

Efecto positivo del pretratamiento con radiación ultravioleta a plásticos film en su tasa de degradación mesofílica anaerobia

Eduardo Baltierra-Trejo¹, Ana Josefina Soria-Barrera¹, Juan Manuel Sánchez-Yañez², Liliana Márquez-Benavides^{1,3,✉}

¹ Laboratorio de Residuos Sólidos y Medio Ambiente del Instituto de Investigaciones Agropecuarias y Forestales IIAF. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. 58302, Morelia, México.

² Laboratorio de Biotecnología Ambiental del Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas IIQB, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, 58040 Morelia-México.

³ Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología Aplicada a los Residuos Sólidos, Av. Cuauhtémoc 403, Col. Roma, 06700 Distrito Federal, México.

Resumen

En México se generan 100 000 toneladas anuales de plásticos film resistentes a la degradación biológica y son portanto contaminantes. Existe a la fecha una serie de plásticos comerciales declarados como “degradables” o “biodegradables”, los que son una alternativa para sustituir a los plásticos derivados del petróleo. Sin embargo, estos nuevos plásticos han sido diseñados para desintegrarse bajo condiciones aerobias adecuadas como oxigenación, humedad y solarización. Lo anterior no ocurre cuando se disponen en un relleno sanitario, lo que dificulta su mineralización. Una alternativa para acelerar la degradabilidad de los plásticos en condiciones anaerobias es someterlos a un pretratamiento con luz ultravioleta (UV). En este trabajo, se estudió la degradación anaerobia de plástico oxodegradable, composteable, poliláctico y convencional al someterlos a un pretratamiento con radiación ultravioleta UV. El pretratamiento con luz UV aceleró su degradabilidad y causó que todos los plásticos fueran susceptibles a la generación de CH₄, por lo que consideramos que el pretratamiento con luz UV es una alternativa factible y eficiente para lograr la mineralización de plásticos dispuestos en rellenos sanitarios.

Palabras clave: actividad metanogénica, biogás, oxodegradable, polietileno, poliláctico.

Abstract

In Mexico 100 000 ton of plastic resistant to biological degradation and therefore film pollutants are generated annually. There is to date a number of commercial plastics declared as “degradable” or “biodegradable”, which are an alternative to replace petroleum-based plastics. However these new plastics are designed to disintegrate under suitable as oxygen, moisture and solarization aerobic conditions. This does not occur when arranged in a landfill, which hinders its mineralization. An alternative to accelerate plastics degradability under anaerobic conditions is subjecting to a pretreatment with ultraviolet light (UV). In this work the anaerobic degradation of oxo-degradable plastic, composteable, polylactic and conventional when subjected to pretreatment with UV ultraviolet radiation was studied. Pretreatment with UV light and caused accelerated degradability all plastics were susceptible to the generation of CH₄, and we believe that pretreatment with UV light is a feasible and efficient to achieve the mineralization landfilled plastic alternative.

Key words: methanogenic activity, biogas, oxodegradable, polyethylene, polylactic.

Introducción

En México se desechan diariamente 20 millones de bolsas de plástico film fabricadas a partir de polietileno de alta (PEAD) y baja densidad (PEBD). De acuerdo con datos de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT, 2012) de las 135 millones de toneladas de residuos generados anualmente 107,513 toneladas corresponden a plástico film no biodegradable.

Una alternativa para disminuir el impacto ambiental de los plásticos film son los plásticos oxodegradables (POXOD), así como los plásticos biodegradables (PBIOD) (Shah *et al.*, 2008). Los POXOD se fabrican a partir de PEAD y PEBD con aditivos a base de metales como cobalto, o manganeso, cuya función es acelerar el proceso de degradación, al oxidar las cadenas de carbono de los plásticos mediante su activación con luz ultra violeta (UV), temperatura y humedad

(Cui *et al.*, 2013).

Los PBIOD también llamados composteables, son polímeros fabricados a base de celulosa o almidón; en los que la degradación se da por la acción de los microorganismos (Agamuthu y Faizura, 2005), otro tipo de plásticos biodegradables son los polímeros de origen sintético como los fabricados a partir de ácido poliláctico (PLA) (Yagi *et al.*, 2009). Los PBIOD deben cumplir con la Norma Internacional ASTM D 6400-04, que establece los requisitos para que plásticos se degraden satisfactoriamente, a una velocidad comparable con la de materiales composteables conocidos (ASTM, 2004; Krzan *et al.*, 2006). De acuerdo a los estándares desarrollados por el Instituto de Productos Biodegradables de Estados Unidos (BPI), para el compostaje de los PBIOD se requieren de instalaciones controladas con temperaturas de 60 °C por 10 días consecutivos, lo que no se logra en una pila de compostaje casera.

