



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA AMBIENTAL – RESIDUOS SÓLIDOS

**DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIETILENO CON ADITIVO PRODEGRADANTE EN
REACTORES DE RELLENO SANITARIO.**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.M. JOSÉ IVÁN CHÁVEZ MEJÍA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MARÍA TERESA, ORTA LEDESMA, I.I.

COMITÉ TUTOR

M.A. LANDY IRENE, RAMÍREZ BURGOS F.Q.
M.I. CONSTANTINO GUTIÉRREZ PALACIOS, F.I.
M.C. JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET, F.Q.
DR. JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS, I.I.M.

MÉXICO, D.F. ENERO 2014

JURADO ASIGNADO:

Presidente: M.A. LANDY IRENE RAMÍREZ BURGOS
Secretario: DR. JOSÉ ANTONIO SÁNCHEZ SOLÍS
Vocal: M.C. JOSÉ MANUEL MÉNDEZ STIVALET
1^{er.} Suplente: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA
2^{do.} Suplente: M.I. CONSTANTINO GUTIÉRREZ PALACIOS

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

INSTITUTO DE INGENIERÍA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, EDIFICIO 5.

TUTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

FIRMA

ÍNDICE

1. Introducción	8
1.1. Justificación	12
1.2. Objetivos	12
1.3. Alcances y limitaciones	13
2. Antecedentes	13
3. Marco teórico.....	16
3.1. Polímeros y plásticos.....	16
3.1.1. Polietileno	17
3.1.2. Bolsas de plástico	18
3.1.3. Plásticos degradables	18
3.1.4. Tipos de plásticos degradables	19
3.1.5. Aditivos pro-oxidantes	20
3.2. Relleno sanitario.....	21
3.2.1. Cambios de los residuos sólidos urbanos.....	22
3.2.2. Digestión anaerobia	23
3.2.3. Producción de biogás	27
3.3. Degradación de polímeros	30
3.3.1. Termodegradación	30
3.3.2. Fotodegradación	30
3.3.3. Biodegradación.....	31
3.3.4. Oxo-biodegradación.....	32
4. Metodología	33
4.1. Metodología esquemática	33
4.2. Metodología para obtención de películas de polietileno con pretratamiento.....	36

4.2.1. Síntesis de estearato de cobalto.	36
4.2.2. Fabricación de películas de polietileno.	37
4.2.3. Primera caracterización de películas de polietileno.	41
4.2.4. Construcción de cámara UV.	43
4.2.5. Pretratamiento UV.	45
4.3. Metodología para construcción y preparación de reactores experimentales.	47
4.3.1. Fracción orgánica e inóculo.	47
4.3.2. Trituración de fracción orgánica.	49
4.3.3. Caracterización fracción orgánica e inóculo.	51
4.3.4. Baño María.	54
4.3.5. Reactores.	55
4.3.6. Medición de biogás.	57
4.4. Resumen de la norma ASTM D 5526.	59
5. Resultados y Discusión.	62
5.1. Películas de polietileno con pretratamiento.	62
5.2. Caracterización de fracción orgánica e inóculo.	78
5.3. Biodegradación de películas de polietileno.	79
6. Conclusiones.	87
7. Bibliografía.	89

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. **Transformaciones durante la hidrólisis [Fernández, 2008]** 24
- Figura 2. **Etapas de la digestión anaerobia [Adaptado de Tchobanoglous, 1993]** 26
- Figura 3. **Etapas de un proceso anaerobio en un relleno sanitario en términos de componentes gaseosos [Adaptado de Tchobanoglous, 1993]** 29
- Figura 4. Metodología para la obtención de las películas de polietileno con pretratamiento. 33
- Figura 5. Metodología para la construcción y preparación de reactores experimentales. 34
- Figura 6. Distribución de reactores** 35
- Figura 7. **Aditivo de estearato de cobalto** 37
- Figura 8. Polietileno de baja densidad en forma de gránulos fabricado por PEMEX. 38
- Figura 9. **Envase donde se mezcló el polietileno y el aditivo.** 39
- Figura 10. **. Gránulos y aditivo después de la mezcla por agitación.** 39
- Figura 11. **Envase con 1000g de mezcla entre polietileno y aditivo** 40
- Figura 12. **Películas de polietileno con aditivo de estearato (izquierda) de cobalto y sin aditivo (derecha).** 41
- Figura 13. **Máquina de ensayos universales** 42
- Figura 14. **Direcciones en las que se midió la película de polietileno.** 42
- Figura 15. **Películas de polietileno con las medidas requeridas para la prueba de porcentaje de elongación a la ruptura.** 43
- Figura 16. Mueble utilizado para construir la cámara de radiación UV. 44
- Figura 17. Cámara de radiación UV. Se pueden observar las lámparas y los espejos. 45
- Figura 18. **. Sistema para localizar una película de polietileno dentro de la cámara UV.** 45
- Figura 19. **Sección transversal de la cámara UV. Se puede observar la forma en que fueron colocadas las películas de polietileno.** 46
- Figura 20. **. Películas de polietileno en presencia de radiación UV y sostenidas mediante ganchos de madera.** 46
- Figura 21. **Método del cuarteo para obtener una muestra de la fracción orgánica que llega a la estación de transferencia de Coyoacán.** 47
- Figura 22. Residuos orgánicos dentro de bolsas con sello hermético. 48
- Figura 23. **Residuos dentro de un ultracongelador a -20°C** 48
- Figura 24. **Trituradora industrial en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria** 49
- Figura 25. **Residuos después de la primera trituración.** 50
- Figura 26. **. Molino de semillas.** 50
- Figura 27. Residuos después de la trituración con el molino de semillas. 51
- Figura 28. **Determinación de nitrógeno total por el método Kjeldahl.** 52
- Figura 29. **. Determinación de nitrógeno total, muestras después de la digestión.** 52
- Figura 30. **Determinación de pH.** 53
- Figura 31. **Determinación de sólidos volátiles.** 53
- Figura 32. **Baño María en el que se colocarán los reactores** 54

- Figura 33. **Controlador conectado a las resistencias y que regula la temperatura del baño María.** 55
- Figura 34. **Arreglo de los reactores** 56
- Figura 35. **Arreglo experimental.** 56
- Figura 36. **Flujómetro para realizar pruebas de desplazamiento de volumen.** 57
- Figura 37. **Producción acumulada de biogás durante un periodo de 300 días para 1 kg de residuo sólido urbano pre-tratado más 100g de inóculo anaerobio mesofílico sin material de prueba (blanco) y con 60g de celulosa (control positivo) [ASTM D 5526].** 61
- Figura 38. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo y sin exposición UV.** 62
- Figura 39. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo y sin exposición UV.** 63
- Figura 40. **Efecto del aditivo de estearato de cobalto en el porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin exposición UV.** 64
- Figura 41. **Porcentaje de elongación a la ruptura para películas de polietileno sin aditivo expuestas a un día de radiación UV.** 65
- Figura 42. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a un día de radiación UV.** 66
- Figura 43. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo expuestas a tres días de radiación UV.** 67
- Figura 44. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a tres días de radiación UV.** 68
- Figura 45. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo expuestas a cinco días de radiación UV.** 69
- Figura 46. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a cinco días de radiación UV.** 70
- Figura 47. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a siete días de radiación UV.** 71
- Figura 48. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo como función del tiempo.** 72
- Figura 49. **Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo como función del tiempo.** 73
- Figura 50. **Numeración de las películas de polietileno como función de la altura.** 74
- Figura 51. **Porcentaje de elongación a la ruptura como función de la altura para películas de polietileno con aditivo a 7 días de exposición.** 75
- Figura 52. **Porcentaje de elongación a la ruptura como función de la posición para películas de polietileno con aditivo a 7 días de exposición.** 76
- Figura 53. **Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 1-3.** 79
- Figura 54. **Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 4-6.** 80
- Figura 55. **Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 7-9.** 81

Figura 56. **Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 10-12.** 82

Figura 57. **Volumen final de cada reactor al término de 14 días de experimentación.** 83

Figura 58. **Volumen total de CH₄ y CO₂.** 84

Figura 59. **Proporción en porcentaje de CH₄ y CO₂.** 85

1. Introducción

El plástico es uno de los materiales más utilizados en la actualidad ya que presenta propiedades muy particulares como ligereza, durabilidad, resistencia, flexibilidad y maleabilidad. Debido a su versatilidad y bajo costo se emplea para fabricar diferentes productos, desde suturas temporales dentro del cuerpo humano, hasta recubrimientos para vehículos espaciales. Dentro de esta gran gama de aplicaciones, una que sobresale por su gran utilidad son las bolsas de plástico, las cuales son resistentes, ligeras, ocupan poco espacio y son económicas. Las bolsas de plástico se introdujeron en el mercado en los años 70 y desde entonces su industria se ha desarrollado hasta llegar a niveles masivos de producción en la actualidad. En México, según datos de la ANIPAC (Asociación Nacional de Industrias del Plástico), se producen 68 mil millones de bolsas de plástico al año, de las cuales 32 millones por día se utilizan en el D.F. [ANIPAC, 2011].

En México y en muchas partes del mundo no existe una gestión adecuada de los residuos sólidos urbanos (RSU) lo que provoca que una gran cantidad finalice su vida útil en el ambiente y una saturación de los sitios de disposición final. Por ejemplo, del total de bolsas de plástico producidas anualmente, se estima que sólo se recicla el 1 %. El 99 % restante termina en rellenos sanitarios y plantas de composta si la disposición es adecuada; en suelos y cuerpos de agua en caso contrario [SEMARNAT, 2009].

La acumulación de bolsas de plástico en el medio ambiente se acentúa por el efecto de su baja biodegradabilidad, ya que se estima que pueden permanecer en el ambiente hasta 1000 años dependiendo de las condiciones a las que esté sometida [Stevens, 2001].

Debido a las causas anteriores las bolsas de plástico como residuo presentan un problema ambiental que debe solucionarse. Por su ligereza son fácilmente transportadas por el viento, llegando a las ciudades e incluso a los océanos. En las ciudades obstruyen el sistema de drenaje, en los océanos se acumulan y afectan la fauna [SPREP, 2008]. Por ejemplo, los delfines y las tortugas confunden las bolsas de plástico con medusas, las cuales forman parte de su alimentación. Su ingestión puede ocasionar muerte por asfixia o desnutrición ya que cuando la

cantidad de materiales plásticos no digeribles en el estómago del animal es grande, impide la absorción de nutrientes. La ingestión de gránulos es otro problema ya que contienen sustancias tóxicas. Los plásticos de las botellas de cerveza y cuerdas de plástico actúan como redes en las cuales quedan atrapados los animales. Cada año mueren aproximadamente 1 millón de aves marinas y 100 000 mamíferos acuáticos debido a residuos plásticos en los océanos [NOAA, 2011].

Otro problema que causan los residuos plásticos en los océanos son los denominados "parches de basura", los más conocidos localizados en el hemisferio norte del océano pacífico. Estos "parches" son acumulaciones de residuos que flotan a poca profundidad de la superficie del mar y pueden abarcar áreas de cientos de miles de Km². El 80 % de los residuos que se encuentran en estas zonas provienen de actividades en tierra firme, como la incorrecta disposición de residuos sólidos en alcantarillados y tiraderos a cielo abierto. El 20 % restante se debe a actividades marítimas. La acumulación de materiales se debe a corrientes marinas circulares que los tienden a concentrar en el centro. Los residuos presentes en estas zonas son principalmente piezas pequeñas de plásticos como bolsas, botellas, tapas y gránulos. La presencia mayoritaria de plástico se debe a que este material tiende a flotar y es de lenta biodegradación por lo que puede viajar grandes distancias y permanecer largos periodos de tiempo en el océano [NOAA, 2011].

Para disminuir estos problemas existen varias alternativas que tienen efecto en diferentes etapas de la gestión de los RSU. Las alternativas son el aumento del reciclaje de las bolsas de plástico, la reutilización tanto de las bolsas de plástico comunes como bolsas fabricadas de materiales más resistentes (papel y plástico), el aumento de la biodegradabilidad de las bolsas comunes y la aplicación de sanciones legales. Todas estas soluciones disminuyen de alguna manera los efectos ambientales negativos que provocan las bolsas de plástico pero la solución definitiva es la educación de la población ya que influiría directamente en todas las etapas de la gestión de los RSU. Las dos soluciones que más se han trabajado han sido las sanciones legales por una parte y la fabricación de bolsas de plástico con aditivos que favorecen la biodegradación.

Las imposiciones legales se consideraron como la primera alternativa de acción ya que deben ser obedecidas por toda la población y están respaldadas por el gobierno. Por ejemplo, en Irlanda se introdujo un impuesto sobre el uso de las bolsas de plástico entregadas por comercios, que

provocó el aumento en el consumo de bolsas para basura. En Taiwan y en San Francisco, California se prohibió el uso de bolsas de plástico del sector de comida rápida que ocasionó un aumento en la generación de residuos de bolsas de papel [CAREINTRA, 2010]. En Beijing, China se implementó una ley a partir del año 2008 que prohíbe la producción de bolsas de plástico con espesor menor de 0.0025. En este país los comercios deben pagar si quieren distribuir bolsas de plástico y no se pueden otorgar de forma gratuita. Para poder comercializarlas, se debe indicar claramente el precio de las bolsas junto con los demás productos a costa de sufrir una multa económica. De acuerdo con esta ley es más económico, razonable y práctico aplicar medidas a los productores y distribuidores de bolsas que a los consumidores. A partir de su aplicación, ha disminuido la producción de 40 billones de bolsas y ha aumentado el ahorro anual por parte de los comercios con respecto a la compra de bolsas de plástico [Qunfang, 2011].

En Alemania, se trabaja con un plan de responsabilidad del productor, en el cuál el objetivo específico no son las bolsas de plástico en particular, sino que se busca potenciar el reciclaje general de plásticos. Esto se logra mediante la selección de una meta de reciclaje de materiales de embalaje, elegida de un rango propuesto por la Comisión Europea en la Directiva de Embalaje. La industria de embalajes proporciona el financiamiento a entidades designadas (denominadas "Green dot's"), quienes son responsables de gestionar la recolección, separación, reciclaje y recuperación de la cantidad de material requerido para cumplir con la meta. La recolección separada de los materiales plásticos se realiza por organismos designados especialmente para esta tarea [Environment Australia, 2002].

En México, solamente el Distrito Federal ha realizado acciones para disminuir el impacto provocado por las bolsas de plástico. En agosto del 2009 y noviembre del 2010 se aplicaron nuevas reformas a la Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal [Gaceta Oficial del Distrito Federal, Julio 2011]. El artículo 25 fracción XI BIS y el artículo 26 BIS prohíbe otorgar a título gratuito bolsas de plástico en establecimientos mercantiles para la transportación, contención y envase de los productos y/o servicios. El artículo 26 BIS 1 establece que los establecimientos mercantiles, productores y prestadores de servicios deberán utilizar materiales biodegradables salvo los casos en que no resulte factible por cuestiones de asepsia o conservación de alimentos; que la utilización de bolsas de plástico sólo se permitirá si son consideradas biodegradables; y que es

deber de la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) emitir reglamentos y normas que determinen los estándares tecnológicos que deben tener una bolsa para considerarse biodegradable.

Debido a estas reformas se intentó crear una norma ambiental que establecería los requisitos que deben de cumplir las bolsas de plástico para contar con la característica de biodegradabilidad, pero no se llegó a un acuerdo debido a que el proceso de biodegradación es variable según las características del medio en el que ocurre [Gaceta Oficial del Distrito Federal, Julio 2011]. Como alternativa, el Instituto Nacional de Ecología (INE), realizó un estudio de ciclo de vida analizando los diferentes tipos de bolsas que existen en el mercado [INE, 2009]. Se encontró que las bolsas de plástico de polietileno de baja y alta densidad (PEBD y PEAD) producen un impacto ambiental entre 75 y 95 % veces mayor que las bolsas reutilizables de polipropileno (PP). Con esta información se concluyó que no tiene fundamento el prohibir este tipo de bolsas de plástico para favorecer las bolsas biodegradables. La solución se debe enfocar en mejorar la gestión de este tipo de residuos.

Entonces la Secretaría del Medio Ambiente debe establecer los criterios y normas para la producción y consumo sustentable de productos de plástico tomando en consideración los principios de reducción, reciclaje y reutilización. Estos criterios y normas deben asegurar que el ciclo de vida de las bolsas de plástico no sea mayor a 10 años, procurando su fabricación con recursos renovables (biopolímeros, material reciclado); y que las bolsas que contengan aditivos que sean incompatibles con el reciclaje deberán garantizar un ciclo de vida menor a 5 años.

Para garantizar los requerimientos de ciclo de vida, algunas bolsas se fabrican con diferentes aditivos. Entre este tipo de bolsas se encuentran las bolsas oxobiodegradables, las cuales son fabricadas con polietileno común pero con la adición de un aditivo que favorece la degradación. La adición de este aditivo, usualmente conformado por sales metálicas, no altera el proceso de fabricación ya establecido, simplemente se añade en su proceso de manufactura. Este aditivo contribuye a romper las cadenas poliméricas con mayor rapidez, cuando las bolsas se someten a ciertas condiciones ambientales de temperatura, humedad, radiación y microorganismos. En México, aún no existe una norma que establezca las características que debe cumplir una bolsa

para ser considerada oxobiodegradable. Tampoco existen estudios que corroboren que este tipo de bolsa se degrade dentro de un relleno sanitario.

1.1. Justificación

Las bolsas oxobiodegradables contienen un aditivo prodegradante que contribuye a aumentar su rapidez de degradación bajo ciertas condiciones ambientales de temperatura, radiación solar y fauna microbiana, comparadas con las bolsas de plástico convencionales. Al final de su vida útil las bolsas pueden terminar en un relleno sanitario, en una planta de composta o en el ambiente. El relleno sanitario es el sitio de disposición final adecuado para los residuos sólidos urbanos, incluidas las bolsas de plástico. Actualmente existen diferentes estudios que corroboran el hecho de que las bolsas oxobiodegradables se degradan bajo las condiciones adecuadas de temperatura, radiación y dentro de un proceso de compostaje controlado, pero no existe información que corrobore su biodegradación dentro de un relleno sanitario.

1.2. Objetivos

General

Evaluar la biodegradación de películas de polietileno con aditivo prodegradante en reactores de relleno sanitario acelerado.

Específicos

- Obtener películas de polietileno susceptibles a biodegradación mediante un pretratamiento con radiación ultravioleta en una cámara de radiación.
- Implementar doce reactores anaerobios para llevar a cabo pruebas a nivel laboratorio que simulen condiciones de relleno sanitario acelerado.
- Caracterizar la biodegradación de las películas de polietileno con aditivo prodegradante mediante la medición del biogás producido.

- Proponer una alternativa de manejo adecuada para las bolsas de plástico que considere los resultados anteriores.

1.3. Alcances y limitaciones

- Se utilizó una película de polietileno con concentración conocida de aditivo de estearato de cobalto.
- La mezcla entre el polietileno y el aditivo de estearato de cobalto se realizó manualmente.
- La película de polietileno se fabricó en una extrusora de dado plano mono husillo.
- Se sometieron las películas de polietileno a un pretratamiento de luz ultravioleta (UV) en una cámara de radiación construida especialmente para este propósito.

2. Antecedentes

Ivo Mersiowsky en el 2001, estudió la degradación y la pérdida de plastificantes (aditivos orgánicos) en productos de PVC. Se utilizaron lisímetros de acero inoxidable en condiciones controladas de relleno sanitario. Se analizó el biogás en busca de cloruro de vinilo, por cromatografía de gases (GC) con un detector de ionización por flama (FID). Se evaluó la pérdida de plastificantes y la distribución del peso molecular de la matriz polimérica mediante cromatografía de exclusión (SEC). Se encontraron pérdidas de peso entre el 5 y 14 %. No se detectó la presencia del gas cloruro de vinilo en ninguno de los lisímetros. La distribución del peso molecular permaneció inalterada, pero si se observaron pérdidas del plastificante hasta del 40 %. La

disminución del peso se atribuye a la pérdida de plastificantes, que fueron susceptibles a biodegradación [Mersiowsky, 2001].

Georgina Davis en el 2004, evaluó la compostabilidad de bolsas de polietileno degradables (PE) y bolsas de polímero a base de almidón en pilas de composta. Para cuantificar la degradación se evaluó la pérdida de peso de las bolsas, la cantidad de residuos en la composta, la existencia de contaminantes químicos en las bolsas de PE antes de la prueba y en la composta, al término del experimento. Mediante el análisis químico, se encontró que las bolsas de PE contenían pequeñas cantidades de cobre, cobalto y otros metales de transición. El porcentaje de pérdida de peso experimentado por la bolsa de almidón fue considerablemente mayor que el experimentado por el PE. En el PE no se observaron signos de degradación ni pérdida de peso. Al analizar la composta en busca de metales, se concluyó que los componentes metálicos no contribuyen al aumento significativo de metales en esta matriz [Davies, 2004].

E. Chiellini, en el 2006, investigó el efecto de la temperatura y de la humedad relativa en la degradación de películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes. Se evaluó la degradación mediante análisis gravimétrico, índice de carbonilo (FTIR), ángulo de contacto y peso molecular (SEC). Se encontró un aumento significativo del peso de 5 % después de 42 días de oxidación térmica. Este incremento se asoció al oxígeno absorbido durante el proceso de oxidación. Se observó un incremento agudo (aproximadamente 1.25) en la absorción en la región carbonilo, indicando la presencia de productos de la oxidación. El ángulo de contacto fue disminuyendo en función del tiempo desde 90° hasta 70° en un periodo de cuatro días, indicando el avance del proceso de degradación. Con respecto al peso molecular, se observaron reducciones de 145kDa en periodos de 25 días a una temperatura de 70°C (La unidad Da es abreviación de Dalton y es una unidad de masa equivalente a la doceava parte de la masa de un átomo de carbono). Finalmente, se concluye que el aditivo prodegradante contribuye efectivamente a la degradación de la matriz polimérica, que la velocidad de degradación depende de la temperatura, y el aumento en la humedad relativa provoca un retardo en el inicio de la degradación, pero no produce diferencias en nivel final de oxidación [Chiellini, 2006].

Massardier-Nageotte, también en el 2006, investigó la biodegradabilidad aerobia y anaerobia de cuatro polímeros diferentes utilizando métodos estandarizados. Para determinar la eficiencia de la biodegradación se realizaron estudios cuantitativos (gravimetría, consumo de oxígeno, variación de la presión, generación y composición de biogás y porcentajes de biodegradación) y cualitativos (variación de la temperatura, variación de la masa molecular mediante SEC y caracterización por FTIR y espectroscopia NMR) antes de las pruebas y después de 28 días de degradación. Los análisis cuantitativos (primera parte) se desarrollaron en fase líquida en condiciones aerobias y anaerobias. Para la prueba aerobia, se siguió el estándar ISO 14851 (1999), que utiliza un respirómetro para calcular la demanda bioquímica de oxígeno. Las pruebas anaerobias se basaron en el estándar ISO 14853 (1999), que utiliza un respirómetro para obtener la generación de biogás (principalmente CO_2 y CH_4).

Los análisis cualitativos (segunda parte) se llevaron a cabo en fase sólida bajo condiciones aerobias, y en fase líquida bajo condiciones aerobias y anaerobias. Las pruebas en fase líquida fueron incubaciones de las muestras sin la medición de los parámetros evaluados en la primera parte. Se utilizaron matraces Erlenmeyer con agitación regular para las pruebas aerobias, y botellas tipo Schott herméticamente cerradas para las pruebas anaerobias. Al terminar las pruebas, los polímeros se caracterizaron mediante SEC y FTIR. Para las condiciones aerobias, en la primera parte, se encontraron pérdidas de peso desde 0.4 hasta 39 %. La demanda bioquímica de oxígeno se utilizó como índice de biodegradación, encontrándose porcentajes entre 4 y 42 %. Con respecto a las condiciones anaerobias, solamente un polímero demostró pérdida de peso del 45 %; el nivel de biodegradación se obtuvo midiendo el incremento en la presión de las botellas, en donde igualmente se encontró cambios en una sola de las muestras (25 %). El análisis del biogás producido por esta muestra estuvo constituido en su mayor parte por CO_2 y CH_4 (9.4 % y 23 % respectivamente). Mediante FTIR no se encontraron cambios en el espectro, lo que sugiere que si la biodegradación es superficial, no altera significativamente la estructura química. Finalmente, no se encontraron cambios significativos en la masa molecular. Se concluye que los cuatro polímeros son potencialmente biodegradables, dependiendo de las condiciones a las que sean sometidos [Massardier-Nageotte, 2006].

