biodegradation of chemically modified gelatin films in lake and river waters*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **76** (1): p. 29-37.
- 14. Martucci, J., Ruseckaite, R., *Tensile properties, barrier properties, and biodegradation in soil of compression—Molded gelatin- dialdehyde starch films.* Journal of Applied Polymer Science, 2009. **112** (4): p. 2166-2178.
- 15. Rimdusit, S., Jingjid, S., Damrongsakkul, S., Tiptipakorn, S., Takeichi, T., *Biodegradability and property characterizations of methyl cellulose: effect of nanocompositing and chemical crosslinking.* Carbohydrate Polymers, 2008. **72** (3): p. 444-455.
- 16. Żenkiewicz, M., Malinowski, R., Rytlewski, P., Richert, A., Sikorska, W., Krasowska, K., *Some composting and biodegradation effects of physically or chemically crosslinked poly (lactic acid)*. Polymer Testing, 2012. **31** (1): p. 83-92.
- 17. Raquez, J.M., Narayan, R., Dubois, P., *Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer- Based Compositions*. Macromolecular Materials and Engineering, 2008. **293** (6): p. 447-470.
- 18. Carvalho, A.J.F., *Chemical Modification of Thermoplastic Starch*. Starch-based Blends, Composites and Nanocomposites, 2015 (37): p. 217.
- 19. Kijchavengkul, T., Auras, R., *Compostability of polymers*. Polymer International, 2008. **57** (6): p. 793-804.
- 20. Grima, S., Bellon-Maurel, V., Feuilloley, P., Silvestre, F., *Aerobic biodegradation of polymers in solid-state conditions: a review of environmental and physicochemical parameter settings in laboratory simulations.* Journal of Polymers and the Environment, 2000. **8** (4): p. 183-195.
- 21. Yang, H.-S., Yoon, J.-S., Kim, M.-N., *Dependence of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens.* Polymer Degradation and Stability, 2005. **87** (1): p. 131-135.
- 22. Castro-Aguirre, E., Auras, R., Selke, S., Rubino, M., Marsh, T., *Insights on the aerobic biodegradation of polymers by analysis of evolved carbon dioxide in simulated composting conditions.* Polymer Degradation and Stability, 2017. **137**: p. 251-271.
- 23. Babaee, M., Jonoobi, M., Hamzeh, Y., Ashori, A., *Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers*. Carbohydrate polymers, 2015. **132**: p. 1-8.
- 24. Ibrahim, H., Farag, M., Megahed, H., Mehanny, S., *Characteristics of starch-based biodegradable composites reinforced with date palm and flax fibers*. Carbohydrate polymers, 2014. **101**: p. 11-19.
- 25. Ray, S.S., Okamoto, M., *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.* Progress in polymer science, 2003. **28** (11): p. 1539-1641.
- 26. Ray, S.S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K., *New polylactide-layered silicate nanocomposites*. 2. *Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology*. Polymer, 2003. **44** (3): p. 857-866.
- 27. Fukushima, K., Camino, G., *Polymer Nanocomposites Biodegradation*. Functional and Physical Properties of Polymer Nanocomposites, 2016: p. 57.
- 28. Guz, L., Famá, L., Candal, R., Goyanes, S., Size effect of ZnO nanorods on physicochemical properties of plasticized starch composites. Carbohydrate Polymers, 2017. **157**: p. 1611-1619.
- 29. Strickland, M.S., Lauber, C., Fierer, N., Bradford, M.A., *Testing the functional significance of microbial community composition*. Ecology, 2009. **90** (2): p. 441-451.
- 30. Ong, S.Y., Sudesh, K., *Effects of polyhydroxyalkanoate degradation on soil microbial community*. Polymer Degradation and Stability, 2016. **131**: p. 9-19.

- 31. Raza, S., Ahmad, J., *Composting process: a review*. International Journal of Biological Research, 2016. **4** (2): p. 102-104.
- 32. Antunes, L.P., Martins, L.F., Pereira, R.V., Thomas, A.M., Barbosa, D., Lemos, L.N., Silva, G.M.M., Moura, L.M.S., Epamino, G.W.C., Digiampietri, L.A., *Microbial community structure and dynamics in thermophilic composting viewed through metagenomics and metatranscriptomics*. Scientific Reports, 2016. **6**.
- 33. Kim, M.N., Park, S.T., *Degradation of poly(L-lactide) by a mesophilic bacterium*. Journal of Applied Polymer Science, 2010. **117** (1): p. 67-74.
- 34. Zhao, Y., Lu, Q., Wei, Y., Cui, H., Zhang, X., Wang, X., Shan, S., Wei, Z., Effect of actinobacteria agent inoculation methods on cellulose degradation during composting based on redundancy analysis. Bioresource Technology, 2016. **219**: p. 196-203.
- Wang, H.B., Han, L.R., Feng, J.T., Zhang, X., *Evaluation of microbially enhanced composting of sophora flavescens residues*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2016. **51** (2): p. 63-70.
- 36. Voběrková, S., Vaverková, M.D., Burešová, A., Adamcová, D., Vršanská, M., Kynický, J., Brtnický, M., Adam, V., *Effect of inoculation with white-rot fungi and fungal consortium on the composting efficiency of municipal solid waste.* Waste Management, 2017. **61**: p. 157-164.
- 37. Himanen, M., Hänninen, K., *Effect of commercial mineral-based additives on composting and compost quality.* Waste management, 2009. **29** (8): p. 2265-2273.
- 38. Quecholac-Piña, X., García-Rivera, M.A., Espinosa-Valdemar, R.M., Vázquez-Morillas, A., Beltrán-Villavicencio, M., de la Luz Cisneros-Ramos, A., *Biodegradation of compostable and oxodegradable plastic films by backyard composting and bioaugmentation.* Environmental Science and Pollution Research, 2016: p. 1-6.
- 39. Duca, C., Guz, L., Ponce, M.L., Goyanes, S., Candal, R., *PVA electrospun mat containing viable bacteria*. Enviado para su evaluación en Colloids and Sufaces B: Biointerfaces, 2017.
- 40. Candal, R., Senn, A., Loveira, E.L., Curutchet, G., Guz, L., Litter, M., *Alternative treatment of recalcitrant organic contaminants by a combination of biosorption, biological oxidation and advanced oxidation technologies*. 2012: INTECH Open Access Publisher.
- 41. Guz, L., Curutchet, G., Sánchez, R.T., Candal, R., Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2** (4): p. 2344-2351.