Por otro lado, la luz solar es el principal factor en la degradación de los plásticos en la intemperie, por su capacidad de absorber la fracción UV (Adelhafidi *et al.*, 2015). Sus principales efectos son un aspecto calcáreo, pérdida de color o transparencia, agrietamiento y fragmentación del

✉ **Autor de correspondencia:** Dra. Liliana Márquez Benavides. Laboratorio de Residuos Sólidos y Medio Ambiente del Instituto de Investigaciones Agropecuarias y Forestales IIAF. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Av. San Juanito Itzicuaro S/N. Col. San Juanito Itzicuaro Morelia, Mich., 58302 México. Tel.: +52(443)334-04-75 ext. 116. email: lmarquez@umich.mx

material (Al-Salem *et al.*, 2015). No obstante, Sánchez-Urrutia (1999) y Jakubowicz (2003) mencionan que el agregar el aditivo oxidante durante la manufactura de los POXOD, no asegura su biodegradación, ya que la bolsa necesita de otros factores como humedad y oxígeno, por lo que la reacción química interna solo desordena las moléculas que la forman.

En México, la mayoría de las bolsas de plásticos se disponen en rellenos sanitarios, donde no existen las condiciones de luz ni oxigenación apropiadas, por lo que degradación bajo condiciones anaerobias será lenta e incompleta (Yagi *et al.*, 2009). Por lo anterior, es necesario desarrollar procesos que permitan acelerar la degradación de los distintos plásticos en las condiciones de un relleno sanitario. Al respecto son pocos los estudios en los que se analiza el efecto de pre-tratar plásticos film con luz UV como agente para la aceleración de la degradación biológica anaerobia, por ejemplo Jeon y Kim (2013) encontraron que al someter PLA a UV y posterior degradación con la bacteria mesofílica anaerobia *Stenotrophomonas maltophilia*, hubo una disminución significativa del peso molecular comparada con el control sin tratamiento con UV.

El objetivo de este trabajo fue estudiar la degradación anaerobia de varios tipos de plásticos film, al someterlos a un pretratamiento acelerado con radiación UV.

Materiales y métodos

Plásticos de estudio

Se estudiaron los siguientes tipos de plástico: convencional o polietileno de alta densidad (PEAD), oxodegradable (POXOD), composteable (PBIOD) y plástico de ácido poliláctico (PLA). Cada plástico fue cortado en tiras de 6 x 27 cm, excepto el PLA que fue en cuadros de ≤ 1 cm. Se colocaron en una cámara de intemperismo durante 4 días (equivalente a 1 mes a la intemperie) proporcionada por la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-México) equipada con ocho lámparas tubulares de descarga de vapor de mercurio a baja presión que emiten una radiación UV de 300 a 460 nm con una temperatura controlada de 55 y 70 °C (Cano *et al.*, 2011).

Alimentación de los digestores anaerobios

Se preparó una mezcla de 60% de residuos de frutería y 40% de papel bond. La mezcla se secó a 60 °C por 4 días y luego se molió en un molino de rastrojo con criba de 4 mm.

Montaje de biodigestores

Se montaron digestores anaerobios de sustrato sólido usando 350 g de excreta vacuna fresca, 350 g de suelo de jardín, y 350 ml de lodos procedentes de la planta tratadora de agua residual. Los digestores se incubaron a 35 °C y se alimentaron cada cinco días con 20 g de la mezcla de residuos alimenticios, 39 ml de agua destilada y 1.6 ml de lodo residual. Los parámetros de utilización del inóculo para las pruebas de digestión anaerobia fueron 80% de humedad, 40% de CH₄ en el biogás y 20% de sólidos totales volátiles.

Pruebas de digestión anaerobia

Se utilizaron botellas de vidrio de 250 ml, las cuales contenían 7 g de residuos alimenticios pretratados, 3 g de inóculo metanogénico (peso seco), 1 g de plástico y 100 ml de agua destilada. Las botellas se cerraron herméticamente con tapones (Subaseal®), se sometieron a flujo de N₂ para desplazar el oxígeno y se incubaron a 35 °C por 40 días en Baño María.