En un artículo publicado por P.K. Roy en el 2006, se estudió el efecto de tres carboxilatos de cobalto (estearato de cobalto, palmitato de cobalto y laurato de cobalto) en la degradación por radiación UV de películas de polietileno de baja densidad. Los carboxilatos son el producto de la reacción entre un ácido orgánico y un ion metálico [Cerillo, 2009]. Se utilizaron concentraciones de 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 % w/w de estearato de cobalto para fabricar las películas. Éstas se irradiaron con cuatro lámparas UV de 40W en un medio a 30°C. Para evaluar la degradación se utilizó espectroscopia FTIR, propiedades mecánicas, estudios morfológicos, peso molecular, densidad y medidas rapidez de flujo derretido (MFI por sus siglas en ingles). Las películas de polietileno con estearato de cobalto presentaron un porcentaje de elongación a la ruptura menor al 5 % ante una exposición de 400 hrs., mientras que el polietileno sin aditivo no presentó cambios significativos. Se concluyó que los tres carboxilatos de cobalto promueven la fotodegradación, siendo el estearato de cobalto el más agresivo [Roy, 2006].

Ammala, en el 2011, realizó una revisión de las poliolefinas biodegradables actualmente en uso. Señala que aún no se conoce con certeza el destino de los productos de la degradación de los aditivos prodegradantes. También subrayó la existencia de pocos estudios que proporcionen nuevas perspectivas en la interpretación de datos para evaluar la biodegradabilidad [Ammala, 2011].

3. Marco teórico

3.1. Polímeros y plásticos

En la naturaleza existen diferentes tipos de macromoléculas. Los polímeros son uno de estos tipos y están formados por la repetición de unidades elementales llamadas monómeros. La unión de estos monómeros forma largas cadenas de alto peso molecular, el cual oscila entre 10,000 y 10^7 g/mol [Painter, 2009; López, 2004]. Las propiedades macroscópicas de los polímeros son una consecuencia de estas largas cadenas. Por ejemplo, conforme va aumentando la longitud de la cadena (o lo que es lo mismo el número de átomos de carbono en la molécula) la viscosidad también aumenta y podemos pasar de sustancias gaseosas como el metano (CH_4) a líquidos como el octano ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) y finalmente sólidos como el polietileno ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{3000}-\text{CH}_3$) [Painter

2009]. Los polímeros se clasifican en naturales o sintéticos dependiendo de su origen. Como ejemplos de polímeros naturales tenemos las proteínas, los carbohidratos y los ácidos nucleicos, todos componentes esenciales de la vida [Dieter, 2006]. Otro polímero natural es la celulosa, la cual es un polímero formado por 3000 o más monómeros de glucosa. Es el compuesto orgánico más abundante en la tierra ya que es un componente estructural básico de las plantas y la pared celular, en la madera representa un 50 %. Por otro lado, polímeros sintéticos tenemos al polietileno, polipropileno, acrílico al silicón etc.

La diferencia entre un polímero y un plástico se debe a que el primero es un tipo de molécula, mientras que el segundo es un tipo de material, como los metales y las cerámicas. Su particularidad consiste en que los plásticos están constituidos por polímeros. Además de los plásticos, existen otro tipo de materiales y sustancias que están constituidas por polímeros como las fibras, los elastómeros, los materiales compuestos, los adhesivos y las pinturas [Painter, 2009].

La industria moderna del plástico comenzó con el estudio de la celulosa, la cual es un polímero natural lineal (i.e., que no salen ramas de su cadena principal). Esto surgió debido a la necesidad de crear polímeros sintéticos que pudieran sustituir a la madera, hueso etc. [Painter, 2009]. Uno de los resultados de estas investigaciones fue el polietileno, material plástico constituido por moléculas poliméricas.

3.1.1. Polietileno

Es un polímero sintético y un plástico constituido por monómeros idénticos de etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$). Su estructura es lineal, lo que significa que no existen cadenas secundarias que sobresalen de la cadena principal. Comercialmente se produce el polietileno de alta densidad (PEAD) y el polietileno de baja densidad (PEBD). El PEAD está formado por cadenas lineales y por ello se puede acomodar de forma más compacta, mientras que el PEBD está formado por cadenas principales, de las cuales se diversifican cadenas secundarias. Esto impide un acomodo más compacto y de ahí la disminución en la densidad. El PEAD es más fuerte, rígido, pero más opaco debido a que su microestructura es más compacta. Por el contrario, el PEBD es más claro, más flexible pero menos fuerte, debido a que su microestructura es menos cristalina (menos compacta) [Painter, 2009].

3.1.2. Bolsas de plástico

Las bolsas de plástico se fabrican de PEAD, PEBD y polietileno lineal de baja densidad (PELBD)[Ellis, 2005]. Las bolsas fabricadas con PEAD son más delgadas y de menor peso y se utilizan en supermercados y comercios de comida rápida, mientras que las de PEBD son más gruesas y pesadas y se utilizan en tiendas comerciales [Smith, 2004]. La principal diferencia entre los tres tipos de polietileno es el grado de entrelazado de las cadenas poliméricas, mientras mayor sea el entrelazado, el polímero puede ser más delgado [Ellis, 2005]. Aproximadamente el 87 % de las bolsas de plástico se fabrican con PEAD mientras que el restante 13 % son de PEBD [Smith, 2004].

Para la manufactura de las bolsas de plástico se utilizan polímeros que se obtienen mediante el procesamiento del petróleo y el gas natural. Componentes del petróleo y del gas natural son calentados en un proceso que crea monómeros de etileno, los cuales posteriormente son manipulados para formar cadenas de gran peso molecular mediante la acción de altas temperaturas y presiones [Ellis, 2005].

Para fabricar las bolsas de polietileno se parte de gránulos (denominadas en inglés *pellets*) de este material, las cuales se alimentan a un extrusor que consiste de uno o varios tornillos sin fin a alta temperatura que movilizan el polietileno dentro de la máquina. La resina derretida pasa a través de un dado circular y se va soplando aire frío que infla el polietileno y le da la forma de una película tubular. Posteriormente, la película pasa por diferentes etapas de laminación para estirar y aplanar hasta obtener las medidas y espesores requeridos. Finalmente es sellada por uno de sus extremos. Este proceso se llama proceso de extrusión de película soplada [McWilliams, 2006].

3.1.3. Plásticos degradables

Los materiales plásticos originan diferentes problemas ambientales debido al gran éxito que han tenido como producto de consumo y al mal manejo que se realiza con sus residuos. Su alta resistencia a la degradación es un agravante de esta situación y contribuye a su acumulación en el

medio ambiente. Para solucionar éste problema, se han realizado acciones y estrategias, similares en todo el mundo, para minimizar el impacto de su uso. Estas acciones buscan la prevención de la generación de residuos, el reciclaje y la rápida asimilación natural una vez terminada su vida útil [Ewa, 2008]. Esta asimilación natural, se refiere a la degradación de los plásticos en tiempos más cortos que los materiales convencionales. Estos materiales plásticos que se degradan a mayor rapidez se denominan plásticos degradables y son especialmente diseñados para permitir que una vez terminada su vida útil, comiencen su degradación en el medio ambiente siempre y cuando estén sujetos a ciertas condiciones ambientales de luz, temperatura, humedad, pH y microorganismos.

3.1.4. Tipos de plásticos degradables

Para la fabricación de materiales plásticos degradables se utilizan dos tipos de polímeros: naturales y sintéticos. Los plásticos naturales se obtienen a partir de microorganismos o plantas genéticamente diseñados para producirlos. Sus polímeros constituyentes son poliésteres como los polihidroxicanoatos (PHA), polilactidas, policaprolactonas, poliésteres alifáticos, polisacáridos y copolímeros o mezclas de estos anteriores. Los polímeros de los plásticos sintéticos son mezclas entre polímeros convencionales y aditivos (también llamados aditivos pro-oxidantes) que promueven la degradación. Estos aditivos pueden ser orgánicos como el almidón, e inorgánicos como la sal metálica de estearato de cobalto [Aamer, 2008]. Cuando se emplea almidón, éste es utilizado por los microorganismos para sus funciones vitales, lo que provoca la fragmentación del plástico original a elementos pequeños que son fácilmente asimilados [Ewa, 2008]. El objetivo de los aditivos pro-oxidantes es el mismo, contribuyen a la oxidación de la matriz polimérica del plástico y a la formación de productos de bajo peso molecular que se utilizan en las actividades microbianas.

Los plásticos con aditivos pro-oxidantes (a veces denominados plásticos oxobiodegradables) están diseñados para degradarse mediante la oxidación de su cadena polimérica. Ésta ocurre en presencia de aire y causa el rompimiento de sus moléculas originales en fragmentos pequeños que pueden ser bioasimilados [Ammala, 2011]. La base de estos polímeros son las poliolefinas, las

cuales son una clase de polímeros sintéticos producidos mediante reacciones de adición de monómeros, ejemplos de materiales plásticos constituidos por estos polímeros tenemos el polietileno de alta y baja densidad (PEAD y PEBD), el polietileno lineal de baja densidad (PELBD) y el polipropileno (PP) [Telmo, 2011].

3.1.5. Aditivos pro-oxidantes

Un aditivo pro-oxidante es un material que acelera el proceso de reacción entre un plástico y el oxígeno atmosférico bajo ciertas condiciones de humedad, radiación y temperatura. Su utilidad radica en su habilidad de favorecer la descomposición de hidroperóxidos en radicales libres que contribuyen a continuar el proceso de degradación. Los aditivos pro-oxidantes más utilizados son los iones de metales de transición, aunque también se utilizan otro tipo de materiales no metálicos. Los metales de transición más utilizados incluyen al hierro, cobalto y manganeso. El hierro es efectivo en acelerar la fotodegradación, mientras que el manganeso y el cobalto son sensibles a la degradación térmica. Estos iones metálicos son generalmente introducidos en cantidades traza en la forma de sales metálicas, por ejemplo ácidos grasos esteáricos, amidas, ditiocarbamatos, ferroceno, óxidos metálicos y carboxilatos.

Las marcas más utilizadas en la actualidad incluyen a TDPA, Renatura, Reverte, AddiFlex, d₂W y Scott-Gilead Technology. Los plásticos que contienen TDPA (Aditivo polimérico totalmente degradable) son degradables por la acción de luz solar y también son compostables. Se asegura que los plásticos que contienen este aditivo pueden reciclarse antes de que comience la degradación. Este aditivo se puede incorporar en diferentes variedades de plásticos como en el PEBD, polietileno lineal de baja densidad (PEBDL), polietileno de alta densidad (PEAD), polipropileno y poliestireno. La adición de entre 2-3 % en peso de este aditivo produce la degradación en un periodo comprendido entre 20-36 meses si el material está sujeto a las condiciones apropiadas. Está compuesto por estearatos metálicos como Fe, Ce y Co así como ácido cítrico.

La marca Renatura utiliza una mezcla entre un metal pro-oxidante (estearato de hierro), antioxidantes y elementos que absorben radiación UV. Se emplean porcentajes de aproximadamente 2 % en peso, que pueden añadirse en el proceso normal de manufactura. Se

asegura que es un aditivo que puede reciclarse antes de que comience el proceso de degradación y que es compatible con procesos de manufactura a altas temperaturas. Tiene mayor duración de vida comparado con otros aditivos debido a la mezcla con estabilizadores.

Reverte es un aditivo constituido por un fotoinhibidor, un ión pro-oxidante y aditivos orgánicos para promover la degradación por microorganismos (celulosa). El aditivo AddiFlex promueve la degradación térmica y trabaja en conjunto con carbonato de calcio (CaCO_3). El carbonato de calcio tiene la habilidad de aumentar la degradación por efecto de rayos UV hasta en un 66 %, lo que disminuye la cantidad de aditivo empleado. La empresa que lo fabrica asegura que este aditivo es biodegradable y es finalmente transformado a agua, CO_2 y biomasa. Su composición incluye metales carboxilatos de Fe, Mn, Cu, Co y Ni; almidón y CaCO_3 ; también ha sido identificado el estearato de manganeso.

El aditivo d₂W es degradable solo en condiciones aerobias y se añade en cantidades entre 1-3 % en peso. Contiene sales metálicas de manganeso y estabilizantes en diferentes proporciones para producir diferentes tiempos de estabilidad. El aditivo Scott-Gilead contiene metal ditiocarbamato (hierro y posiblemente níquel). Este metal difiere del metal carboxilato en que funciona como antioxidante durante el proceso de manufactura y almacenamiento; pero si durante la disposición final está expuesto a radiación UV, se comporta como un foto y termo oxidante [Ammala, 2011].

3.2. Relleno sanitario

Los rellenos sanitarios son las instalaciones utilizadas para la disposición ambientalmente adecuada de los residuos sólidos urbanos (RSU) en la superficie terrestre. Los RSU se colocan en la superficie terrestre, se compactan y se cubren con una cobertura (usualmente de suelo de la zona) para evitar la diseminación de los residuos, la proliferación de plagas y la infiltración de agua. Las instalaciones para la disposición de los RSU deben contemplar el control de los lixiviados y el biogás, ambos productos de la degradación de la fracción orgánica (FO) de los RSU dentro del relleno sanitario [Tchobanoglous, 1993].

Un relleno sanitario puede conceptualizarse como un reactor bioquímico, en donde las entradas incluyen residuos sólidos urbanos y agua; las salidas se deben a la producción de gases y lixiviados. Los lixiviados son los líquidos que se recolectan en el fondo de un relleno sanitario y son el resultado de la percolación de precipitación, de escurrimientos no controlados, de agua de irrigación y del resultado de la degradación de la FORSU. También es el agua contenida inicialmente en los RSU así como aguas subterráneas que se infiltran. Los lixiviados contienen diferentes componentes químicos derivados de la solubilización de los materiales depositados en el relleno sanitario y de los productos de las reacciones químicas y bioquímicas que se llevan a cabo en el relleno sanitario.

El biogás es el principal producto de la degradación de la FORSU por efecto de la actividad microbiana. Está principalmente constituido por metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). Otros constituyentes de los gases emitidos incluyen nitrógeno y oxígeno atmosférico, amoníaco y otros compuestos orgánicos en cantidades traza.

3.2.1. Cambios de los residuos sólidos urbanos

Los residuos dentro de un relleno sanitario sufren una serie de cambios físicos, químicos y biológicos simultáneos e interrelacionados. Los cambios físicos incluyen la difusión y emisión de gases hacia el ambiente, el movimiento de los lixiviados dentro del relleno sanitario y hacia el suelo; y la sedimentación y consolidación de los residuos. Conforme se va generando mayor cantidad de gases, la presión aumenta, lo que puede ocasionar rompimiento y fisuras de la cubierta del relleno sanitario, permitiendo la filtración de agua que acelerará la formación de gases. Los gases que escapan hacia la atmósfera pueden acarrear compuestos traza carcinogénicos y teratogénicos. Además, el gas generado en un relleno sanitario contiene altos porcentajes de metano, que a ciertas concentraciones puede causar explosiones e incendios.

Algunos cambios químicos que ocurren en estas condiciones incluyen la disolución y suspensión de materiales y productos de degradación biológica en el líquido que percola a través del relleno sanitario; vaporización de compuestos químicos y agua hacia el gas que se está produciendo; adsorción de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles hacia los materiales del relleno

sanitario; deshalogenación y descomposición de compuestos orgánicos; reacciones de óxido-reducción en metales y disolución de sales metálicas.

Los cambios biológicos son los que se llevan a cabo en la FORSU y se deben a transformaciones mediadas por microorganismos [Tchobanoglous, 1993]. Estas transformaciones producen la degradación de la fracción orgánica en etapas más o menos definidas, caracterizadas por el tipo de microorganismos presentes y de los productos de la actividad biológica. La primera etapa comienza poco tiempo después de que los residuos fueron colocados en el relleno sanitario y se lleva a cabo en condiciones aerobias debido a la presencia de aire que pudo quedar atrapado dentro de los residuos. En esta etapa la fracción orgánica es oxidada en condiciones aerobias, reacción muy similar a la combustión por que los productos son CO_2 y vapor de agua. Las siguientes etapas proceden en un ambiente carente de oxígeno, proceso al que se le denomina digestión anaerobia y son las transformaciones más importantes que ocurren en los residuos [Themelis, 2007]. Los productos principales son CO_2 y CH_4 , los cuales constituyen alrededor del 99 % del total del gas producido.

3.2.2. Digestión anaerobia

La digestión anaerobia es un proceso biológico que se lleva a cabo en etapas relacionadas entre sí. En cada una participan microorganismos específicos que utilizan los productos de la etapa anterior y que a su vez producen elementos necesarios para las siguientes. Las etapas que se han identificado en la degradación anaerobia son hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis [Fernández, 2008]. En la **figura 1** se muestran estas etapas.

En la hidrólisis, se utilizan enzimas para romper las macromoléculas orgánicas como carbohidratos, proteínas y grasas a moléculas más pequeñas que pueden atravesar la pared celular. Las proteínas son degradadas a aminoácidos, los polisacáridos a monosacáridos, los ácidos nucleicos a purinas y pirimidinas; y las grasas a ácidos grasos de cadena larga [Verma, 2002].

En la etapa de acidogénesis, los productos de la hidrólisis son transformados en ácidos orgánicos (acético, propiónico, butírico, láctico, etc.), alcoholes y otros productos de la degradación como amoníaco, hidrógeno y dióxido de carbono. Los productos que se forman dependen de la presión

de H₂, de tal forma que si la presión es baja se produce CO₂ y H₂ y si la presión es alta se producen ácidos grasos volátiles (**figura 1**) [Fernández, 2008].

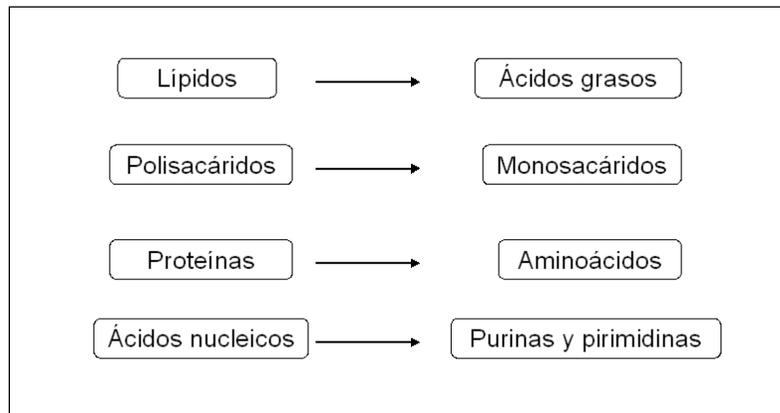
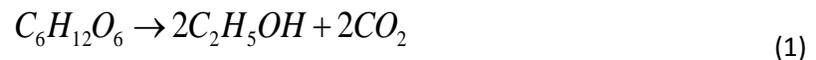


Figura 1. Transformaciones durante la hidrólisis [Fernández, 2008]

Durante la acetogénesis se utilizan los ácidos generados en la acidogénesis para producir ácidos orgánicos simples de bajo peso molecular, CO₂ y H₂. Los ácidos que se generan son ácido acético (CH₃COOH), ácido propiónico (CH₃CH₂COOH), ácido butírico (CH₃CH₂CH₂COOH) y etanol (C₂H₅OH). La producción de ácido acético ocurre mediante dos mecanismos: la deshidrogenación acetogénica y la hidrogenación acetogénica. En la primera se genera acetato a partir de ácidos grasos y alcoholes; en la segunda se produce acetato a partir de CO₂ y H₂ [Fernández 2008]. La reacción representativa de esta etapa es la siguiente:



La etapa de metanogénesis involucra la generación de compuestos simples como CH₄ y CO₂ a partir de ácido acético, metanol, aminas, CO₂ y H₂. La generación de metano se lleva a cabo por diferentes tipos de microorganismos, los cuales requieren de condiciones nutricionales específicas por ello la producción de metano tiene diferentes vías. Las reacciones metanogénicas más comunes son las siguientes [Verma 2002]:



En la **tabla 1** se muestran las principales reacciones involucradas en la degradación de glucosa en el rango mesofílico.

Tabla 1. Reacciones involucradas en la digestión anaerobia de glucosa (Adaptado de Fernández, 2008)

Acidogénesis		
C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glucosa)	→	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (Ácido butírico)+2CO ₂
C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glucosa) + 2H ₂	→	2CH ₃ CH ₂ COOH (Ácido propiónico)+2H ₂ O
C ₆ H ₁₂ O ₆ (Glucosa) + 2H ₂ O	→	2CH ₃ COOH (Ácido acético)+4H ₂ +2CO ₂
Acetogénesis		
CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH (Ácido butírico) + 2H ₂ O	→	2CH ₃ COOH (Ácido acético)
2CH ₃ CH ₂ COOH (Ácido propiónico)+2H ₂ O	→	2CH ₃ COOH (Ácido acético)+CO ₂ +3H ₂
Metanogénesis		
2CH ₃ COOH (Ácido acético)	→	CH ₄ +CO ₂
4H ₂ +CO ₂	→	CH ₄ +2H ₂ O

Las variables de operación a considerar dentro de un proceso de digestión anaerobia incluyen la temperatura, los nutrientes y el pH. La temperatura es una variable muy importante, ya que las reacciones que transforman los diferentes sustratos dependen de la temperatura, en general a mayor temperatura aumenta la rapidez de la transformación. Los organismos anaerobios pueden desarrollarse en un amplio rango de temperaturas, pero dependiendo del rango óptimo para su desarrollo se clasifican en psicrófilicos (T<15°C), mesofílicos (15<T<45°C) y termofílicos (50<T<80°C) [Fernández, 2008].

Los principales nutrientes a considerar en una digestión anaerobia son el carbono, nitrógeno y el fósforo. Para una digestión anaerobia se recomienda una relación C:N de 40, y una relación N:P de 5 [Rajeshwari, 2000]. La relación C:N de la fracción orgánica se encuentra entre 37.5 y 40.7 [Bernal, 1992; Sans, 1995; Rodríguez-Iglesias, 2000]

Los procesos de degradación dentro de un reactor anaerobio están fuertemente influenciados por el pH del medio, ya que afecta el tipo de microorganismos que pueden desarrollarse y la velocidad de las reacciones de degradación. Adicionalmente, el proceso de digestión anaerobia se lleva a cabo por el equilibrio entre diferentes reacciones mediadas por microorganismos, cuya estabilidad depende del desarrollo de los microorganismos que a su vez depende del pH [Fernández 2008]. El pH del ambiente acuoso dentro de un proceso de digestión anaerobia debe de estar dentro del rango de 6.5-7.5, ya que las bacterias formadoras de metano no se pueden desarrollar por debajo de un pH de 6.2 [Tchobanoglous, 1993].

Los diferentes procesos de digestión anaerobia se pueden clasificar dependiendo de la concentración de sólidos (expresada como materia seca) en el interior del reactor. De esta forma, cuando se tiene un contenido de sólidos inferior al 10 % se denomina digestión húmeda (rango típico de sólidos totales entre 4 y 8 %), contenido de sólidos intermedio de 10 a 20 % digestión anaerobia semihúmeda o semiseca y contenido de sólidos mayor a 20 % se denomina digestión anaerobia seca [Fernández, 2008]. En la **figura 2** se muestran las etapas de la digestión anaerobia.

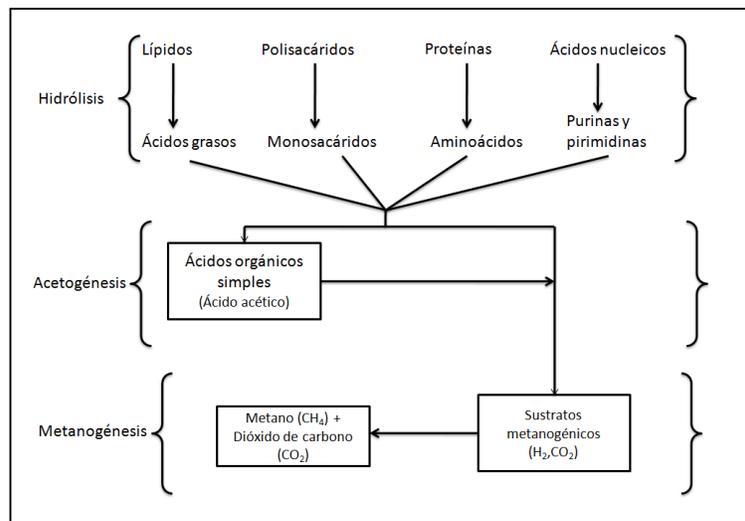


Figura 2. Etapas de la digestión anaerobia [Adaptado de Tchobanoglous, 1993]

3.2.3. Producción de biogás

Se estima que la generación de los gases principales se produce en cinco etapas más o menos diferenciadas. La fase I, también llamada fase de ajuste, es la fase en la que los componentes orgánicos biodegradables de los RSU comienzan a degradarse por la acción microbiana. En esta fase la descomposición se lleva a cabo en condiciones aerobias debido al aire que pudo haber quedado atrapado en los residuos. La fuente principal de los microorganismos que llevan a cabo la descomposición aerobia y anaerobia es el suelo que se utiliza como cobertura del relleno sanitario, los lodos de plantas de tratamiento de agua residual y los lixiviados.

En la fase II ó fase de transición, el oxígeno se agota y comienzan las condiciones anaerobias. En esta etapa, los nitratos y sulfatos, que pueden servir como receptores de electrones, son generalmente reducidos a nitrógeno gas y sulfuro de hidrógeno. En esta fase, el pH de los lixiviados (si se llegan a formar), empieza a disminuir debido al inicio en la producción de CO_2 y ácidos orgánicos.

En la fase III(fase ácida) la actividad microbiana iniciada en la fase II se acelera, se producen ácidos orgánicos y pequeñas cantidades de hidrógeno gaseoso. Esta etapa se puede subdividir en tres procesos. En el primero ocurre la hidrólisis (transformación mediada por enzimas) de compuestos de alta masa molecular (lípidos, polisacáridos, proteínas y ácidos nucleicos) a compuestos adecuados para obtención de energía y carbono celular por los microorganismos. La segunda etapa (acidogénesis) involucra la conversión de los compuestos anteriormente formados en compuestos intermedios de baja masa molecular como ácido acético y ácidos orgánicos (por ejemplo ácido fólvico). El principal gas producido durante esta etapa es el CO_2 aunque también se producen pequeñas cantidades de H_2 . Los microorganismos presentes en esta etapa son bacterias anaerobias conocidas como acidogénicas (productoras de ácidos). Debido a la formación de ácidos y a la presencia de CO_2 , el pH de los lixiviados disminuye a valores de 5 o menores, lo que ocasiona que algunos constituyentes inorgánicos (principalmente metales) solubilicen en los lixiviados.

En la fase IV ó fase de formación de metano, las bacterias se encargan en convertir el ácido acético y el hidrógeno gaseoso en CH_4 y CO_2 . En esta fase, la formación de ácidos y la producción de metano ocurren simultáneamente, aunque la producción de ácido es considerablemente menor.

Debido al consumo de los ácidos orgánicos y del hidrógeno gaseoso el pH de los lixiviados comienza a aumentar.

La fase V (fase de maduración) ocurre cuando la materia orgánica fácilmente biodegradable ha sido transformada en CH_4 y CO_2 . Debido a la migración de humedad a través de los residuos durante el proceso de degradación, nuevo material biodegradable estará disponible para su conversión y el proceso continuará. La velocidad de producción de gas disminuye con el tiempo como consecuencia del consumo de la materia degradable y la remoción de nutrientes por los lixiviados. La duración de cada fase dependerá de la cantidad y distribución de los componentes orgánicos dentro del relleno sanitario, la disponibilidad de nutrientes, el contenido y movimiento de la humedad y el grado de compactación de los residuos.

Los gases producidos dentro de un relleno sanitario se dividen en gases principales y gases traza. Los gases principales resultan de la descomposición de la materia orgánica, mientras que los gases traza son el producto de la vaporización de compuestos presentes en los residuos sólidos. Algunos de los gases traza pueden ser tóxicos y pueden presentar un riesgo para la salud pública. Los principales gases producidos en un relleno sanitario incluyen: amoníaco (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrógeno (H_2), sulfuro de hidrógeno (H_2S), metano (CH_4), nitrógeno (N_2) y oxígeno (O_2). La composición típica de estos gases se muestra en la tabla 2:

Tabla 2. Porcentajes de los componentes del gas producido en un relleno sanitario (Adaptado del Tchobanoglous, 1993).

Componente	Porcentaje (base volumen seco)
Metano	45-60
Dióxido de carbono	40-60
Nitrógeno	2.0-5.0
Oxígeno	0.1-1.0
Sulfuros, disulfuros, mercaptanos, etc.	0-1.0
Amoníaco	0.1-1.0
Hidrógeno	0-0.2
Monóxido de carbono	0-0.2
Constituyentes traza	0.01-0.6

Estos gases pueden disolverse en los lixiviados, la cantidad dependerá de su concentración en la fase gas, de acuerdo con la ley de Henry. En la **figura 3** se muestran las etapas típicas de un proceso anaerobio en un relleno sanitario.

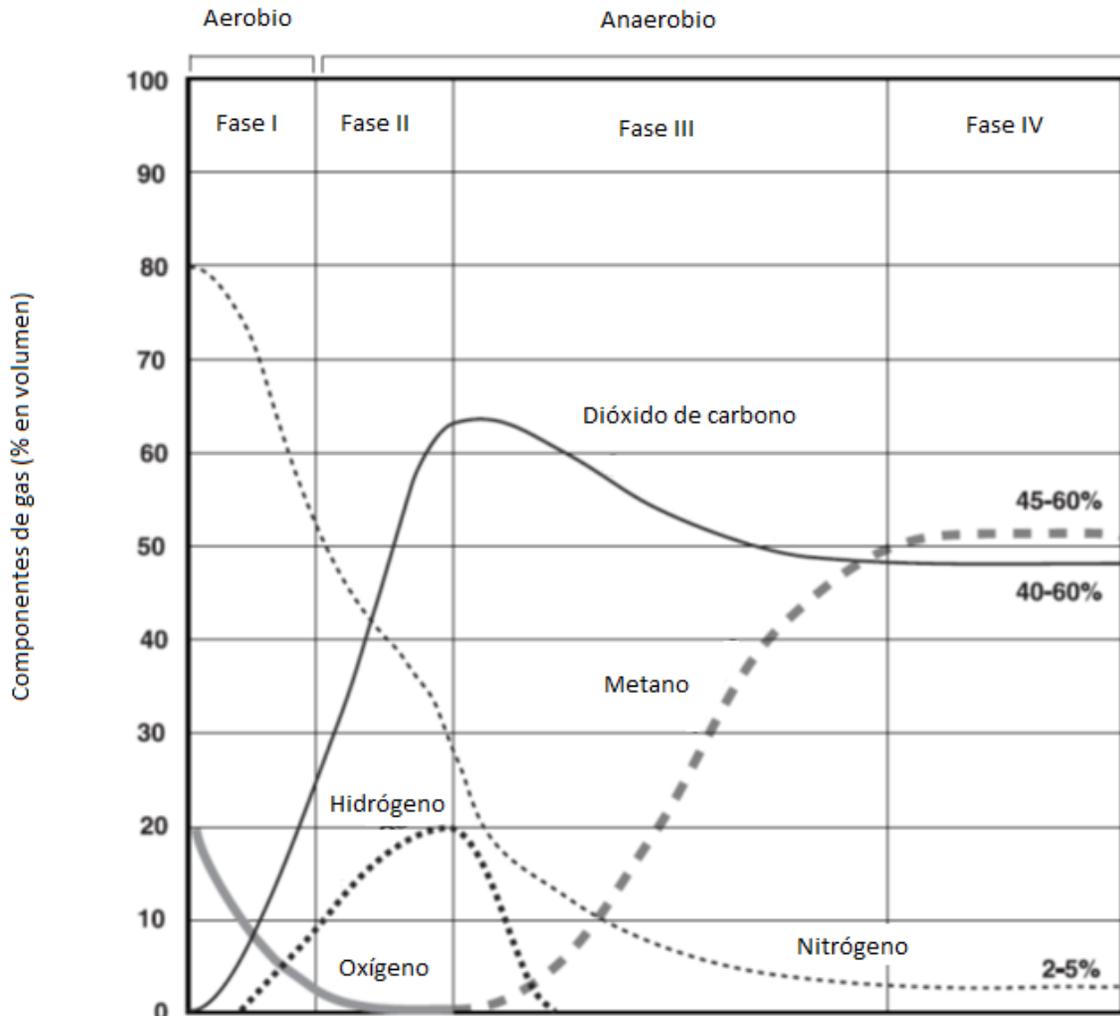


Figura 3. Etapas de un proceso anaerobio en un relleno sanitario en términos de componentes gaseosos [Adaptado de Tchobanoglous, 1993]

3.3. Degradación de polímeros

La degradación de polímeros se origina por factores ambientales como luz, calor, humedad, condiciones químicas o actividad biológica. Estos procesos inducen cambios en las propiedades funcionales de los polímeros provocando el rompimiento de enlaces y subsecuentes transformaciones químicas. La degradación se refleja en cambios en las propiedades mecánicas, ópticas ó eléctricas, en la formación de grietas, decoloración, etc. Los cambios incluyen el rompimiento de la cadena polimérica, transformaciones químicas y la formación de nuevos grupos funcionales. Cuando la degradación se origina por energía térmica se le denomina termodegradación; si la radiación ultravioleta es la fuente de energía que produce la degradación se le denomina fotodegradación; finalmente, si los microorganismos son los que llevan a cabo el proceso de transformación, entonces se le denomina biodegradación [Pospisil, 1997].

3.3.1. Termodegradación

La degradación térmica de los polímeros es un deterioro molecular que resulta del calentamiento. A altas temperaturas los componentes de la cadena polimérica comienzan a separarse y a reaccionar entre sí. Las reacciones químicas que se producen conllevan a cambios físicos y químicos de las propiedades originales. La degradación térmica generalmente involucra cambios en el peso molecular y su distribución, reducción de la ductilidad, fragilización, cambios en el color, fracturas y reducción general de la mayoría de las propiedades deseadas [Olayan, 1996].

3.3.2. Fotodegradación

La fotodegradación se debe a la tendencia natural de la mayoría de los polímeros a reaccionar gradualmente con el oxígeno atmosférico en presencia de luz. Para lograr este efecto se emplean agentes sensibles a la luz para acelerar esta tendencia natural. El mecanismo de fotodegradación involucra la absorción de luz ultravioleta que provoca la generación de radicales libres. Estos radicales libres promueven un proceso de auto-oxidación que conlleva al rompimiento eventual de

la cadena polimérica [Ammala, 2011]. Se cree que la inestabilidad de los polímeros proviene de la presencia de impurezas (cómo grupos carbonilo e hidroperóxido) que se forman durante su proceso de fabricación. El grupo hidroperóxido (-CH-OOH) es el principal producto de oxidación y es inestable al calor y a la luz. Se descompone para producir dos radicales libres que pueden participar en una reacción en cadena. La presencia de grupos carbonilo en un polímero degradado indica que ha ocurrido oxidación y que el material es vulnerable a más degradación ya que estos grupos son sensibles a la luz.

3.3.3. Biodegradación

La biodegradación es un proceso natural en el cual sustancias orgánicas complejas son transformadas en sustancias más simples por la acción de microorganismos. La biodegradación puede llevarse a cabo en presencia de oxígeno, en cuyo caso se le denomina biodegradación aerobia y en ausencia de oxígeno, que se denomina biodegradación anaerobia.

El PE es un material de difícil biodegradación debido a que sus moléculas presentan un alto peso molecular (entre cientos y miles de KDa), lo que le impide la entrada a la célula. Cuando se trata de macromoléculas, los microorganismos utilizan enzimas extracelulares que fragmentan las moléculas a tamaños menores que pueden pasar a través de la membrana celular. Otro factor que contribuye a la baja degradabilidad del PE es que su molécula contiene enlaces C-C y C-H que no son susceptibles a ataque nucleofílico ó electrofílico, sus posibilidades de reactividad química se limitan a reacciones con radicales. Las moléculas de polietileno están densamente alineadas y son altamente hidrofóbicas por lo que la posibilidad de difusión de agua y de moléculas reactivas producidas por microorganismos es limitada [Koutney 2006]. La mayoría de los polímeros sintéticos no son biodegradables ya que en general son hidrofóbicos [Limón, 2001].

Por ello se crearon los aditivos, para cambiar las propiedades de los polímeros y mejorar su susceptibilidad a la degradación. Un aditivo puede inducir la biodegradación por dos vías, la primera es mediante la degradación del aditivo de bajo peso molecular y la segunda mediante la oxidación del polímero. Ambos mecanismos producen una disminución en el peso molecular de las cadenas del polímero lo que facilita la asimilación microbiana. Adicionalmente, la cadena polimérica que ha sido oxidada puede absorber agua debido a la presencia de grupos carbonilo, lo

que permite a los microorganismos actuar en su estructura. Se ha reportado el fenómeno de oxidación biológica de hidrocarburos lineales a alcoholes, grupos cetónicos y/o aldehídos [Schegele 1976]. Los cuales son posteriormente degradados mediante la acción de enzimas en un proceso conocido como oxidación- β . El producto final de la biodegradación de estos productos es CO_2 y H_2O [Klemchuk, 1990].

La mayoría de los productos de oxidación biológica (compuestos de bajo peso molecular) son utilizados para su crecimiento. Se ha reportado, que para alcanzar niveles aceptables de biodegradación en un periodo razonable de tiempo, el peso molecular promedio de los productos de oxidación debe ser menor a 5000Da [Ammala, 2011]. Durante la degradación microbiana, ocurre una disminución en los grupos carbonilo, que indica su utilización por microorganismos para crecimiento. Eventualmente, los microorganismos degradan los pequeños segmentos de polímero para formar dióxido de carbono y agua como productos finales. Este proceso requiere de la participación de diferentes organismos por etapas, uno rompe el polímero en sus monómeros constituyentes, otro utiliza los monómeros y excreta compuestos más simples y finalmente otro utiliza los subproductos excretados para producir biomasa [Aamer, 2008].

3.3.4. Oxo-biodegradación

El término oxobiodegradación se utiliza para describir el proceso de degradación de polímeros en dos etapas. La primera etapa involucra la reacción del oxígeno en el aire con el polímero. La cadena polimérica es oxidada, ya sea por calor o luz ultravioleta, lo que produce fragmentos moleculares más pequeños. Esta primera etapa es abiótica. La incorporación de oxígeno a la cadena polimérica resulta en la formación de grupos funcionales como ácidos carboxílicos o hidrocarboxílicos, ésteres, así como aldehídos y alcoholes. Los polímeros a base de hidrocarburos cambian su comportamiento de hidrofóbico a hidrofílico permitiendo a los fragmentos producidos absorber agua. La segunda etapa es la biodegradación de los productos de oxidación por microorganismos (bacterias, hongos y algas) que consumen los fragmentos oxidados de la cadena polimérica para formar CO_2 , H_2O y biomasa. La oxidación abiótica inicial es una etapa importante ya que determina la velocidad de todo el proceso.

4. Metodología

4.1. Metodología esquemática

En las **figuras 4 y 5** se muestra el resumen de la metodología a seguir. La **figura 4** incluye la metodología empleada para la obtención de películas de polietileno con pretratamiento y la **figura 5** muestra la metodología utilizada para la construcción y preparación de los reactores experimentales. La **figura 6** muestra esquemáticamente el contenido de cada uno de los reactores.

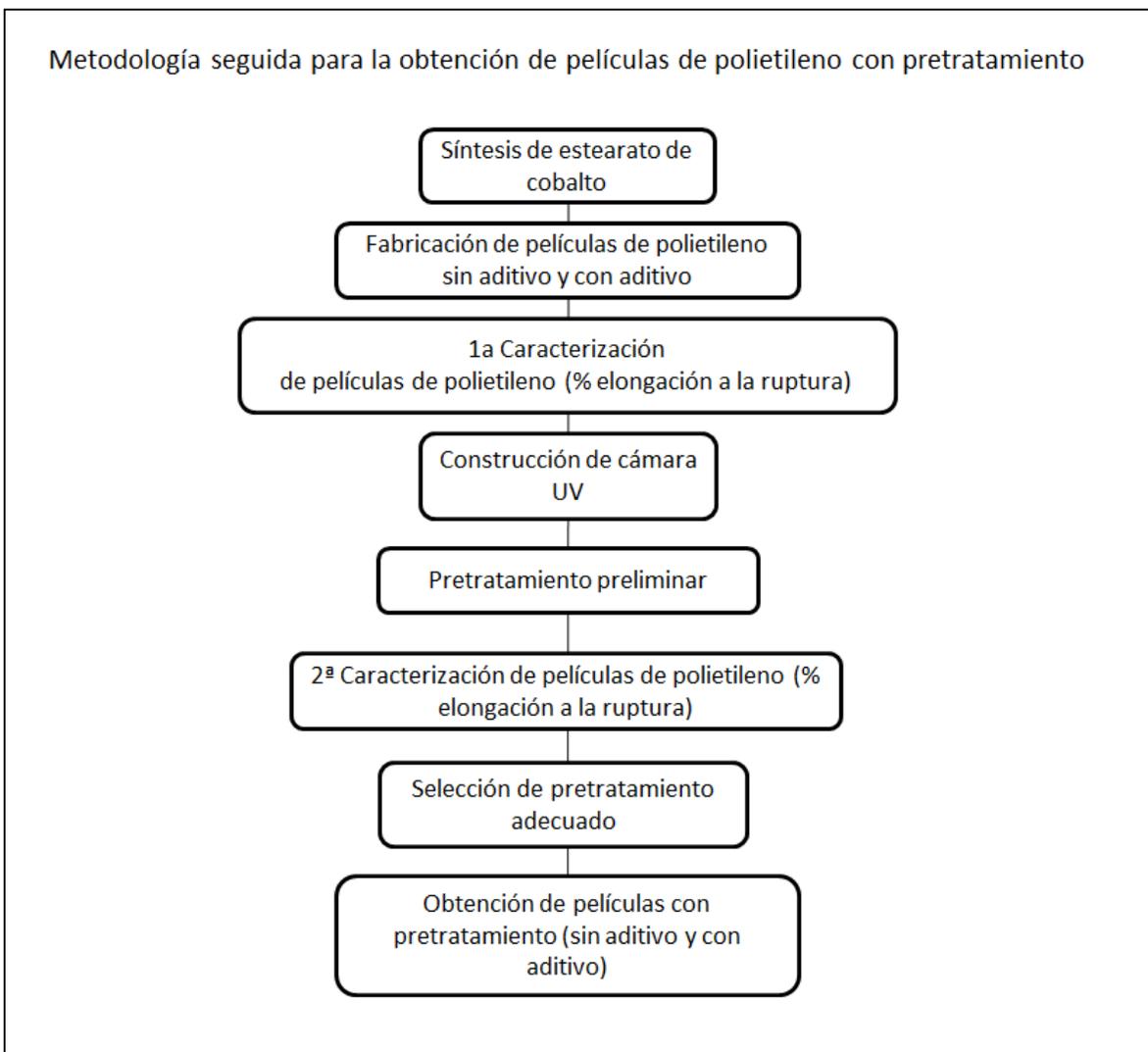


Figura 4. Metodología para la obtención de las películas de polietileno con pretratamiento.

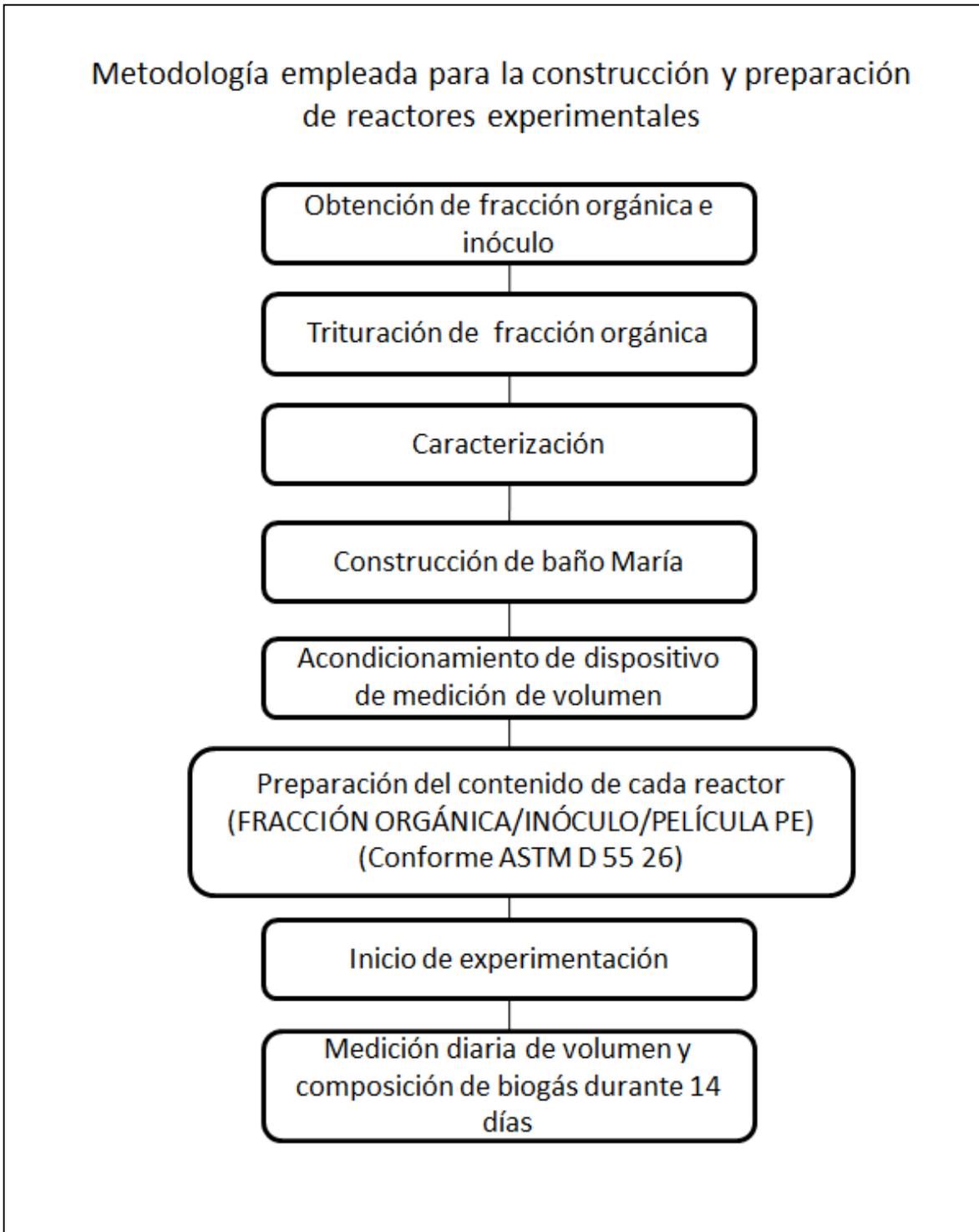


Figura 5. Metodología para la construcción y preparación de reactores experimentales.

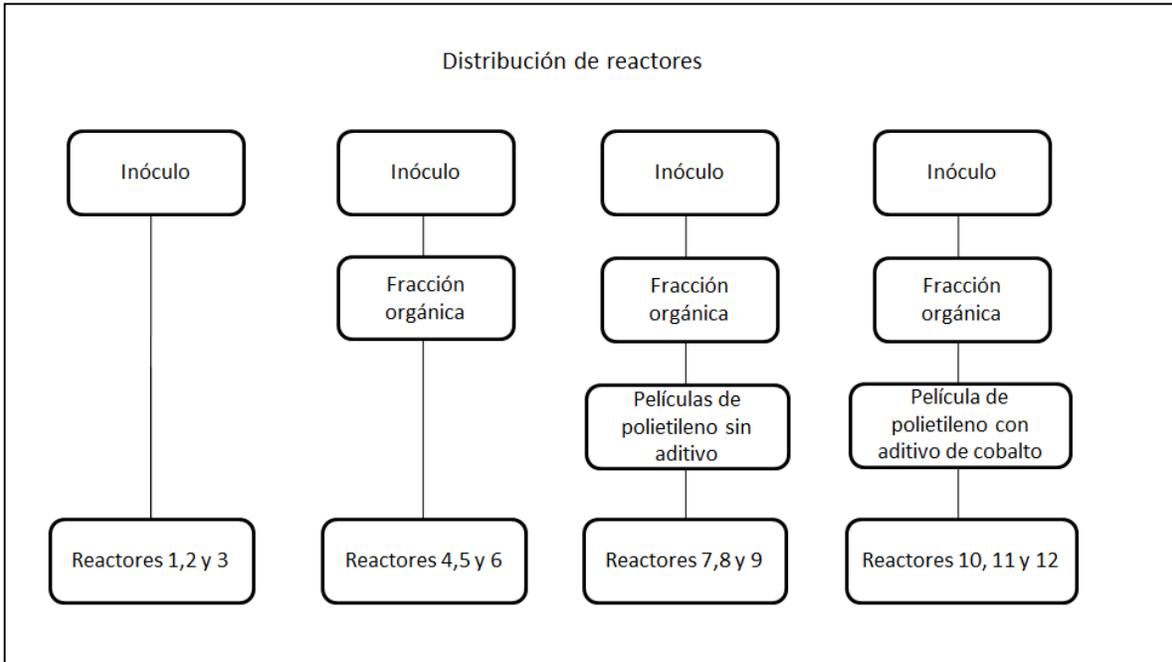


Figura 6. Distribución de reactores

4.2. Metodología para obtención de películas de polietileno con pretratamiento.

4.2.1. Síntesis de estearato de cobalto.

Se decidió fabricar películas de polietileno con estearato de cobalto ya que es una de las sales metálicas más utilizadas en la fabricación de aditivos prodegradantes [Ammala, 2011]. Las concentraciones reportadas en la literatura para la fabricación de bolsas oxobiodegradables oscilan entre 1 y 10 %, pero se debe considerar que estos porcentajes incluyen una mezcla de aditivo prodegradante y antioxidantes, por lo que la cantidad real de aditivo es menor. Estudios previos han demostrado que un porcentaje de aditivo de estearato de cobalto menor a 5 % provoca una termodegradación muy agresiva, llegando a degradar el polímero en tiempos muy cortos cuando se le somete a una temperatura de 50°C. Se seleccionó una concentración menor a 5 %, para permitir un proceso de degradación menos pronunciado [Roy, 2006].

El estearato de cobalto se fabricó de acuerdo al procedimiento seguido por Heaton [Heaton 1960]. La metodología se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones en Materiales y fue la siguiente:

Se mezclaron dos volúmenes de una solución de estearato de sodio 0.25M a 90°C con un volumen de solución de cloruro de cobalto 0.375M a temperatura ambiente. Esta mezcla se agitó durante 20 min. a una temperatura entre 70 y 80°C y se filtró mediante succión a través de un embudo filtrante. El estearato de cobalto precipitó y se lavó cinco veces con pequeñas cantidades de agua destilada a 80°C. Finalmente se secó en vacío durante 2 hrs. a una temperatura entre 75 y 80°C. Se obtuvieron aproximadamente 2 gramos de estearato de cobalto, el cuál es un polvo de color violeta. En la **figura 7** se muestra el aditivo de estearato de cobalto.

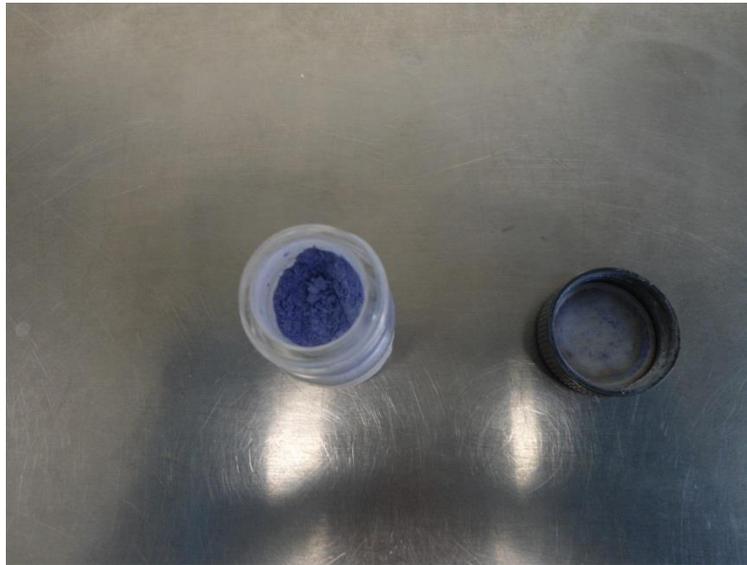


Figura 7. Aditivo de estearato de cobalto

4.2.2. Fabricación de películas de polietileno.

El material seleccionado para la fabricación de las películas de polietileno fue polietileno de baja densidad. Esta decisión se tomó en base a que se han realizado diversas investigaciones relacionadas con la degradación de este material además de que se ha reportado que es más susceptible a degradación abiótica (degradación térmica y por radiación UV) que el PEAD [Ammala 2011]. Por ejemplo, se estudió la biodegradabilidad de PEBD con el aditivo TDPA en condiciones controladas de laboratorio [Chiellini, 2005], un año después se evaluó la degradación térmica de películas de PEBD con el mismo aditivo [Chiellini, 2006]. También en el 2006 se sometieron películas de PEAD y PEBD con aditivo Reverte a radiación UV para estudiar su degradación [Barclay 2006]. Y se determinó el efecto de diferentes aditivos de cobalto en películas de PEBD bajo el efecto de radiación UV [Roy, 2005 y 2006]. Por lo anterior se utilizaron gránulos de PEBD del tipo PX-20020X, hecho en México y fabricado por PEMEX para fabricar las películas de polietileno (figura 8).

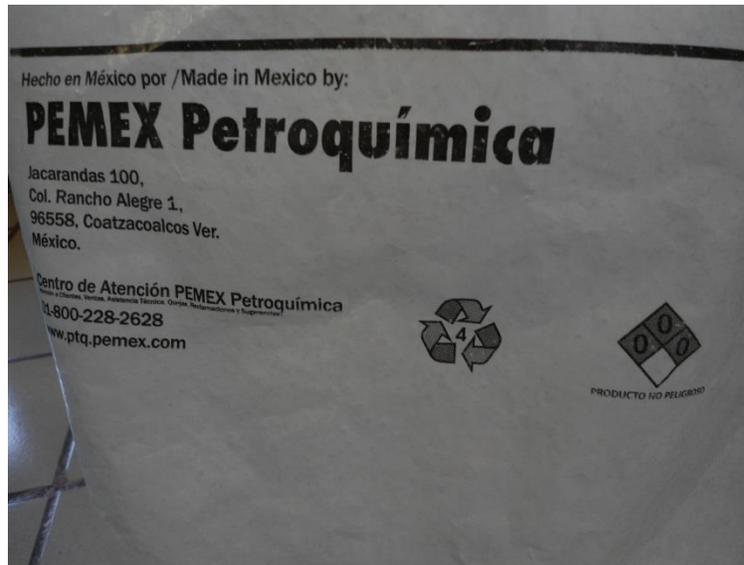


Figura 8. Polietileno de baja densidad en forma de gránulos fabricado por PEMEX.

Se fabricaron dos tipos de películas de PEBD: sin aditivo y con aditivo. Las películas sin aditivo se utilizaron como punto de referencia para representar bolsas de PEBD no degradables; y las películas con aditivo se emplearon para representar bolsas con aditivo que llegan a un relleno sanitario.

Para la fabricación de las películas se contó con la ayuda de la empresa PLAFUSA S.A. de C.V. en donde se tiene un departamento de investigación y desarrollo en el que se fabrican todo tipo de películas para experimentación e industria. La fabricación de las películas es mediante el método de extrusión para lo cual se cuenta con una máquina extrusora de dado plano mono husillo (tornillo sin fin que impulsa el material) que se tiene que alimentar con la mezcla de pellets y aditivo. En realidad este proceso no es el más adecuado ya que puede producir un material poco homogéneo. Esto se logra utilizando una máquina extrusora con doble husillo que produce un material más homogéneo, pero en esta empresa sólo podíamos disponer de esta máquina.

Para la preparación del polietileno con aditivo se pesó una cierta cantidad de polietileno y la parte proporcional de aditivo que cumpliera con el porcentaje en peso seleccionado. Estas cantidades se mezclaron por agitación manual dentro de un contenedor de vidrio. Este método de mezclado no garantiza una distribución homogénea entre el aditivo y el polietileno, pero se utilizó debido a su facilidad y rapidez.

En la **figura 9** se pueden ver el polietileno y el aditivo antes de ser mezclados y en la **figura 10** se puede ver el color que toman los gránulos después del mezclado por agitación. Como se puede observar, una gran cantidad de aditivo se adhirió a las paredes del envase de vidrio. Por lo tanto, la proporción exacta de porcentaje en peso en realidad no se cumple.



Figura 9. Envase donde se mezcló el polietileno y el aditivo.



Figura 10. . Gránulos y aditivo después de la mezcla por agitación.

Este procedimiento se repitió hasta tener un peso total de 1000g de mezcla polietileno más aditivo (figura 11).



Figura 11. Envase con 1000g de mezcla entre polietileno y aditivo

La máquina extrusora produce películas por laminado. Para su correcto funcionamiento se tiene que calentar previamente durante 30min. Una vez preparada se debe limpiar con el mismo tipo de polietileno del que se fabricarán las películas, esto es con el fin de eliminar impurezas. Se obtuvo 1 kg de PEBD sin aditivo y 1 kg de PEBD con aditivo, de aproximadamente 25 μm de espesor y 10 cm de ancho (figura 12). Estas películas se caracterizaron mediante la medición de su porcentaje de elongación a la ruptura (primera caracterización), ya que es uno de los parámetros que se utilizan para determinar posteriormente el grado de degradación una vez que las películas se han sometido a radiación UV, temperatura o microorganismos [Roy, 2006].



Figura 12. Películas de polietileno con aditivo de estearato (izquierda) de cobalto y sin aditivo (derecha).

4.2.3. Primera caracterización de películas de polietileno.

Una vez fabricadas las películas de polietileno con y sin aditivo, se procedió a caracterizarlas en términos de su porcentaje de elongación a la ruptura (% ER). Este procedimiento consiste en tomar una porción del material que se desea caracterizar (en estos estudios se le denomina probeta) previamente cortada a las dimensiones requeridas por el equipo y someterla a una fuerza de tensión. Debido a la fuerza aplicada, el material se deformará y eventualmente se romperá. La longitud del material en el momento de romperse se utiliza para calcular el % ER, el cuál es característico de cada material e indica el estado de sus propiedades mecánicas.

Estas mediciones se llevaron a cabo en la Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco (UAM-A), en el Laboratorio de Tecnologías Sustentables, con la ayuda de una máquina de ensayos universales (**figura 13**).

Debido al tipo de manufactura, que es mediante laminado, las películas de polietileno presentan diferentes propiedades mecánicas dependiendo de la dirección en la que se tome la medición. En la **figura 14** se muestran las dos direcciones que se consideraron para determinar el % ER. A la

dirección en la que sale la película del extrusor se le llamó horizontal y a la dirección perpendicular se le llamó vertical.

Las pruebas se programaron a una rapidez de deformación de 100mm/min, con una longitud inicial entre soportes (pinzas de sujeción que sostienen el material) de 5 cm y un límite de detección de 0.04 N. Para la realización de estas pruebas se cortaron las películas de polietileno con 1 cm de ancho y 10cm de longitud (**figura 15**).



Figura 13. Máquina de ensayos universales

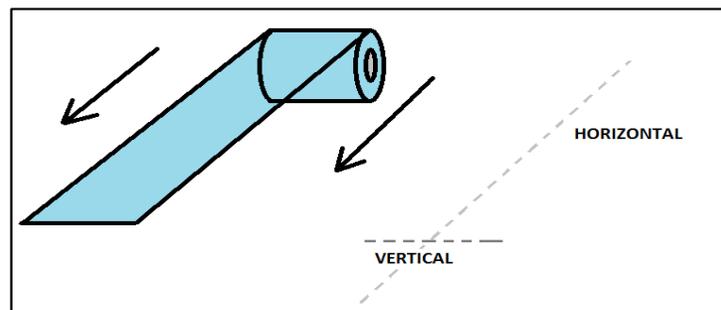


Figura 14. Direcciones en las que se midió la película de polietileno.

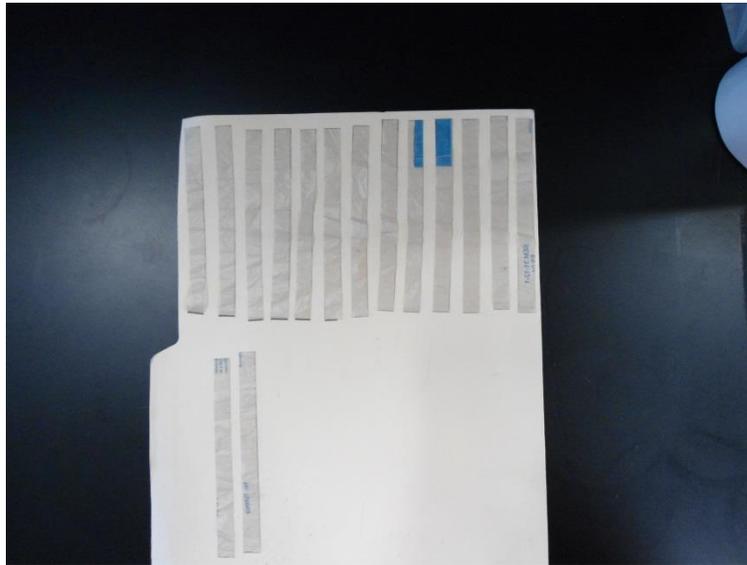


Figura 15. Películas de polietileno con las medidas requeridas para la prueba de porcentaje de elongación a la ruptura.

4.2.4. Construcción de cámara UV.

Se ha demostrado que para que ocurra biodegradación en películas de PE, el peso molecular debe ser menor o igual a 5000g/mol [Ammala, 2011]. Para lograr este peso molecular se pueden aplicar diferentes tratamientos a las películas de polietileno, entre ellos los térmicos y de radiación UV. Para este trabajo se seleccionó un tratamiento de radiación UV ya que existen en la literatura investigaciones precisas sobre la exposición de PE a radiación UV [Bonhomme, 2003; Barclay, 2006; Mannle, 2004; Roy, 2005 y 2006; Vogt, 2009]. La metodología empleada para obtener películas de polietileno con pretratamiento consistió en una exposición UV para producir una disminución en su % ER ya que es un indicador indirecto del peso molecular del plástico. Si el 75 % o más de las probetas presentan un % ER menor o igual a 5 % entonces se considera que las películas ya se han degradado hasta un peso molecular menor a 5000g/mol [Ammala, 2011].

Para la realización del pretratamiento se construyó una cámara de radiación UV utilizando como modelo una cámara de intemperismo acelerado desarrollada en la Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Azcapotzalco [Rabell, 2012]. La construcción de este equipo se basó en la norma internacional ASTM D 5208 que trata sobre un procedimiento estándar para la exposición

de plásticos fotodegradables a radiación UV. Dicha metodología no se aplicó en la construcción de esta cámara UV ya que no se contaba con todos los elementos para aplicarla formalmente. Por lo tanto, los resultados obtenidos en este trabajo no pueden compararse con estudios en los que si se siguió dicha norma.

Se utilizó un mueble de madera como estructura y se le acoplaron 8 lámparas de radiación UV marca ATLAS (**figura 16**).



Figura 16. Mueble utilizado para construir la cámara de radiación UV.

Se colocaron interruptores de presión en cada una de las puertas para cortar el suministro de energía y apagar las lámparas al momento de abrir la cámara. Las paredes interiores del mueble fueron revestidas con espejos para maximizar la radiación UV (**figura 17**).



Figura 17. Cámara de radiación UV. Se pueden observar las lámparas y los espejos.

4.2.5. Pretratamiento UV.

Para conocer la homogeneidad de la radiación dentro de la cámara UV se sometieron películas de polietileno sin y con aditivo a 1, 3, 5 y 7 días de exposición, para después determinar el efecto que tuvo la radiación en su % ER. De acuerdo a la estructura interior de la cámara UV existen diferentes posiciones donde las películas se colocaron, en la **figura 18** se ilustra un sistema para localizar las películas dentro de la cámara.

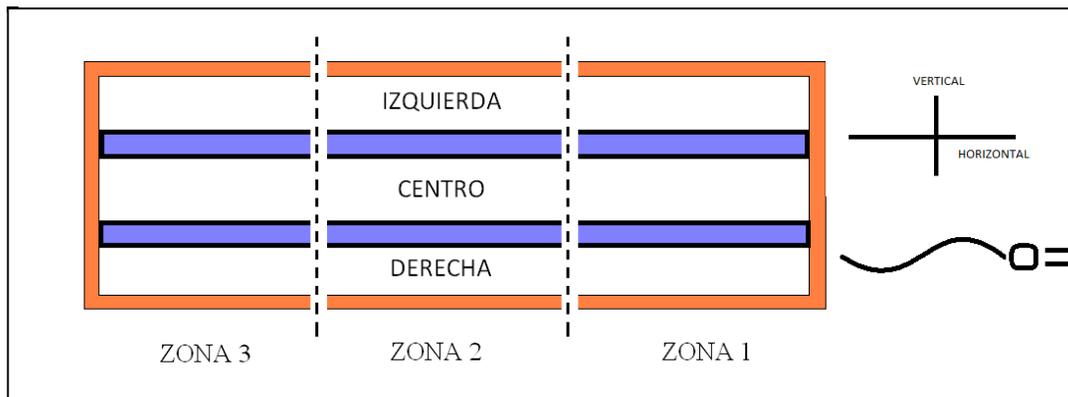


Figura 18. . Sistema para localizar una película de polietileno dentro de la cámara UV.

Este sistema de referencia resulta de visualizar la cámara UV desde arriba. De acuerdo con esto se tienen tres posiciones en la dirección horizontal (zona 1, zona 2 y zona 3) y tres posiciones en la dirección vertical (izquierda, centro y derecha), dando un total de 9 posiciones donde se pueden colocar las películas. Cada una de las 9 posiciones tiene una longitud aproximada de 30cm.

Las películas se colocaron entre las lámparas como se muestra en la **figura 19**, la cual muestra una sección transversal. A lo largo de la cámara se ajustaron unos soportes de madera con hilos cáñamo para poder colocar las películas, las cuales se fijaron con ganchos de madera (**figura 20**).

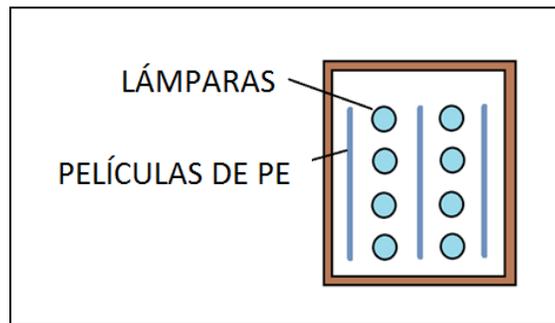


Figura 19. Sección transversal de la cámara UV. Se puede observar la forma en que fueron colocadas las películas de polietileno.



Figura 20. . Películas de polietileno en presencia de radiación UV y sostenidas mediante ganchos de madera.

4.3. Metodología para construcción y preparación de reactores experimentales.

4.3.1. Fracción orgánica e inóculo.

Se seleccionó la estación de transferencia de Coyoacán como la fuente donde se obtuvo la muestra de residuos sólidos orgánicos. En la estación de transferencia se realizó el método del cuarteo de acuerdo con la norma oficial mexicana NMX-AA-15-1985 (**figura 21**) para obtener una muestra representativa de la fracción orgánica que llega al relleno sanitario. Se obtuvieron aproximadamente 25 kg de residuos orgánicos que se almacenaron en bolsas de 1 kg con sello hermético (**figura 22**) y se almacenaron dentro de un ultracongelador a -20°C (**figura 23**).



Figura 21. Método del cuarteo para obtener una muestra de la fracción orgánica que llega a la estación de transferencia de Coyoacán.



Figura 22. Residuos orgánicos dentro de bolsas con sello hermético.



Figura 23. Residuos dentro de un ultracongelador a -20°C

Para acelerar el proceso de biodegradación los reactores fueron inoculados con lodos anaerobios, los cuales contienen microorganismos adaptados a las condiciones que se presentan en etapas avanzadas del proceso de biodegradación dentro de un relleno sanitario. En diferentes estudios en donde se evaluó la degradación de plásticos en reactores anaerobios, se utilizaron lodos anaerobios de plantas de tratamiento de aguas residuales [Mohee, 2008; Cho, 2011; Massardier,

2006]. Para este trabajo se utilizaron lodos anaerobios provenientes de una planta de tratamiento de aguas residuales de una empresa cervecera.

La caracterización de los lodos se realizó en disoluciones del inóculo en agua destilada, en proporción 1:5 [ASTM D 5526].

4.3.2. Trituración de fracción orgánica.

Se mezclaron los residuos y se trituraron en dos etapas: la primera mediante una trituradora industrial de 3[HP] (**figura 24** y **figura 25**) y la segunda con un molino de grano de tal forma que el tamaño de partícula después de los dos procesos fue de entre 1 y 2 mm (**figura 26** y **figura 27**). Se ha encontrado que tamaños de partícula menores mejoran la biodegradación de los residuos debido al aumento del área superficial [Mostafa, 2002; Walker, 2009].



Figura 24. Trituradora industrial en el laboratorio de Ingeniería Sanitaria



Figura 25. Residuos después de la primera trituración.



Figura 26. . Molino de semillas.



Figura 27. Residuos después de la trituración con el molino de semillas.

4.3.3. Caracterización fracción orgánica e inóculo.

Después de la trituración de la fracción orgánica se procedió a caracterizarla en términos de humedad, sólidos totales (ST), sólidos volátiles (SV), nitrógeno total y pH de acuerdo con las normas NMX AA 016 1984, APHA-AWWA-WEF 2540-D (2005), APHA-AWWA-WEF 2540-E (2005), NMX AA 24 1984 y NMX AA 025 1984.

La metodología para determinar el nitrógeno total que viene descrita en la norma NMX AA 24 1984 se modificó para adecuarla a los residuos orgánicos que se utilizaron. Se emplearon cantidades menores de reactivos y se obtuvieron mejores resultados. En las **figuras 28 y 29** se presentan las muestras de fracción orgánica dentro de los matraces Kjeldahl antes y después de la digestión. La **figura 30** muestra una parte del procedimiento para la determinación de pH, y en la **figura 31** se observan las muestras después del procedimiento para determinar sólidos volátiles.



Figura 28. Determinación de nitrógeno total por el método Kjeldahl.

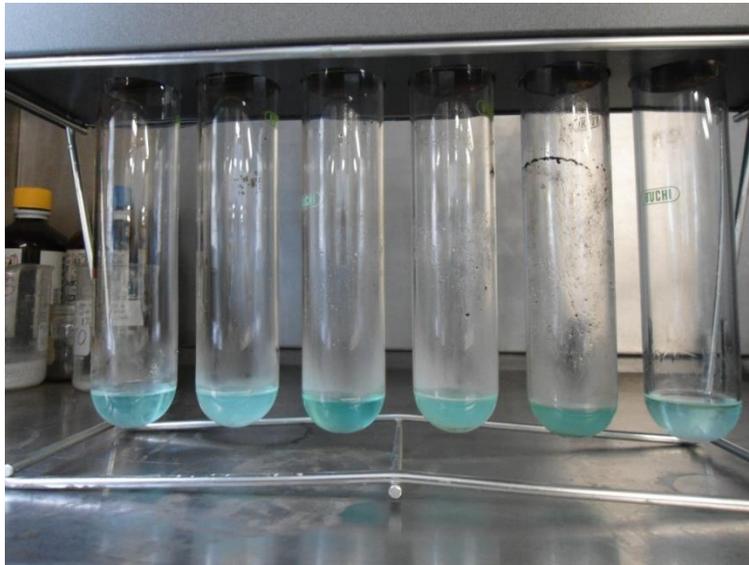


Figura 29. . Determinación de nitrógeno total, muestras después de la digestión.



Figura 30. Determinación de pH.



Figura 31. Determinación de sólidos volátiles.

4.3.4. Baño María.

Dentro de un relleno sanitario las máximas temperaturas que se han reportado oscilan entre 40 y 65°C [Hanson, 2010]. Se seleccionó la temperatura de 55°C porque es de las mayores que se presentan en un relleno sanitario además de que en condiciones termofílicas el proceso de biodegradación anaerobia se acelera [Esposito, 2010].

El baño maría funciona con dos resistencias eléctricas de 500W a 220V que están conectadas a un controlador marca AUTONICS que mantiene la temperatura en el rango deseado (**figuras 32 y 33**).



Figura 32. Baño María en el que se colocarán los reactores



Figura 33. Controlador conectado a las resistencias y que regula la temperatura del baño María.

4.3.5. Reactores.

Se utilizaron contenedores de vidrio de 1000 mL de los empleados para almacenar conservas. A cada reactor se le introdujo una mezcla de fracción orgánica/inóculo/polietileno, y se selló herméticamente con la ayuda de un tapón de hule para asegurar el ambiente anaerobio. Este tapón presentaba dos orificios: el primero tenía como función permitir la colocación de un *septum* para poder realizar toma de muestra del biogás sin provocar fugas y el segundo permitió la conexión entre el reactor y el dispositivo de medición de volumen.

La medición de volumen se realizó mediante la técnica de probeta invertida que consiste en el desplazamiento de volumen de una cierta cantidad de agua dentro de una probeta. En la **figura 34** se muestra el esquema del dispositivo experimental y en la **figura 35** se muestra el arreglo real.

El contenedor que se muestra entre el reactor y la probeta invertida (**figura 34**) se utilizó como trampa de agua. El baño maría funciona con una resistencia conectada a un controlador, el cual le indica que se tiene que encender si la temperatura es menor al límite establecido, al contrario, si la temperatura sobrepasa dicho límite el controlador apaga la resistencia. Pero debido a que el sistema tiene una inercia térmica la temperatura oscila alrededor del valor establecido. En el

intervalo en el que la temperatura es menor, la contracción del gas dentro del reactor genera una presión vacuométrica que comienza a succionar líquido de la probeta invertida. El líquido que es absorbido se almacena en la trampa y así se evita que lleguen a los reactores.

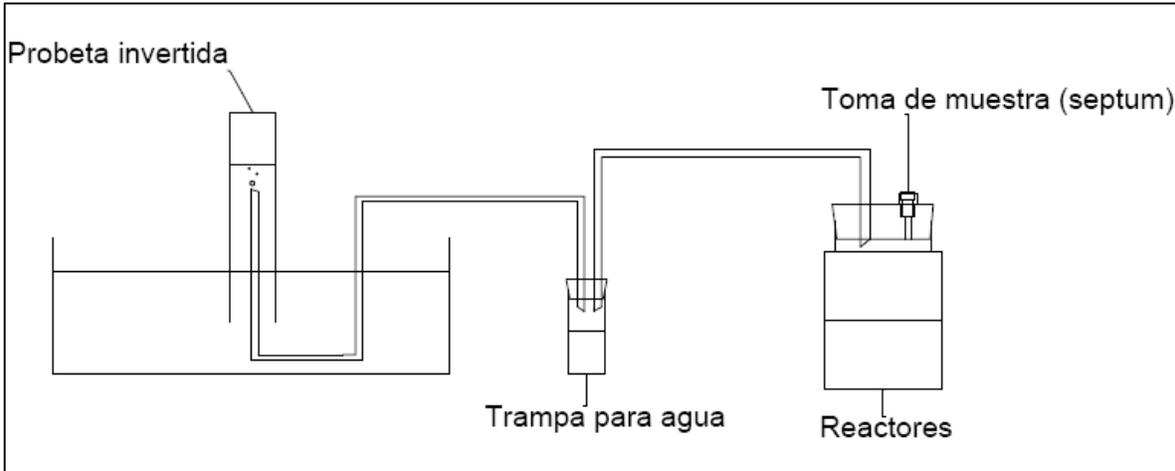


Figura 34. Arreglo de los reactores

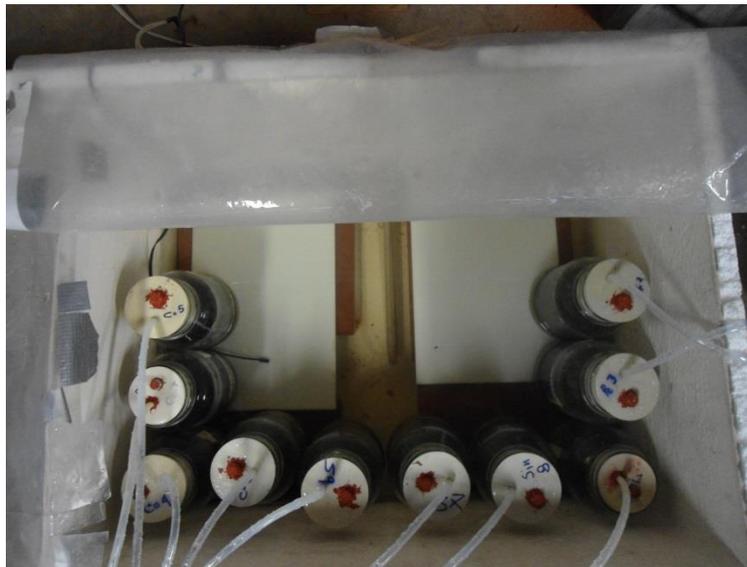


Figura 35. Arreglo experimental.

Las conexiones se sellaron mediante silicón de alta temperatura. Todo el sistema se probó con una bomba peristáltica para identificar posibles fugas. Además se comprobó que podía existir desplazamiento de volumen mediante un flujómetro (figura 36).



Figura 36. Flujómetro para realizar pruebas de desplazamiento de volumen.

Para cada reactor se realizó una mezcla de 100g de FO, 156.6g de inóculo y 3g de polietileno en peso húmedo [ASTM D 5526]. Se prepararon 12 reactores, de los cuales 3 contenían polietileno con aditivo, 3 polietileno sin aditivo, 3 únicamente la mezcla entre fracción orgánica e inóculo y 3 solamente inóculo (**figura 6**). Los reactores que únicamente tenían inóculo fueron la base de comparación para definir cualitativamente el resto de los reactores. La comparación entre reactores con inóculo y reactores con fracción orgánica + inóculo nos indicaría el efecto que tiene la fracción orgánica en la biodegradación anaerobia; y la comparación entre los reactores con la fracción orgánica + inóculo y los reactores con polietileno (ya sea con o sin aditivo) nos indicaran el efecto del polietileno en la biodegradación.

Una vez preparada la mezcla se introdujo dentro de los reactores, se sellaron herméticamente y se colocaron dentro del baño maría a 55°C.

4.3.6. Medición de biogás.

La primera vez que se introducen los reactores en el baño maría a 55°C, se debe permitir que la temperatura dentro del reactor se establezca durante una hora, después de lo cual se debe liberar

la presión que se origina por el incremento de temperatura del aire interior. Se cuantificó diariamente el volumen de gas mediante la técnica de desplazamiento de volumen. Esta técnica consiste en colocar una probeta invertida dentro de un contenedor con agua, dentro de esta probeta se introduce una conexión con el reactor de tal forma que los gases producidos dentro de éste puedan comunicarse con la probeta. Al inicio de la prueba la probeta invertida está llena de agua, conforme se va produciendo biogás dentro de los reactores, éste desplazará cierto volumen de agua que se podrá medir en la probeta. Esta medición será el volumen de gas producido. Las mediciones se tomaron diariamente a las 14:00hrs, una vez realizada la medición se volvía a llenar el espacio de la probeta invertida para comenzar la medición de volumen hasta el día siguiente.

La proporción de metano y dióxido de carbono se determinó también diariamente mediante el análisis con un cromatógrafo de gases. Para cada reactor se tomó una muestra de biogás con una jeringa de 1 mL. La muestra era después inyectada dentro del cromatógrafo de gases. El resultado es un conjunto de tres alturas por muestra que representan respectivamente el número de moles de N_2 , CH_4 y CO_2 . La conversión entre altura y número de moles se realizó con la ayuda de una curva de calibración para el metano. La curva de calibración se obtiene inyectando diferentes volúmenes de gas metano puro (desde 0.1 mL hasta 1 mL en incrementos de 0.1 mL) y midiendo la altura que producen. Con este conjunto de mediciones y utilizando la ley de los gases ideales se traza una curva de calibración en la cual en el eje de las abscisas se tiene la altura y en las ordenadas el número de moles. A partir de la ecuación de esta gráfica (que es una recta) se puede calcular el número de moles en cualquier volumen de muestra conociendo únicamente la altura que se obtuvo en el cromatógrafo. El porcentaje de cada gas en la muestra se determinó mediante las alturas respectivas.

4.4. Resumen de la norma ASTM D 5526

Este método trata sobre la determinación del grado y velocidad de biodegradación anaerobia de materiales plásticos en un ambiente de relleno sanitario acelerado. Los materiales de prueba son mezclados con residuos sólidos urbanos pre-tratados y expuestos a un inóculo derivado de digestores anaerobios. La descomposición anaerobia ocurre en condiciones secas (más de 30 % de sólidos totales), dentro de reactores por lotes y sin mezclado.

El método está diseñado para poder calcular un porcentaje de conversión de carbono en la muestra a carbono en forma gaseosa bajo condiciones que se asemejan a las condiciones presentes en un relleno sanitario. Este método puede no simular todas las condiciones presentes en los rellenos sanitarios, especialmente en aquellos biológicamente inactivos. Más bien trata de simular las condiciones de los rellenos sanitarios en los cuales el gas generado es recuperado o hasta promovido mediante inoculación de lodos, recirculación de lixiviados, control de humedad y temperatura.

La metodología a seguir es la siguiente:

1. Seleccionar y analizar un material plástico de prueba.
2. Obtener una fracción orgánica pre-tratada de RSU y un inóculo anaerobio proveniente de un digestor anaerobio.
3. Exponer el material de prueba a un proceso anaerobio por lotes y sin agitación. El contenido de sólidos debe ser mayor a 30 %.
4. Medir el carbono total (en forma de CO_2 y CH_4) en el biogás como función del tiempo.
5. Remover el material de prueba para su acondicionamiento, prueba y reporte.
6. Evaluar el grado de biodegradabilidad del material de prueba en diferentes condiciones.

El porcentaje de biodegradabilidad se obtiene determinando el porcentaje de conversión de carbono del material de prueba a carbono en fase gaseosa. Este porcentaje de biodegradabilidad

no incluye la cantidad de carbono del material de prueba que se convierte en biomasa y que por lo tanto no es metabolizado a CO_2 y CH_4 .

Los materiales y reactivos que se utilizan son los siguientes:

- Residuos sólidos urbanos con pre-tratamiento, el cual consiste en una homogenización y un tamizado a un tamaño de partícula entre 40 y 80mm para después estabilizarlos en condiciones aerobias por un periodo de entre 2 y 4 semanas.
- Inóculo anaerobio que debe provenir de un digestor anaerobio cuyo sustrato sea únicamente la fracción orgánica de RSU.
- Celulosa grado analítico. Se utiliza como control positivo.
- Polietileno. Su uso es opcional y se utiliza como control negativo.

Una vez realizado el estudio se deben reportar los siguientes puntos:

- Información sobre el inóculo, incluyendo origen, pH, ácidos grasos volátiles (en miligramos por kilogramo de peso húmedo), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (en gramos por kilogramo de peso húmedo), porcentaje de sólidos secos, porcentaje de sólidos volátiles, fecha de recolección y uso, tiempo y condiciones de almacenaje, manipulación y aclimatación potencial al material de prueba.
- Información sobre los residuos sólidos urbanos utilizados, se debe reportar el origen, pH, tipo de pre-tratamiento, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ (en gramos por kilogramo), porcentaje de sólidos secos, porcentaje de sólidos volátiles, fecha de recolección, tiempo y condiciones de almacenaje, manejo y transporte.
- Llevar un registro y graficar la evolución acumulativa del gas como función del tiempo.
- Análisis de los porcentajes de metano y dióxido de carbono para cada medición al final de la prueba o cada vez que se liberó gas a la atmósfera. Además, reportar la presión barométrica y la temperatura en la incubadora y en el dispositivo de colección de gas.

- En caso de que la producción de biogás no alcance una meseta para los contenedores a 45 y 60 % de materia seca, reportar la producción total de biogás como el porcentaje de producción total de biogás para un contenido de materia seca de 35 %.
- Rango de temperaturas de la prueba.

Los resultados que se obtienen en este tipo de pruebas se muestran en la **figura 37**, en donde se muestran los resultados preliminares para un contenido de materia seca de 40 % y una temperatura de 35°C. Las curvas representan la producción de biogás en litros para 1 kg de residuo sólido urbano pre-tratado más 10 % de inóculo mesofílico sin material de prueba (blanco) y con 60 g de celulosa (control positivo).

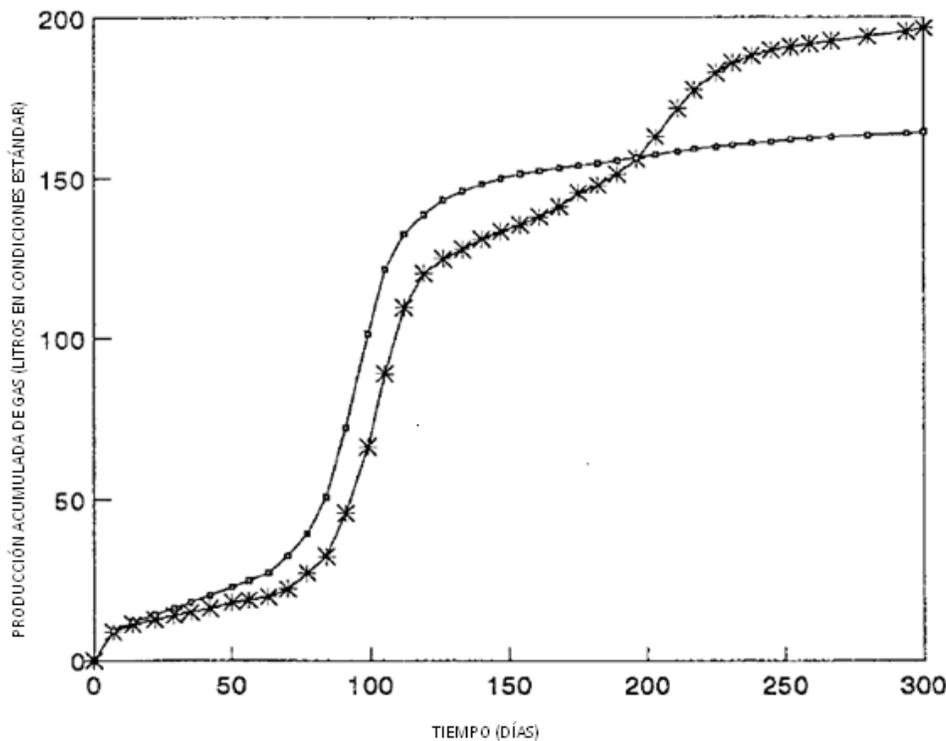


Figura 37. Producción acumulada de biogás durante un periodo de 300 días para 1 kg de residuo sólido urbano pre-tratado más 100 g de inóculo anaerobio mesofílico sin material de prueba (blanco) y con 60 g de celulosa (control positivo) [ASTM D 5526].

5. Resultados y Discusión

5.1. Películas de polietileno con pretratamiento

En la **figura 38** se presenta el porcentaje de elongación a la ruptura (ER) de las películas de polietileno sin aditivo y sin exposición UV en las dos direcciones horizontal y vertical. Se puede observar que para la dirección horizontal, la media del % ER es más de dos veces mayor que para la dirección vertical (275 y 105 % respectivamente).

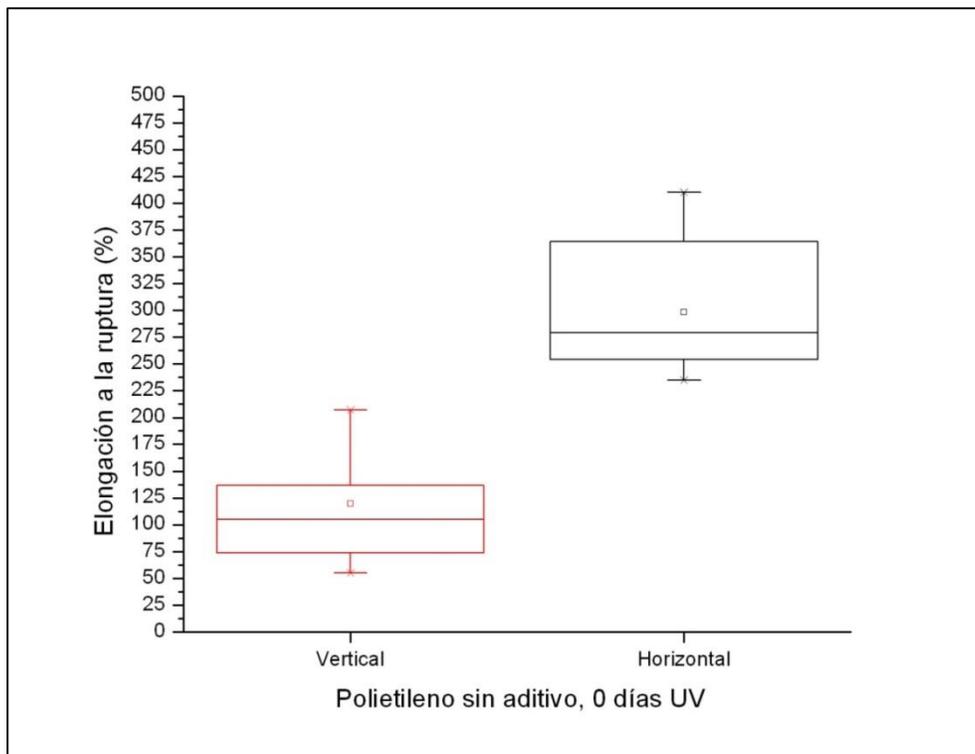


Figura 38. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo y sin exposición UV.

De la misma manera, en la **figura 39**, se muestra el % ER de las películas de polietileno con aditivo de estearato de cobalto. En este caso, la media para la dirección horizontal fue aproximadamente de 163 % mientras que para la dirección vertical fue aproximadamente de 56 %.

A partir de este momento, todas las mediciones sobre las películas de polietileno se realizaron en la dirección vertical.

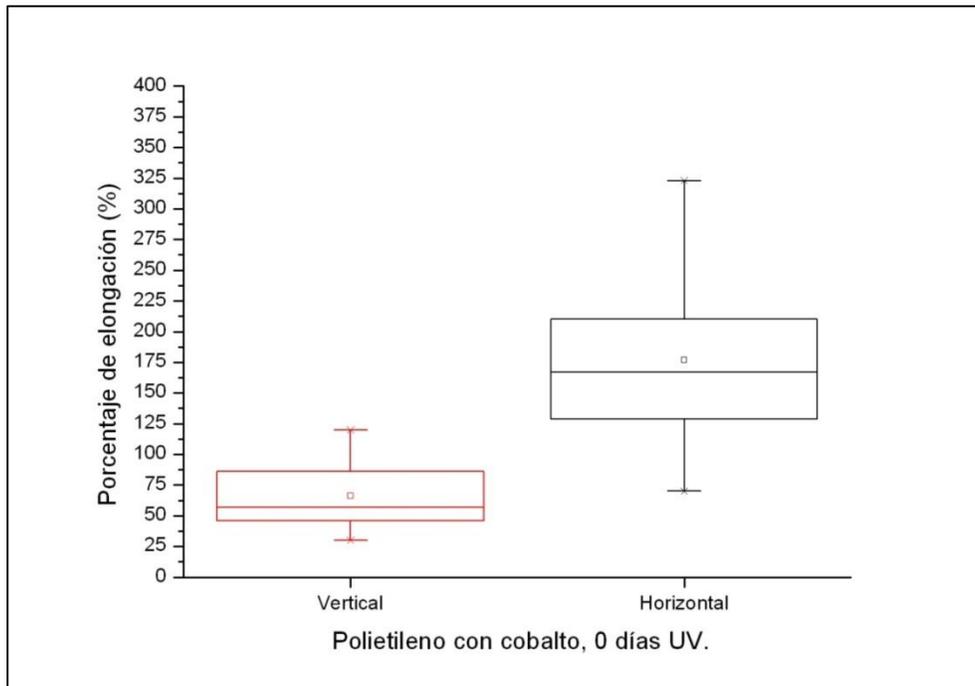


Figura 39. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo y sin exposición UV.

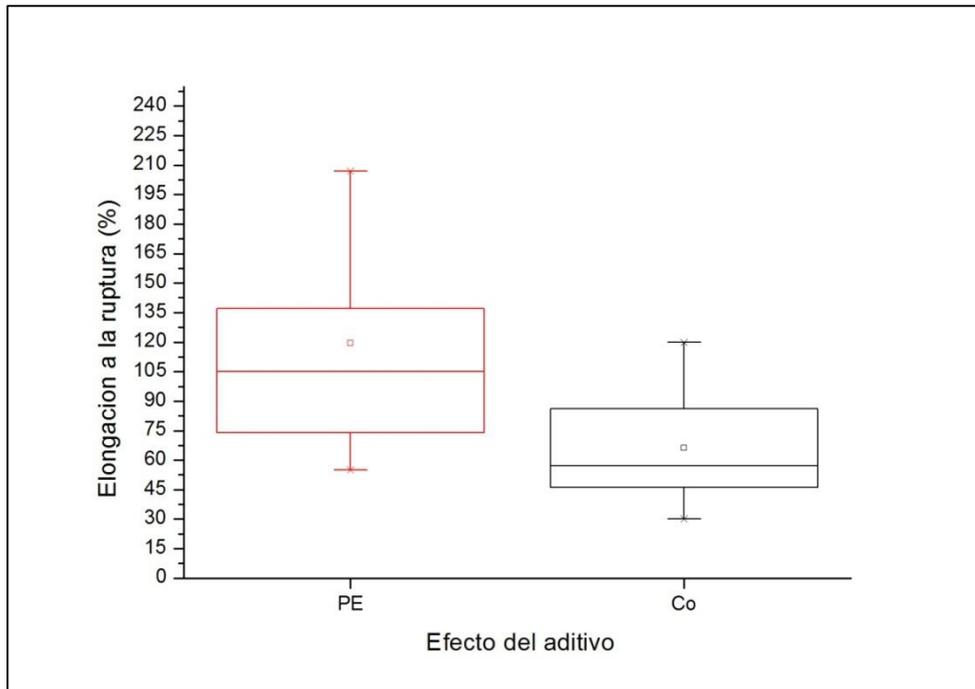


Figura 40. Efecto del aditivo de estearato de cobalto en el porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin exposición UV.

En la **figura 40** se observa el efecto del aditivo en el % ER de las películas de polietileno sin exposición UV, encontrándose que el aditivo disminuye dicha propiedad mecánica. Para la película sin aditivo (PE) la media del % ER fue de 105 % mientras que para la película con estearato de cobalto (Co) el valor fue aproximadamente 60 %. Esto significa que el aditivo disminuye la capacidad de la película de estirarse.

Se esperaba que las películas que estuvieron en la posición central presentaran una mayor degradación (menor % ER) ya que reciben en teoría mayor cantidad de luz. Observando estos resultados se encuentra lo contrario, las películas que se encontraron en la posición central demostraron un valor medio de % ER mayor, lo que indica una menor degradación. Además, con respecto a la variabilidad, la posición central muestra los rangos mayores de elongación a la ruptura (entre 25 y 187.5 %). Esto sugirió un estudio más detallado para determinar si existía verdadera diferencia de irradiación en la zona central a lo largo de toda la cámara UV.

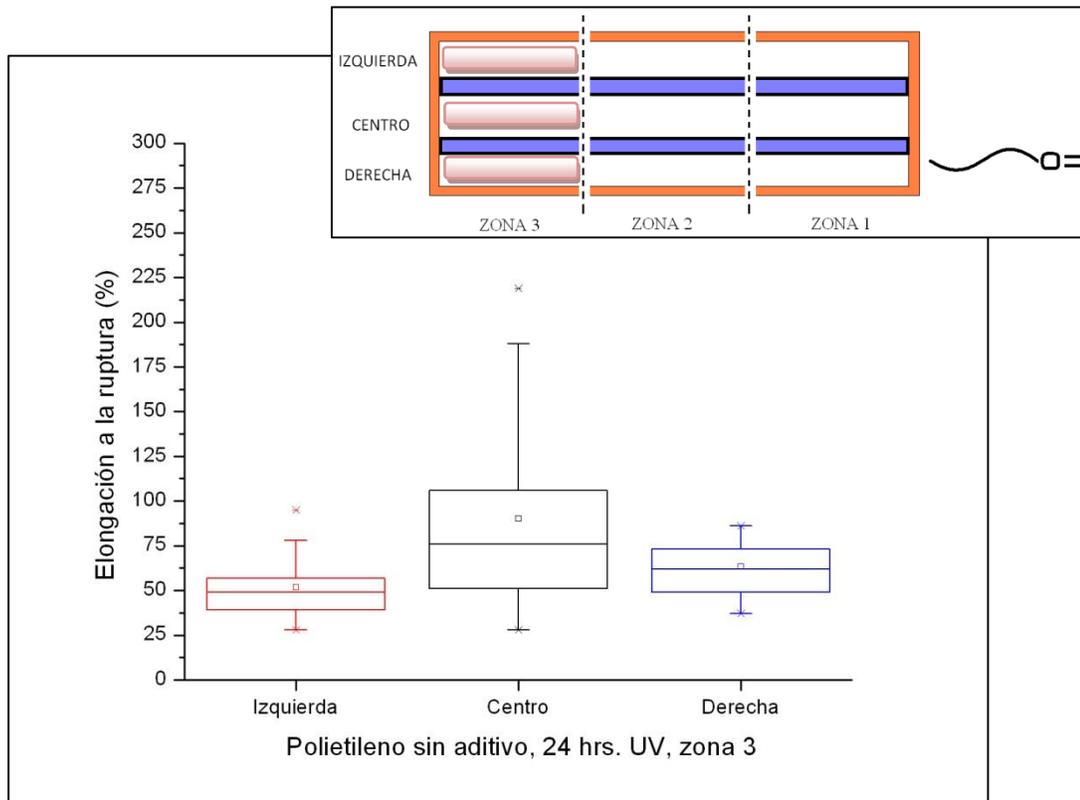


Figura 41. . Porcentaje de elongación a la ruptura para películas de polietileno sin aditivo expuestas a un día de radiación UV.

En la **figura 41** podemos observar el efecto de un día de exposición UV para las películas de PE sin aditivo. En la parte superior derecha se ilustra la posición de las películas dentro de la cámara de radiación UV. La media del % ER para las tres posiciones (izquierda, centro y derecha) fue de 50, 75 y 62.5 % respectivamente, lo que indica una disminución con respecto al 105 % que se tenía para las películas sin exposición. Esto confirma que la radiación UV tiene un efecto en las películas de polietileno aún en la ausencia de aditivo.

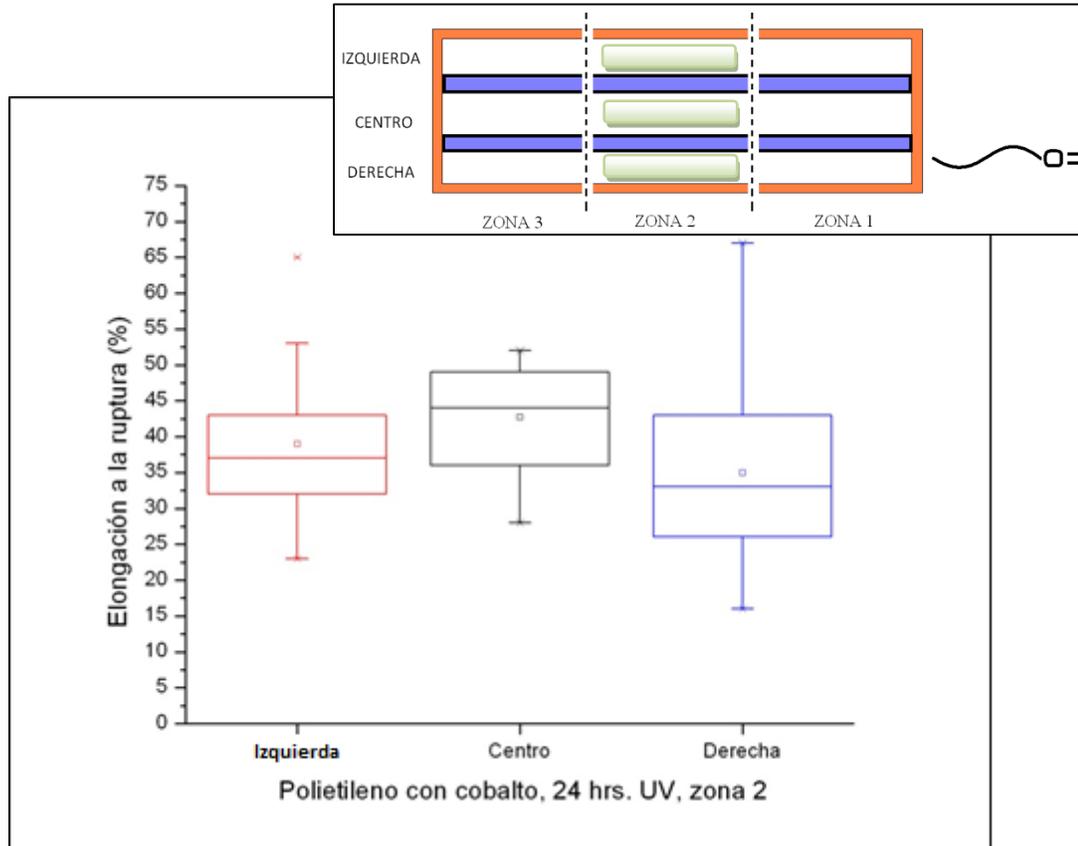


Figura 42. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a un día de radiación UV.

En la **figura 42** se tienen los resultados para las películas de polietileno con aditivo y un día de exposición. El valor medio del % ER para las posiciones izquierda, central y derecha fue de 37.5, 44 y 32.5 % respectivamente. La posición central presentó el valor medio mayor, por lo que observamos el mismo efecto que en el caso anterior. El mayor rango de variación se presentó en la posición derecha con valores entre 67.5 y 16 %.

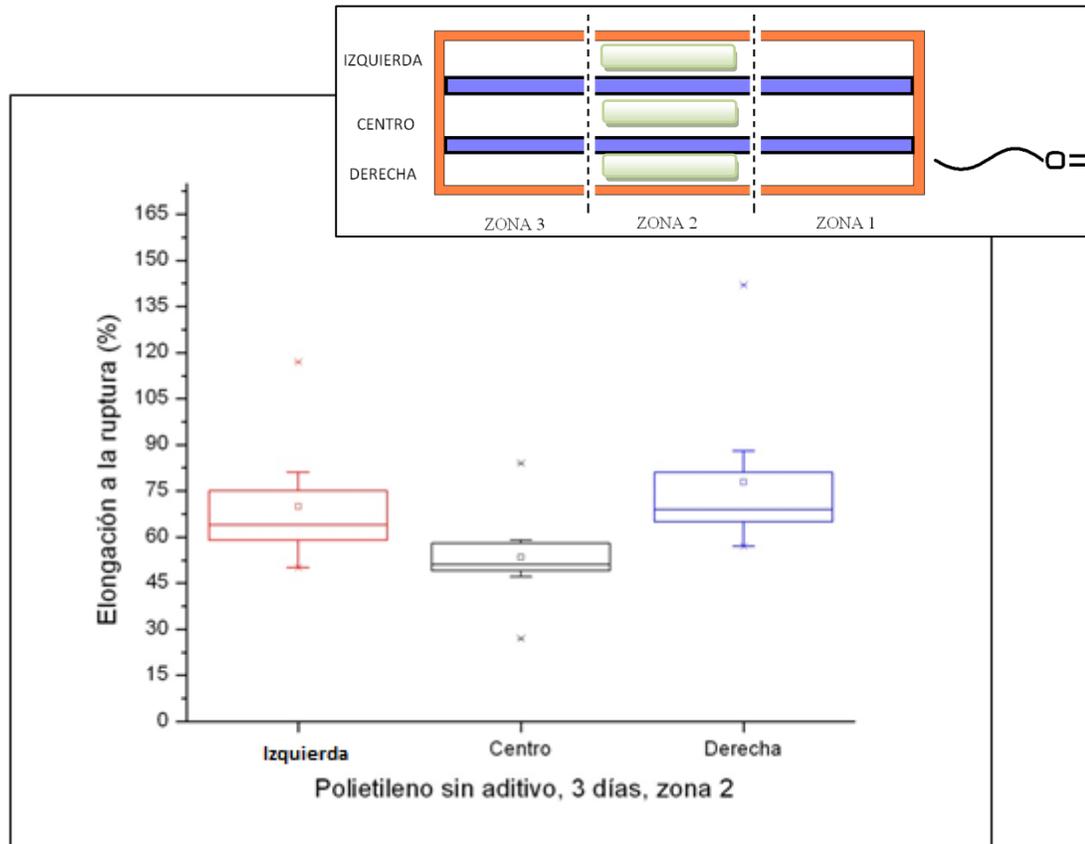


Figura 43. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo expuestas a tres días de radiación UV.

En la **figura 43** se muestran los efectos de tres días de radiación UV en las películas de polietileno sin aditivo. Los valores medios fueron de 64, 45 y 67.5 % para las posiciones izquierda, centro y derecha respectivamente. En esta ocasión la posición central mostró los valores menores tanto en su media como en sus extremos. En conjunto, se observan menores rangos de variación para las tres posiciones, comparándolas con las gráficas anteriores. Esto puede indicar una homogenización de la degradación conforme aumenta el tiempo de exposición. Las películas en la posición derecha presentaron el rango mayor de variación (entre 89 y 58 % aproximadamente).

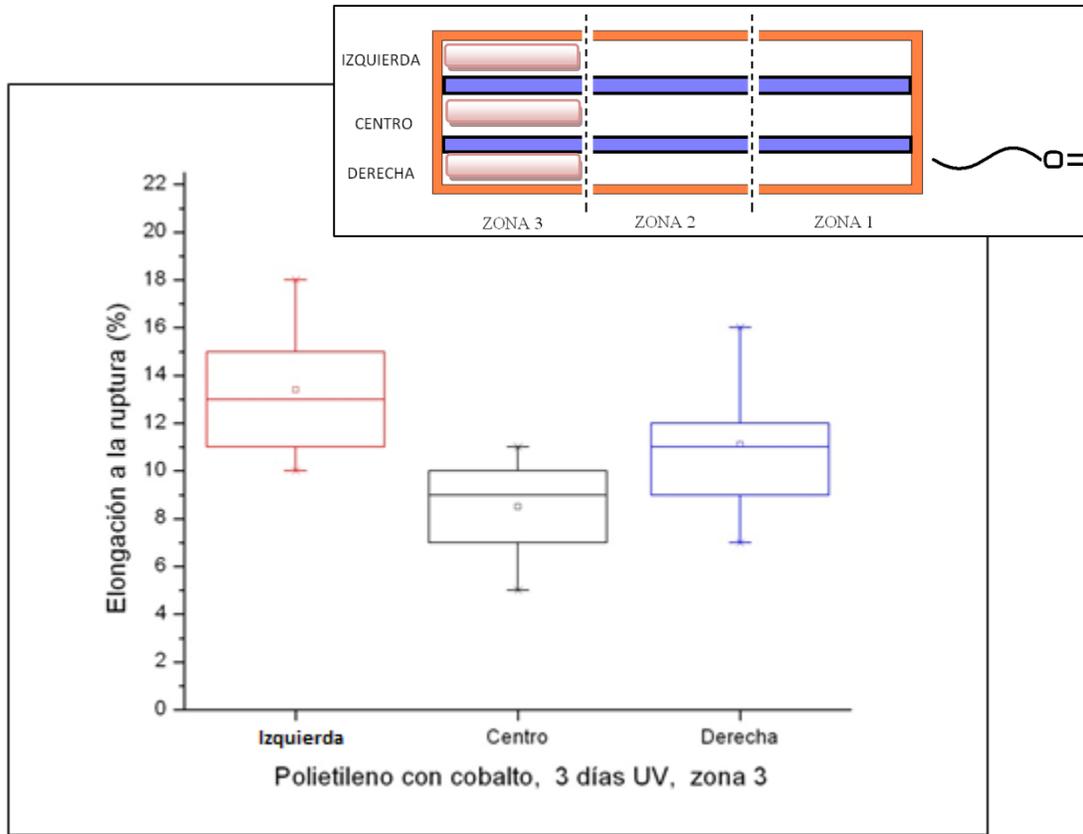


Figura 44. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a tres días de radiación UV.

En la **figura 44** se muestran los efectos de tres días de radiación UV en las películas de polietileno con aditivo. Los valores medios fueron de 13, 9 y 11 % para las posiciones izquierda, centro y derecha respectivamente. La posición central mostró el valor medio de % ER más bajo, en concordancia con la gráfica anterior para el polietileno sin aditivo. Los rangos de variación para las tres posiciones fueron similares, corroborando la teoría sobre la homogenización del tratamiento.

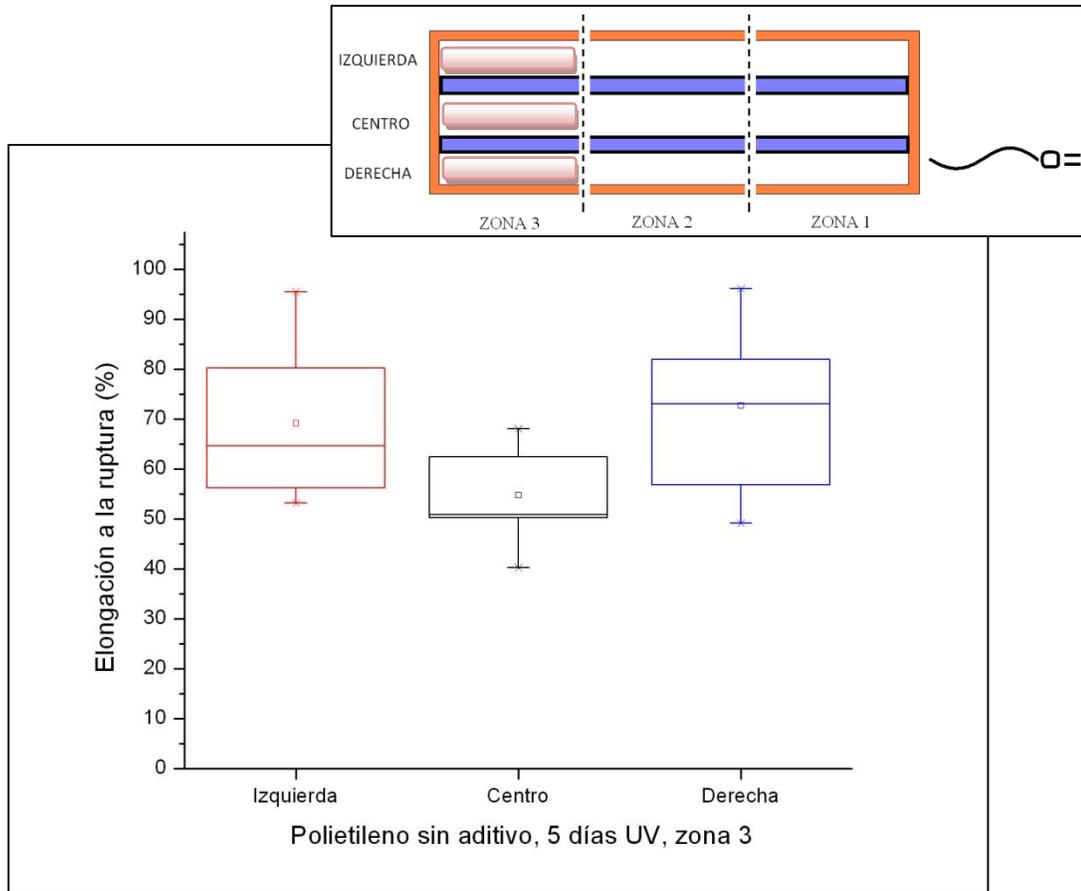


Figura 45. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo expuestas a cinco días de radiación UV.

Para el polietileno sin aditivo a los 5 días (figura 45), el % ER fue respectivamente de 65, 51 y 74 %, valores mayores a sus correspondientes contrapartes para el polietileno sin aditivo con tres días de exposición. La posición central continúa presentando el menor valor medio y los menores rangos de variación. El mayor valor medio se presentó en la posición derecha, mientras que los rangos de variación fueron similares en las posiciones izquierda y derecha.

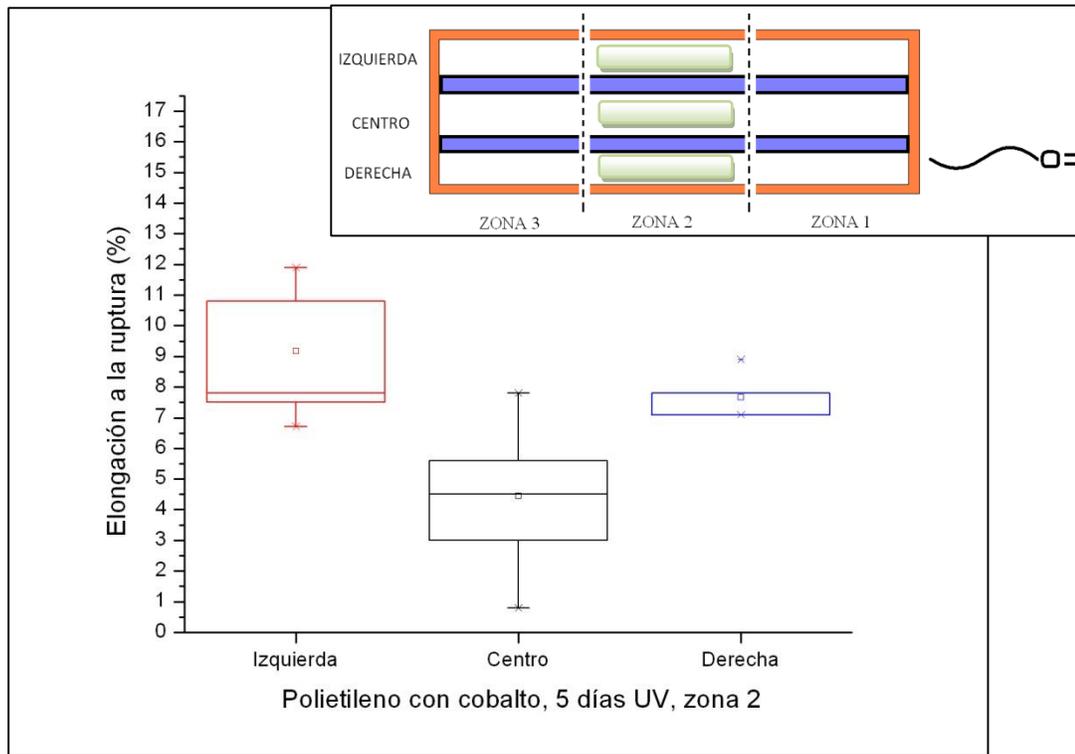


Figura 46. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a cinco días de radiación UV.

Para este tiempo de exposición (figura 46) el % ER fue respectivamente de 7.8, 4.5 y 7.8 %, con lo que se observa una disminución con respecto a las películas con aditivo expuestas a tres días de radiación (13, 9 y 11 %). La posición central presentó el menor valor medio de % ER pero el mayor rango de variación (entre 7.8 y 0.7 %).

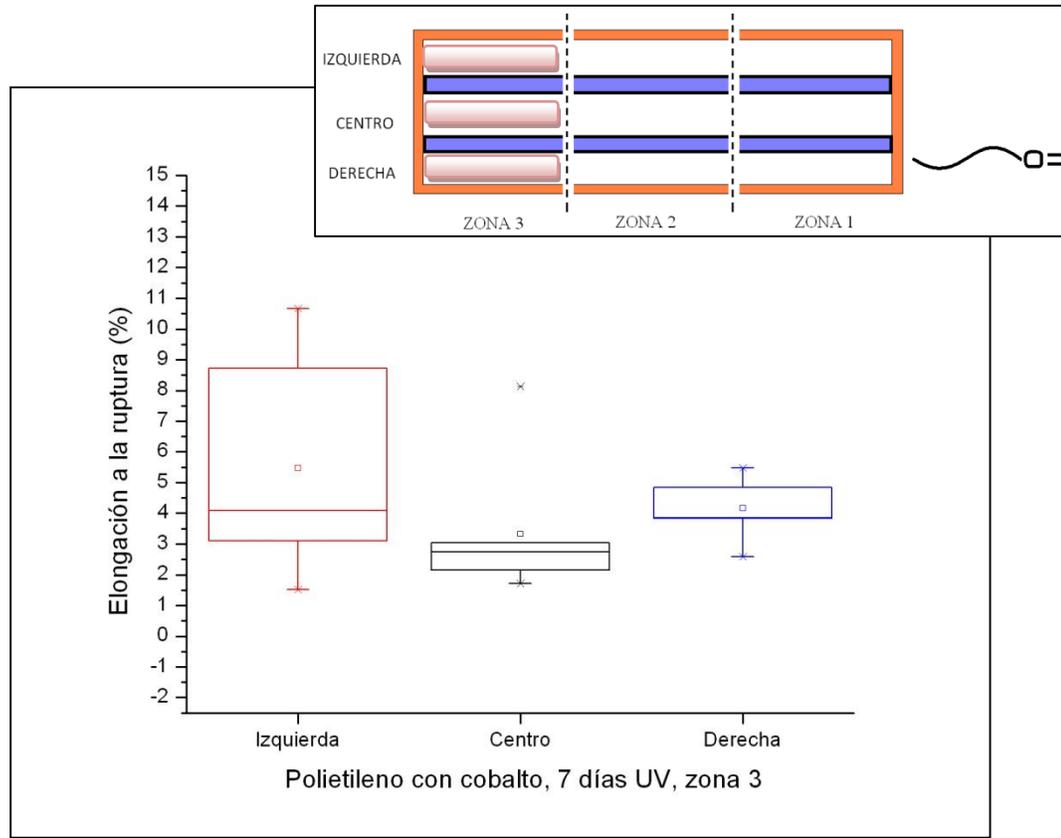


Figura 47. . Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo expuestas a siete días de radiación UV.

En la siguiente imagen (**figura 47**) se muestra el % ER para las películas con aditivo a siete días de exposición UV. Las medias fueron 4, 2.7 y 4 % respectivamente. Aunque los valores medios ya se encuentran por debajo del 5 % de % ER, se debe cumplir que el 75 % o más del total de probetas evaluadas presenten un % ER menor o igual a 5 % para considerar que la degradación ya alcanzó el nivel deseado. Esto se puede ver en los diagramas de caja de tal manera que el tercer cuartil (la cara superior del rectángulo que forma el diagrama de caja) se encuentre al mismo nivel o esté por debajo del 5 %. Lo anterior se cumple para las posiciones central y derecha.

La posición izquierda no logra cumplir con este valor debido a su gran variabilidad, que osciló entre 1.5 y 10.6 %.

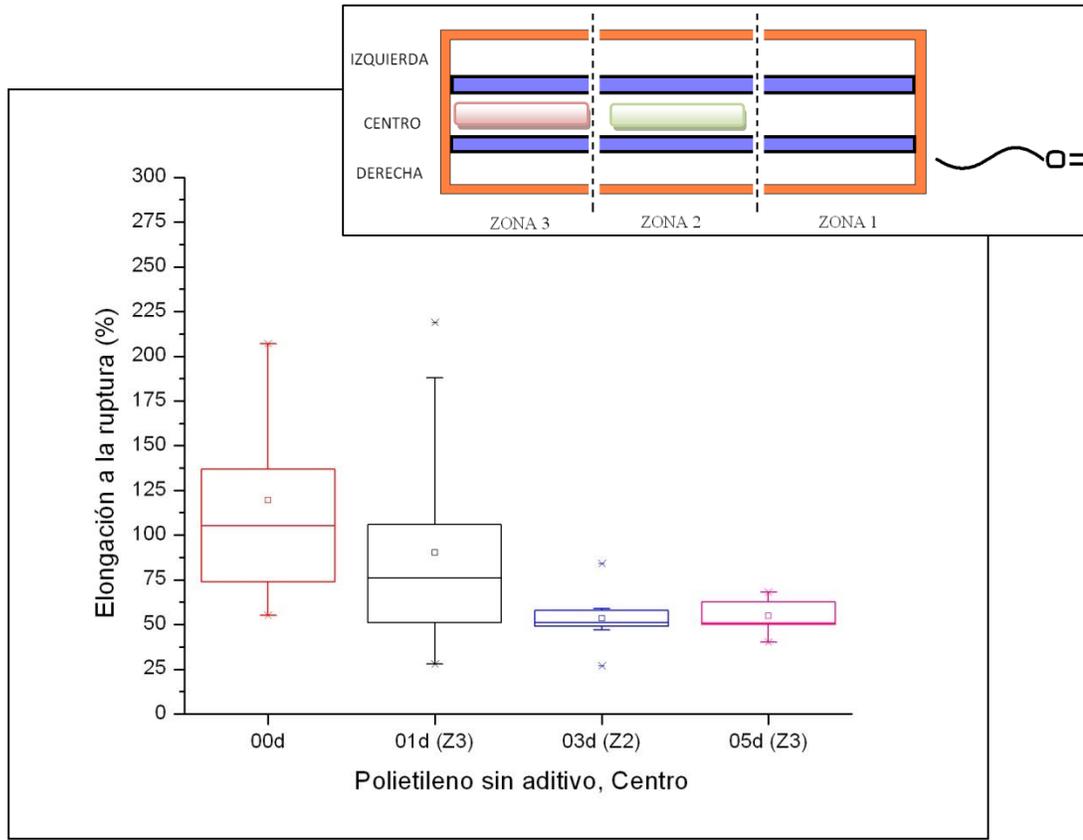


Figura 48. . Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo como función del tiempo.

En la **figura 48** se puede observar el comportamiento del % ER con respecto al tiempo de exposición UV. Para el polietileno sin exposición y con un día se observa una gran variación de resultados, por el contrario, para el tercer y quinto día se observa una disminución de la variabilidad. Para el quinto día de exposición (50 % de ER) no se observa una disminución adicional con respecto a las mediciones para el tercer día. Esto puede indicar que el polietileno llegó a un límite en la disminución de esta propiedad con respecto a exposición UV.

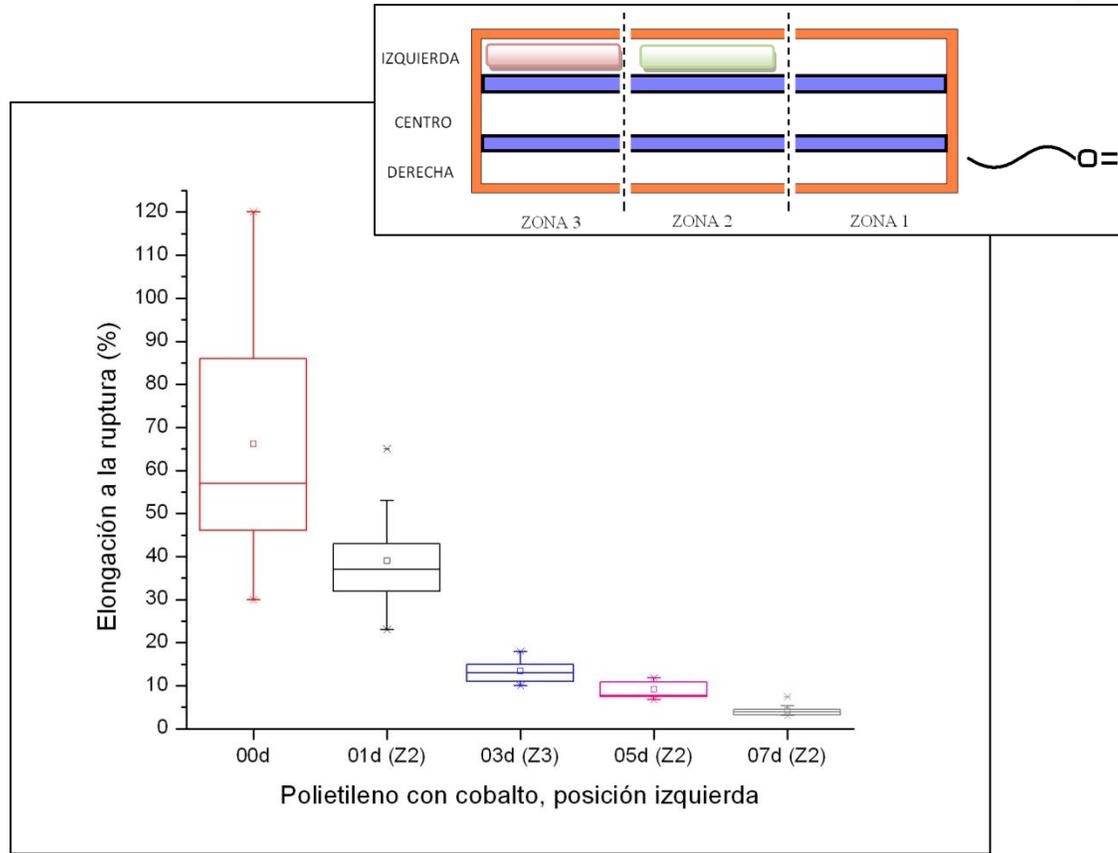


Figura 49. Porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno con aditivo como función del tiempo.

En la **figura 49** se muestra el comportamiento del % ER para las películas de polietileno con aditivo como función del tiempo. De la misma forma que en el caso anterior, en ausencia de exposición y con un día de radiación UV los resultados de % ER son variables. Para 3, 5 y 7 días la variabilidad de resultados disminuye.

Conforme se fueron realizando las mediciones, se notó que el valor del porcentaje de elongación a la ruptura tendía a subir conforme se medían películas que tuvieran menor altitud. Por lo tanto se procedió a medir la elongación a la ruptura como función de la altura. Como referencia, se muestra en la **figura 50**, la asignación numérica de las probetas para la interpretación de resultados.

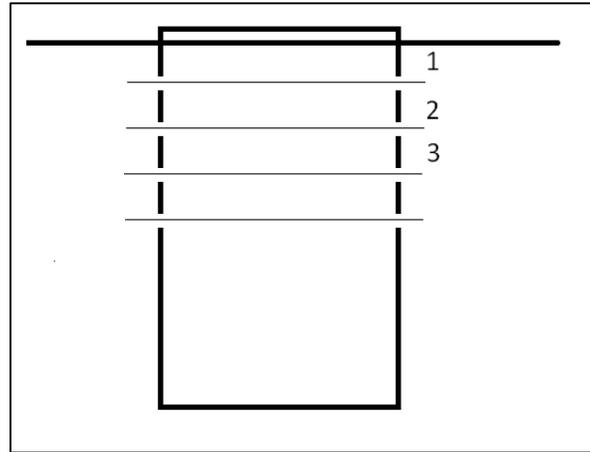


Figura 50. Numeración de las películas de polietileno como función de la altura.

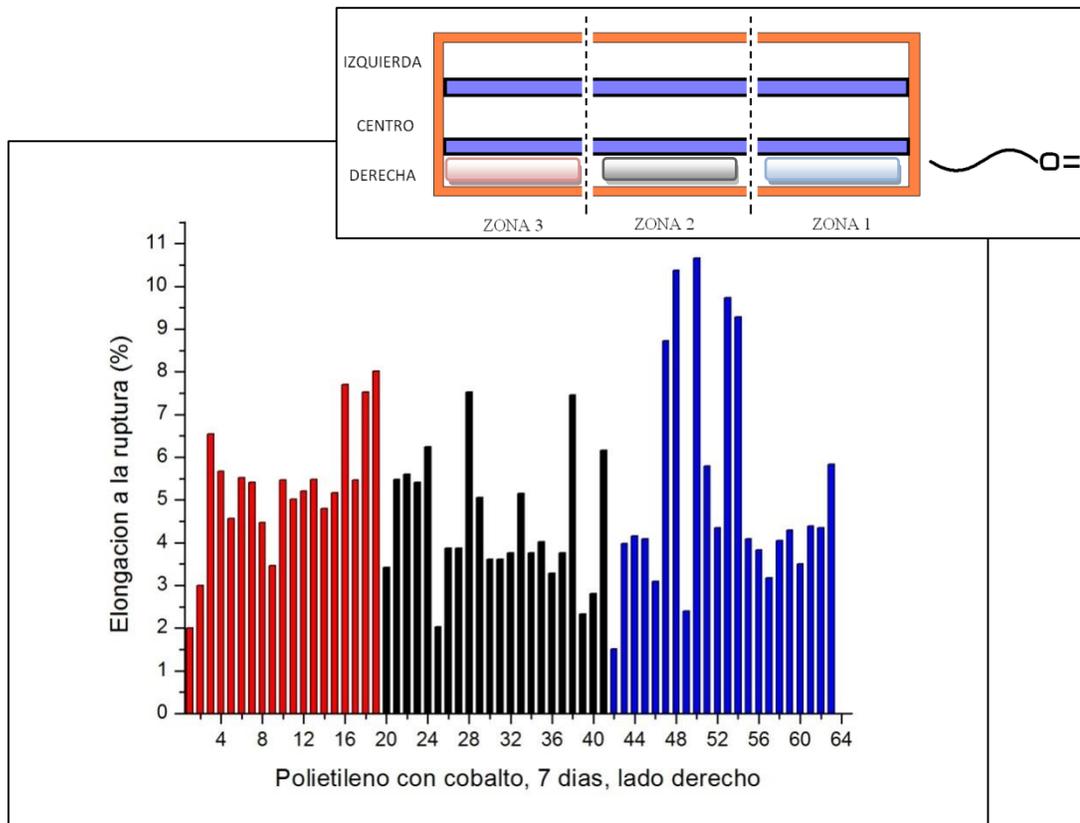


Figura 51. . Porcentaje de elongación a la ruptura como función de la altura para películas de polietileno con aditivo a 7 días de exposición.

Mediante la **figura 51** se puede observar que el % ER tiende a aumentar para las películas de la zona 3. De tal forma que inicia con un valor de 2 %, va aumentando progresivamente y termina con un valor de 8 %. Esto se puede explicar suponiendo que la radiación es más fuerte en las partes bajas de la cámara que en la orilla. Este comportamiento no se logra observar para las zonas 1 y 2 por lo que no se puede afirmar que en realidad exista dicho fenómeno.

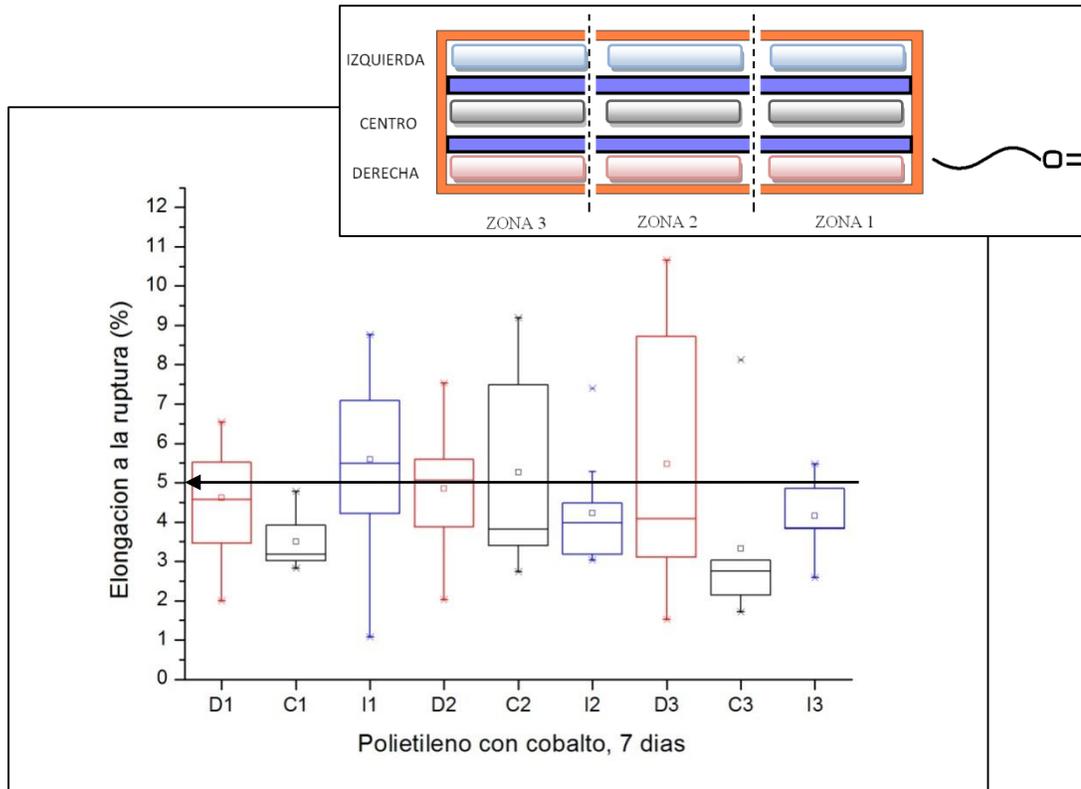


Figura 52. Porcentaje de elongación a la ruptura como función de la posición para películas de polietileno con aditivo a 7 días de exposición.

En la **figura 52** se muestra el % ER para todas las posiciones dentro de la cámara UV para la película de polietileno con aditivo y 7 días de exposición. En las tres zonas el valor medio del % ER fue menor para las tres posiciones centrales (3.2, 3.9 y 2.7 % para las zonas 1,2 y 3 respectivamente).

Las posiciones que cumplieron con un % ER para el 75 % o más del total de probetas analizadas fueron dos posiciones centrales y dos izquierdas. Las posiciones centrales fueron la posición en la zona 1 (C1) y en la zona 3 (C3); las posiciones izquierdas fueron la posición en la zona 2 (I2) y la posición en la zona 3 (I3). Ninguna de las zonas para la posición derecha logró cumplir con dicho valor.

La variación entre grupos de resultados para las zonas 1 y 2 fue similar. Para la zona tres, la variación para la posición derecha fue mayor varias veces que para las posiciones central e izquierda.

De todos los resultados anteriores se encontró que en la posición central, a lo largo de toda la cámara UV, las películas de polietileno están sujetas a una mayor cantidad de radiación que produce una disminución mayor de su porcentaje de ER. Esto se observa mediante las medias del % ER para las posiciones centrales.

Conforme aumenta el tiempo de exposición de ambos tipos de películas, la variabilidad en el % ER también va disminuyendo. Esto puede indicar una homogenización del tratamiento conforme avanza el tiempo. Una posible comprobación sería el hecho de que para un día las posiciones centrales mostraron mayores porcentajes de ER contrario a lo que sucedió a partir del tercer día, en el cual las posiciones centrales mostraron el menor % ER; momento en el cuál la variabilidad también disminuyó para las películas de polietileno con aditivo.

7 días de exposición UV es suficiente para obtener películas de polietileno con aditivo con un % ER menor a 5 % para el 75 % de las probetas evaluadas para las posiciones central 1, central 3, izquierda 2 e izquierda 3.

Existe variación en el porcentaje de elongación a la ruptura, dependiendo de la zona en la que se encuentren las películas de polietileno, posiblemente es debido a diferencias en la simetría de posicionamiento de las lámparas.

Para asegurar que se obtenga el % ER deseado para cualquier película dentro de la cámara UV, se deben exponer a un tiempo tal que las probetas de las posiciones izquierda 1, centro 2 y derecha 3 logren alcanzar el 5 % de elongación a la ruptura para 75 % de las probetas. Esto se explica ya que las posiciones mencionadas fueron las que se alejaron más del 5 % de ER.

5.2. Caracterización de fracción orgánica e inóculo

Los resultados de la caracterización de la fracción orgánica e inóculo se muestran en la **tabla 3**. Con respecto a la fracción orgánica se encontró que los parámetros se encuentran dentro del rango para la fracción orgánica de residuos sólidos urbanos [Tchobanoglous, 1993]. De la misma forma los resultados para el inóculo se encuentran dentro del rango que se presenta en la norma ASTM D 5526. Esto indicó que tanto la fracción orgánica como el inóculo fueron adecuados para la experimentación.

Tabla 3. Resultados de la caracterización de la fracción orgánica e inóculo

Variable	Norma	FO	unidades	Inoculo	unidades
% Humedad	NMX AA 016 (1984)	71.4	%	94.29	%
ST	APHA AWWA WEF 2540 D (2005)	28.6	%	5.7	%
SV	APHA AWWA WEF 2540 E (2005)	74.4	%	66.48	%
NT	NMX AA 024 (1984)	3566.4	mg / Kg h	1252.38	mg / Kg h
p H	NMX AA 025 (1984)	5.93		6.95	
AGV's	APHA AWWA WPCF (1992)			70.06	mg / L

5.3. Biodegradación de películas de polietileno

Las gráficas siguientes muestran el volumen acumulado con respecto al tiempo para cada conjunto de tres reactores.

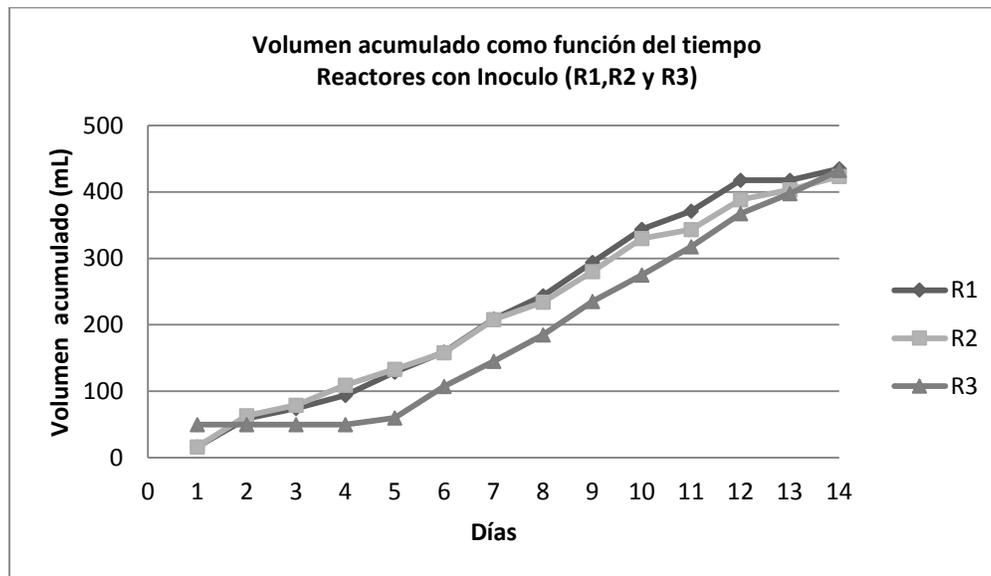


Figura 53. .Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 1-3.

En la **figura 53** se observa que los reactores 1 y 2 (inóculo) presentan un comportamiento lineal con respecto a la producción acumulada de volumen. El reactor 3 presentó un retraso de 5 días, a partir de los cuales comenzó la producción de biogás también en forma lineal. A partir del día 12 se observa un pequeño cambio de pendiente, indicador de una disminución en la producción de biogás.

La adición de la fracción orgánica al inóculo produce una disminución en la producción de biogás en términos de volumen total producido y volumen de CH_4 y CO_2 . Esto se debe a la composición de la fracción orgánica que afecta el proceso de biodegradación anaerobio. Aunque aporta nutrientes necesarios, en exceso limita el proceso anaerobio. Por ello, en estudios posteriores se debería considerar la adición de una cantidad bien definida de fracción orgánica que aporte los nutrientes necesarios disminuyendo los efectos sobre el proceso anaerobio.

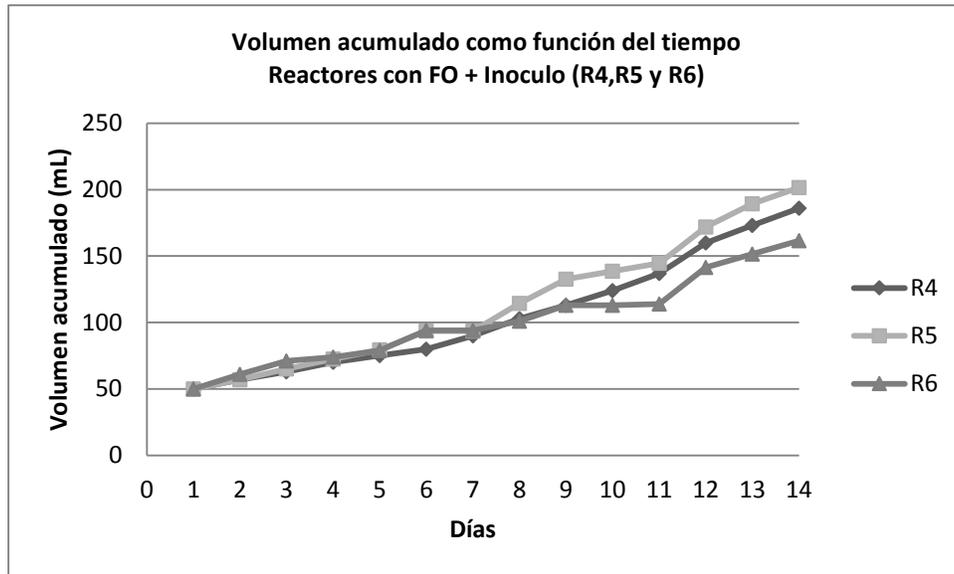


Figura 54. Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 4-6.

Para los reactores 4,5 y 6 (FO+inóculo) se observa una producción acumulada de volumen aproximadamente lineal (figura 54) aunque con pendiente menor que los reactores con inóculo. El reactor 6 entre los días 6-11 presentó una producción nula de biogás, pero a partir del día 12 continuó su producción normal. Al día 14 no se observa ninguna disminución de la pendiente. El volumen acumulado al día 14 es diferente para los tres reactores.

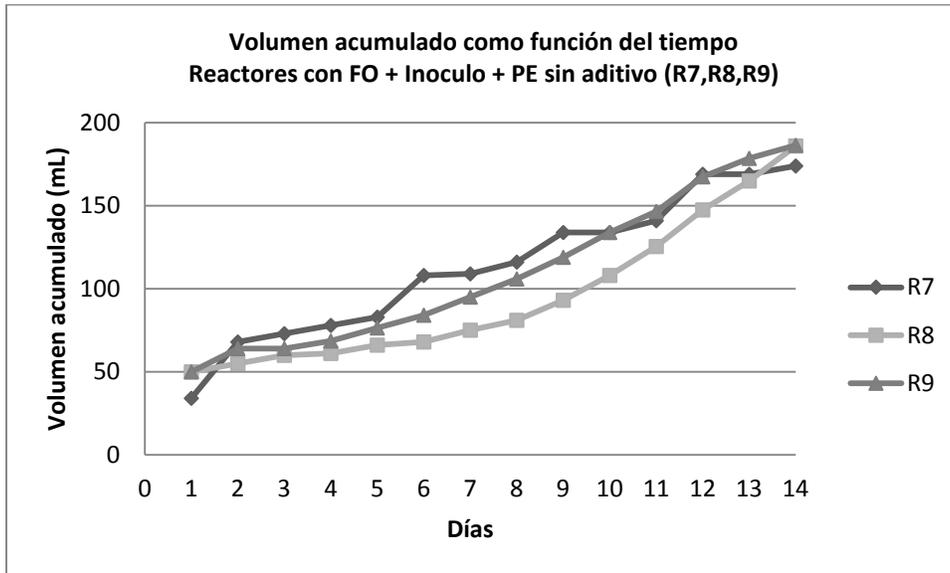


Figura 55. Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 7-9.

Los reactores 7,8 y 9 (**figura 55**) contenían polietileno sin aditivo. Se observa un comportamiento diferente para los tres reactores. El reactor 7 demuestra un comportamiento inestable hasta el día 12, momento en el que la producción disminuye considerablemente. La curva del reactor 8 no demuestra un comportamiento lineal sino hasta el día 10. El reactor 9 se comportó linealmente durante los 14 días de experimentación presentando una disminución en su pendiente a partir del día 12.

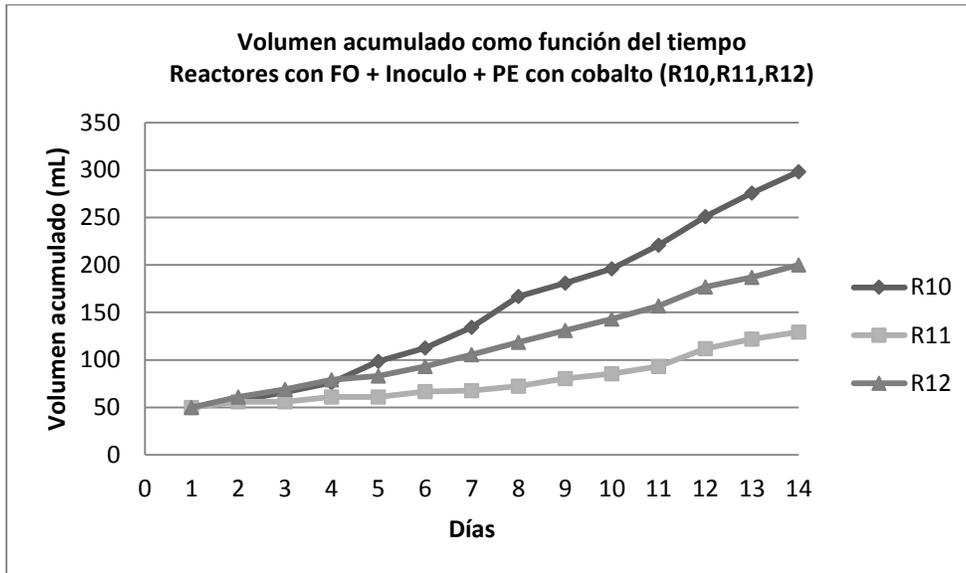


Figura 56. Volumen acumulado contra tiempo para los reactores 10-12.

Los reactores 10,11 y 12 (figura 56) contenían fracción orgánica + inóculo + PE con aditivo. Se observa una diferencia en las pendientes de las tres curvas, encontrando la mayor en el reactor 10 y la menor en el 11.

En la **gráfica 57** se muestra el volumen total producido durante los 14 días de experimentación en los 12 reactores.

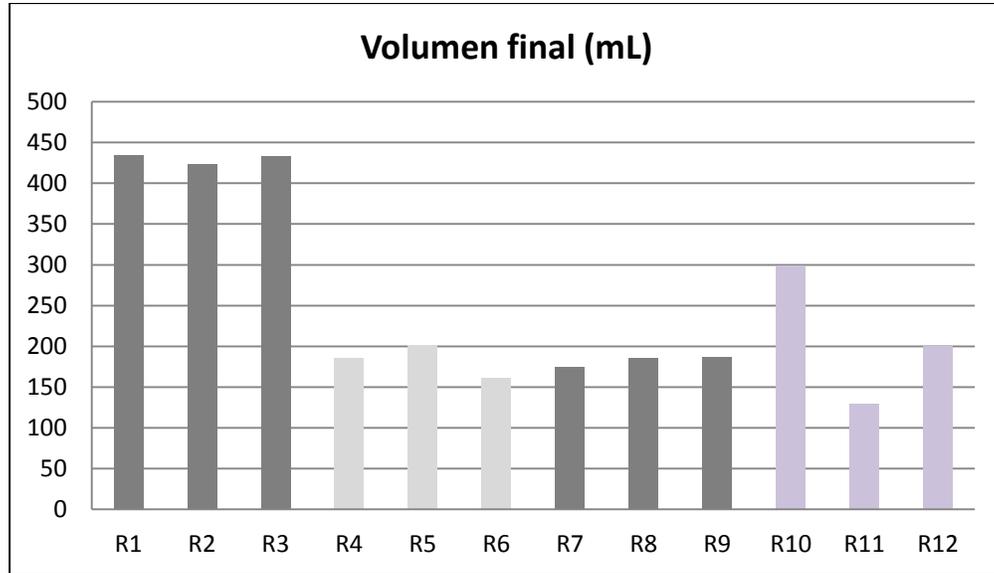


Figura 57. **Volumen final de cada reactor al término de 14 días de experimentación.**

Los volúmenes mayores se presentaron en los reactores 1,2 y 3 con un valor promedio de 430.33 mL. El valor promedio para los reactores 4,5 y 6 fue de 183 mL y para los reactores 7,8 y 9 de 182.17 mL por lo que se observa un comportamiento similar. El promedio de los dos valores (182.5 mL) representa una disminución del 57.5 % con respecto al valor para los reactores 1,2 y 3. Para los reactores 10,11 y 12 se encuentra un valor promedio de 209.3 mL que representa un aumento del 14.6 % en el volumen total con respecto al promedio de los reactores 4-9 (182.5 mL).

En la **gráfica 58** se muestra el volumen total producido de CH₄ y CO₂ por reactor

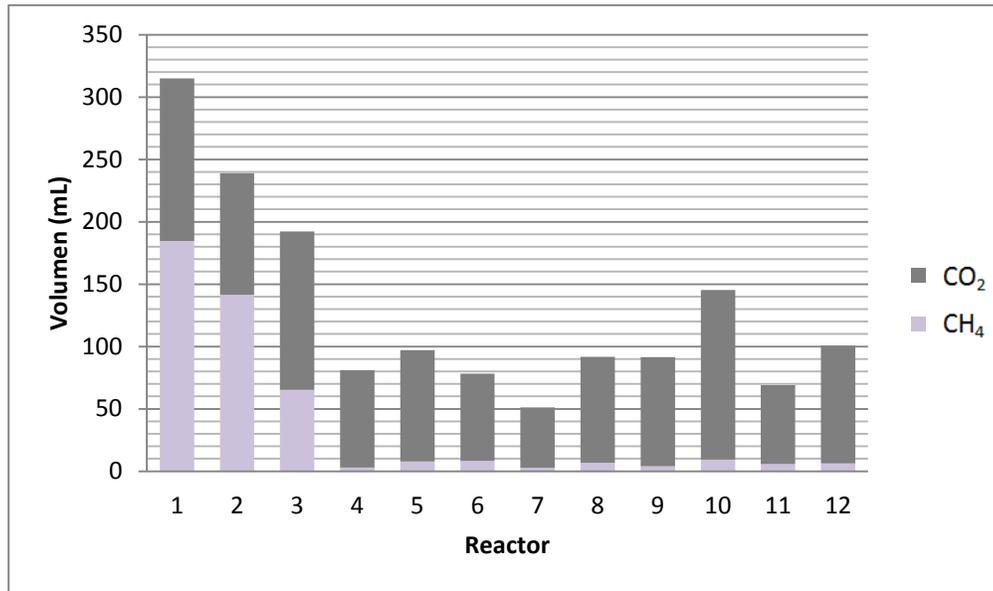


Figura 58. **Volumen total de CH₄ y CO₂.**

El volumen mayor con respecto a la parte de biogás de CH₄ + CO₂ se presentó en los reactores 1-3 con un promedio de 248.73 mL. Para los reactores 4-6 y 7-9 fue de 85.38 y 78.21 mL. Y para los reactores 10-12 fue de 105 mL. Con respecto al promedio entre los reactores 1-3 (248.73 mL) y 4-12 (89.53 mL) se encuentra una disminución del 64 % en la producción de biogás en la forma de CH₄ y CO₂. Comparando los valores entre los reactores 4-9 (81.79 mL) y 10-12 (105 mL) se encuentra un aumento del 28.37 % en términos de CH₄ y CO₂.

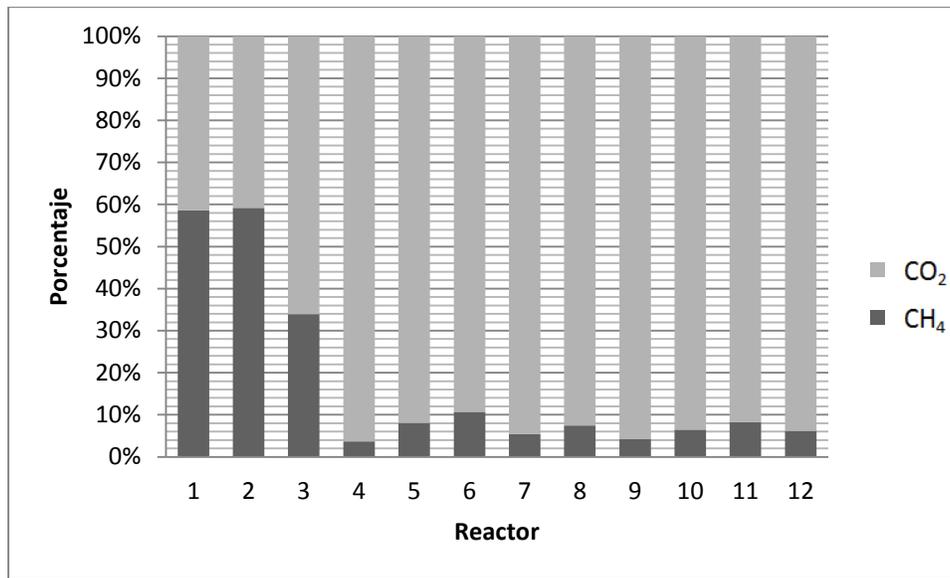


Figura 59. Proporción en porcentaje de CH₄ y CO₂.

En la **figura 59** se tiene que para los reactores 1-3 el CH₄ se encuentra entre 33.9 y 58 % mientras que para el resto de los reactores el rango fue de entre 3.6 y 10.7 %. El CO₂ se encontró entre 40.8 y 66 % para los reactores 1-3 y entre 89 y 96 % para el resto de los reactores.

Mediante la observación del comportamiento de las curvas para volumen acumulado y el porcentaje de CH₄ y CO₂ se puede concluir que el proceso anaerobio necesitó más tiempo para desarrollarse ya que las cantidades de CH₄ producidas fueron muy pequeñas en comparación con las de CO₂, además no se observó una meseta en la producción de volumen. Aunque se controlaron algunas variables para acelerar el proceso, se requiere de más tiempo para observar las siguientes etapas del proceso anaerobio.

Para los reactores 10-12 se produjo una mayor cantidad de CH₄ y CO₂, se considera que esta producción se debe a la biodegradación de las películas de polietileno con aditivo ya que no existe otra fuente de carbono dentro de los reactores. Lo anterior indica que la adición del aditivo a las películas de polietileno y el pre-tratamiento mediante radiación UV favorece su biodegradación en un medio acelerado de relleno sanitario.

En la realidad, las bolsas de plástico no son sometidas a ningún pre-tratamiento antes de su disposición final, por ello, las siguientes investigaciones a nivel laboratorio deberían considerar el

uso de películas sin tratamiento previo, además de mayores tiempos de experimentación, el uso de bolsas comerciales y la toxicidad del aditivo.

Esta investigación se realizó modificando ciertas variables que se presentan en el proceso real y fue realizado a escala laboratorio, por lo que los resultados sólo reflejan estas condiciones específicas, que sólo sirven de apoyo para desarrollar una nueva metodología más detallada y que se apegue más a la realidad. Una investigación en un sitio de disposición actualmente en funcionamiento sería el siguiente paso lógico, aunque hay que considerar las nuevas variables que esto conlleva.

La norma ASTM D 5526 es útil como punto de partida y orientación con respecto a experimentos que, como este, involucren la simulación de las características de un relleno sanitario. Pero debido al número y complejidad de los equipos necesarios para realizar la investigación no es sencillo seguirla al pie de la letra. Este tipo de normas deberían ser un poco más flexibles en cuanto a las modificaciones que se puede hacer a la experimentación, ya que cada trabajo de investigación es diferente y al acoplarlo a esta metodología se pueden perder puntos importantes que no están previstos y podrían dar inicio a nuevas conjeturas y por lo tanto nuevas ideas.

6. Conclusiones

Las películas de polietileno con aditivo de estearato de cobalto fabricadas en esta investigación son más susceptibles a degradación por radiación ultravioleta que las que no contienen dicho aditivo. La degradación es proporcional al tiempo de exposición y a la cantidad de radiación recibida por la película.

En esta investigación se trató de producir una biodegradación acelerada de películas de polietileno en reactores a escala laboratorio. En un relleno sanitario, el proceso de biodegradación es más lento, por lo que se tiene que considerar que aunque las bolsas se biodegradaron en estas condiciones experimentales, en la realidad el proceso se comportará de forma diferente. Por lo que para obtener resultados más cercanos a la realidad se necesita de más tiempo para evaluar el comportamiento de la biodegradación anaerobia dentro de todas las etapas de la producción de biogás.

La adición de polietileno sin aditivo no produce un efecto apreciable en la producción de biogás. Esto está en acuerdo con las características del polietileno, ya que al no contener aditivo que promueva su degradación abiótica, sus características difícilmente se alteran dentro del proceso anaerobio y por lo tanto no contribuyen con nutrientes durante la biodegradación. En contraste, la adición de polietileno con cobalto produce un ligero aumento en la producción de biogás. Debido al pretratamiento que se aplicó a las películas con aditivo, sus características les permitieron participar como nutrientes dentro del proceso y producir una mayor actividad degradante que se visualizó como una mayor producción de biogás. Lo anterior demuestra una posibilidad favorable hacia la biodegradación de las bolsas de plástico con aditivo pro-degradante dentro de un relleno sanitario.

La solución del problema de los residuos sólidos urbanos en forma de bolsas de plástico debe abarcar varios aspectos para poder ser efectiva. El primero es la educación de la población con respecto al consumo responsable, el segundo es a nivel industrial con el desarrollo de bolsas reciclables, y el tercero es a nivel disposición, con las bolsas de plástico que no pueden ser recicladas y cuyo destino será un relleno sanitario. Ya en el sitio de disposición final se debe

disminuir el tiempo de permanencia de las bolsas de plástico en el ambiente. Esto se puede lograr diseñando nuevos materiales que bajo ciertas condiciones ambientales se degraden de forma rápida y sin consecuencias nocivas. En suma, si se planifica una solución incluyente al problema de las bolsas de plástico, se puede llegar a un acuerdo que beneficie a todos.

7. Bibliografía

ASTM D 2908 "Practice for Measuring Volatile Organic Matter in Water by Aqueous –Injection Gas Chromatography"

ASTM D 3590 "Test Method for Total Kjeldahl Nitrogen in Water"

ASTM D 5526 "Standard Test Method for Determining Anaerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Accelerated Landfill Conditions"

ASTM D 6400-04 "Standard specification for compostable plastics"

ASTM D 6002-96 (Reapproved 2002)^{e1} "Standard guide for assessing the compostability of environmentally degradable plastics".

Ammala et al., *An overview of degradable and biodegradable polyolefins*, Progress in Polymer Science 36, pp 1015-1049, 2011.

Aamer Ali Shah, Biological degradation of plastics: A comprehensive review, Biotechnology Advances, 26, 2008.

Angelidaki I., Alves M., Bolzonella D., Borzacconi L., Campos J.L., Guwy A.J., Kalyuzhnyi S., Jenicek P., Van Lier J.B., *Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays*, Water Science and Technology-WST 59.5, 2009.

Badillo Salas, Circe Esmeralda, *Reducción de sólidos en suspensión (incluidos patógenos) en agua residual utilizando un proceso anaerobio*, Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.

Barclay A., *The efficacy of Reverte oxy-biodegradable additive masterbatches*, Wells Plastics Ltd., 2006.

Bernal O., Llabrés-Luengo P., Cecchi F., Mata-Álvarez J., *A comparative study of the thermophilicbiomethanization of putrescible organic wastes*, OppadniVody/Wastewaters 1, 1992.

Bonhomme S., Cuer A., Delort AM., Lemaire J., Sancelme M., Scott G., *Environmental biodegradation of polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, 81, 2003.

Cabeza de Vaca Inclán, Francisco Albar, *Digestión anaerobia de lodos residuales usando un reactor de manto de lodos no convencional tipo UASB*, Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2008.

CAREINTRA, Producción y consumo sustentable de bolsas plásticas, 2010

Cerillo Galán, Juan José, Síntesis y caracterización de carboxilatos metálicos, Departamento de Ingeniería Química, EPSEVG, 2009.

Chiellini E., Corti A., Swift G., *Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, 81, 2003.

ChielliniE, Corti A, D'Antone S, Baciur,*Oxo-biodegradable carbon backbone polymers- Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions*, Polymer Degradation and Stability, 91, 2006.

Davis et al., *Open windrow composting of polymers: An investigation into the rate of degradation of polyethylene*, Resources, Conservation and Recycling 40, pp 343-357, 2004.

Dieter W. Heermann, Theoretical Biophysics, Heidelberg University, 2006.

Eder P., Case study-compost,in: End of Waste Project, Institute for Prospective Technological Studies, DG Joint Research Institute, 2006.

Ellis Sara, Kantner Sarah, Saab Ada, Watson Mary, *Plastic Grocery Bags: The Ecological Footprint*, 2005.

Environment Australia, *Plastic Shopping Bags-Analysis of Levies and Environmental Impacts, Final Report*, Department of the Environment and Heritage, 2002.

<http://www.environment.gov.au/archive/settlements/waste/index.html#download>

Esposito Giovanni, Funzo Luigi, LiottaFlavia, Panico Antonio, Pirozzi Francesco, *Bio-methane potential tests to measure the biogas production from the digestion and co-digestion of complex organic substrates*, The Open Environmental Engineering Journal 5, 2012.

EwaRudnik, *Compostable Polymer Materials*, Elsevier, 2008.

Fernández Güelfo, Luis Alberto, *Caracterización cinética de la degradación anaerobia termofílica seca de la FORSU. Efecto de diferentes pretratamientos sobre la biodegradabilidad del residuo*, Tesis doctoral, Universidad de Cádiz, 2008.

Gaceta oficial del Distrito Federal, Secretaría del Medio Ambiente, Acuerdo por el que se expiden los criterios y normas de producción y consumo sustentable de los productos plásticos, 26 julio de 2011.

Hanson James L., YeşillerNazili, Oettle Nicolas K., *Spatial and Temporal Temperature Distributions in Municipal Solid Waste Landfills*, Environmental Engineering 136, 2010.

Heaton F.W. and Uri N., *The aerobic oxidation of unsaturated fatty acids and their esters: cobalt stearate-catalyzed oxidation of linoleic acid*, Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, Food Science and Atomic Energy Division, Aberdeen, Scotland, 1960.

HernándezDomínguesYanik, Efectos de la degradación de las bolsas de plástico en suelo, Proyecto terminal en Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma Metropolitana, 2011.

H.S. Cho, H.S. Moon, M. Kim, K. Nam, J.Y. Kim, *Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment*, Waste Management 31, 2011.

INEGI, *Encuesta Industrial Mensual Ampliada*, Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Diciembre 2010.

INE, *Estudio comparativo de bolsas de plástico degradables versus convencionales mediante la herramienta de análisis de ciclo de vida*, Dirección de Investigación en Residuos y Sitios Contaminados, SEMARNAT, 2009.

John H. Duffus, "Heavy Metals", A Meaningless Term?, IUPAC Technical Report, Pure Appl. Chem., Vol 74, No. 5, 2002.

Jeanger P. Juanga, *Optimizing dry anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste*, Asian Institute of Technology, School of Environment, Resources and Development, 2005.

Klemchuk P.P., *Degradable Plastics: A critical Review*, Journal Degradation and Stability 27, 1990.

Koutny M., Lemaire J., Delort A-M., *Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives*, Review, Chemosphere 64, 2006.

Lee Walker, Wipa Charles, Ralf Cord-Ruwisch, *Comparison of static, in-vessel composting of MSW with thermophilic anaerobic digestion and combinations of the two processes*, Bioresource Technology 100, 2009.

Limón G., Margarita, *Biodegradación de polietileno de baja densidad por hongos filamentosos*, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, 2001.

LópezCarrasquero Francisco, *Fundamentos de polímeros*, Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de química, 2004.

MannleF., Beylich J., Lecerf N., Olafsen K., Hauge R., Roedseth KR., Kleppe EA., *Additive for thermoplastics, use of and method for its manufacture*, Pat WO2004094516, assigned to NOR-X Ind., 2004.

Martínez Arce, Evelyn Beatriz, *Pretratamiento térmico y digestión anaerobia mesofílica de lodos residuales para la producción de biosólidos de clase A.*, Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.

Massardier, *Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization*, Polymer Degradation and Stability, 91, 2006.

McWilliams J. T., 10 Steps to plastic bags, Multipak USA, 2006.

Mersiowsky et al., *Fate of plasticised PVC products Under landfill conditions: A laboratory-scale landfill simulation reactor study*, Wat. Res. Vol. 35, No. 13, pp 3063-3070, 2001.

Moheer.,G.D.Unmar, A.Mudhoo, P.Khadoo, Biodegradability of biodegradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions, Waste Management 28, 2008.

MostafaWarith, *Bioreactor landfills: experimental and field results*, Waste Management 22, 2002.

Nickolas J. Themelis, Priscilla Ulloa, *Methane generation in landfills*, Renewable Energy 32, 2007.

NOAA, *What we know about: The "Garbage Patches"*, Marine Debris, NOAA Marine Debris Program, Office of Response and Restoration, NOAA National Ocean Service,.2011.

Olayan HB., Hamid HS., Owen ED., *Photochemical and thermal crosslinking of polymers*, J. Macromol Sci. Rev. MacromolChemPhys 1996, 36: 671-719.

Oxford Dictionary of Science, 4th ed., Oxford University Press, Oxford 1999.

Painter C. Paul, Coleman M. Michael, *Essentials of Polymer Science and Engineering*, DEStech Publications Inc., 2009.

Phipps D. A., *Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems*, in Effect of Heavy Metal Pollution on Plants, Applied Science Publishers, 1981.

Plastivida, *Ciclo de vida de varios tipos de bolsas de comercio*, Resumen Ejecutivo, Boletín Técnico Informativo N°28, Universidad PompeuFabra de Barcelona, 2009.

Pospisil J., Nespurek S., *Highlights in chemistry and physics of polymer stabilization*, MacromolSymp 1997, 115:143-63.

Pujol et al., *Heavy metal content in rubbish bags used for separate waste collection of biowaste*, Waste Management 30, pp 1450-1456, 2010.

Qunfang Zhu, *An Appraisal and Analysis of the Law of "Plastic-Bag Ban"*, Energy Procedia 5, 2011.

Ramos González, Daniela Paola, *Trituración de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos de la Ciudad de México y producción anaerobia de biogás*, Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.

Rabell Contreras María Fernanda, Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad de polietileno formulado con aditivos pro-oxidantes en las condiciones ambientales de la ciudad de México, Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Azcapotzalco, 2012.

Rajeshwari K.V., Balakrishnan M., Kansai A., Lata K., Kishore V.V.N., *State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 4, 2000.

Rodríguez-Iglesias J., Castrillón L., Marañón E., Sastre H., *Biomethanization of municipal solid waste in a pilot plant*, Water Research 34, 2000.

Rojas Zamora, Ulises, *Hidrólisis química de la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos y producción de biogás*, Tesis de Maestría, Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 2012.

Roy P.K., Surekha P., Rajagopal C., Chatterjee S.N., Choudhary V., *Effect of benzil and cobalt stearate on aging of low-density polyethylene films*, Polymer Degradation and Stability 90, 2005.

Roy P. K., P. Surekha, C. Rajagopal, *Effect of cobalt carboxylates on the photo-oxidative degradation of low density polyethylene, Part I*, Polymer Degradation and Stability 91, 2006.

SPREP, Secretariat of the Pacific Regional Environment Programme, 2008.

Stevenson L. H. and Wyman B., The Facts on File Dictionary of Environmental Science, Facts on File, 1991.

Smith Stewart, *Plastic Bags*, NSW Parliamentary Library Research, Briefing Paper No 5/04 2004.

Scott J. S. and Smith P. G., Dictionary of Waste and Water Treatment, Butterworths, 1981.

Sans C., Mata-Álvarez J., Cecchi F., Pavan P., Bassetti A., *Acidogenic fermentation of organic urban wastes in a plug-flow reactor under thermophilic conditions*, Bioresource Technology 54, 1995.

Stevens E., *Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics*, Princeton, N.J: Princeton University Press, 2001.

Shabnam Gholamifard, Robert Eymard, Christian Duquennoi, *Modeling anaerobic bioreactor landfills in methanogenic phase: Long term and short term behaviors*, Water Research 42, 2008.

Schlegel H.G., *Allgemeine Mikrobiologie*, 1976. Citado por Albertsson A.C., Andersson S.O., and Karlsson S., The Mechanism of biodegradation of Polyethylene, Polymer Degradation and Stability 18, 1987.

Telmo Ojeda, Degradability of linear polyolefins under natural weathering, Polymer Degradation and Stability, 96, 2011.

Tuomela M., Degradation of lignin and other C-labelled compounds in compost and soil with an emphasis on white-rot fungi, Academic dissertation in microbiology, 2002.

Thornton I., Metals in the Global Environment-Facts and Misconceptions, ICME, Ottawa, 1995.

Tomonori Ishigaki, Wataru Sugano, Akane Nakanishi, Masafumi Tateda, Michihiko Ike, Masanori Fujita, *The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors*, Chemosphere 54, 2004.

Tchobanoglous G., Theisen H., Vigil S., *Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues*, 1993.

Verma Shefali, *Anaerobic Digestion of Biodegradable Organics in Municipal Solid Wastes*, Foundation School of Engineering and Applied Science, Columbia University, 2002.

Vogt NB., Kleppe EA., Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light, *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2009.

Wu L., Ma L.Q., Martínez G.A., *Comparison of Methods for Evaluating Stability and Maturity of Biosolids Compost*, *Journal of Environmental Quality* 29, 2000.