Para determinar volumen de biogás generado se muestreo cada tercer día, para ello se conectó las botellas a un sistema de desplazamiento con solución líquida. Al finalizar el muestreo se realizó barrido con N₂ para tener condiciones anaerobias.

Determinación del CH₄

El análisis de biogás se hizo en cromatógrafo (Varian CP 3800) equipado con detector de ionización de flama (FID) y con una columna empacada de acero inoxidable (2 m de longitud y 2 mm DI) HAYESEP-Q 80-100 MESH. Las condiciones de operación del flujo del gas acarreador (N₂) fue de 30 ml/min, la temperatura del horno, inyector y detector fueron de 40, 170 y 250 °C, respectivamente.

Análisis estadísticos

Se realizó un diseño experimental aleatorio simple. Las variables respuesta en las pruebas de digestión anaerobia fueron el volumen de CH₄ producido en 4 plásticos (PEAD, POXOD, PBIOD y PLA) sometidos a 2 tratamientos (con luz UV y sin luz UV). Todos los análisis se realizaron por triplicado.

Se determinó si existen diferencias estadísticamente significativas en la producción acumulada de CH₄ entre los distintos plásticos mediante un análisis de varianza (ANOVA) y posteriormente se realizó una prueba de Tukey-Kramer para identificar las medias estadísticamente diferentes con el programa JMP (SAS).

La cinética de generación de CH₄ se analizó de acuerdo a los patrones típicos de producción neta de CH₄ partir de la degradación de un material orgánico diluido en lodos biológicos propuesta por Battersby y Wilson (1989). Para ello, los valores de producción acumulada de CH₄ de cada uno de los plásticos fueron estandarizados en función de la producción acumulada de CH₄ del control sin plástico.

Resultados

Se determinó la degradabilidad de cuatro plásticos film (PEAD, POXOD, PBIOD, y PLA) con luz UV y sin un pretratamiento de luz UV, seguido de su digestión anaerobia mesófila (**Figura 1**). Se encontró diferencia estadísticamente significativa entre los tratamientos acorde a la prueba de ANOVA. La degradabilidad de los plásticos se mostró en el siguiente orden de mayor a menor: PLA>POXOD>PBIOD>PEAD. A partir del análisis estadístico con la prueba de Tukey-Kramer, es posible afirmar con una confiabilidad del 95%, que el tratamiento con luz UV mantiene la producción de CH₄ de cada uno de los plásticos, en un nivel similar comparado con el control, mientras que el no recibir pretratamiento afecta de manera negativa en su mineralización. El PLA es

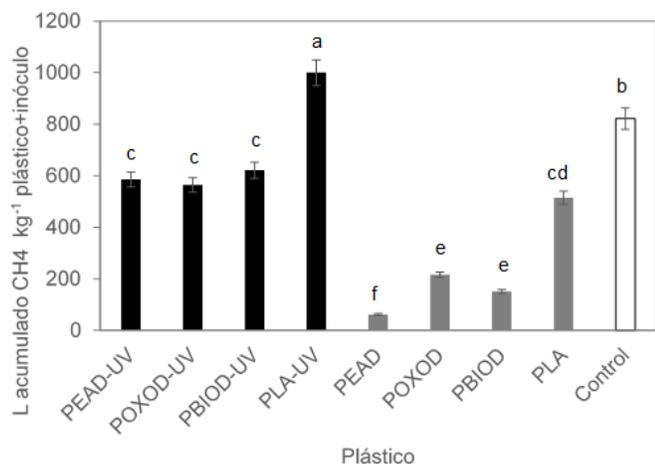


Figura 1. Producción total acumulada de CH₄ en plásticos con y sin pretratamiento con luz UV en 30 días de digestión anaerobia mesofílica. PEAD-polietileno de alta densidad, PLA-ácido poliláctico, POXOD, plástico oxodegradable, PBIOD-plástico composteable.

el plástico con mayor potencial de metanización, mientras que el de menor es el convencional de PEAD.

La producción de CH₄ acumulada de cada uno de los plásticos se comparó contra el control sin plástico, de acuerdo a los patrones de producción de biogás propuestos por Battersby y Wilson (1989) (Figura 2). En la Figura 3 se muestran los resultados de producción neta de CH₄ tras la incubación de plásticos con y sin tratamiento de luz UV. Se observó que al someter PBIOD, POXOD, y PEAD a pretratamiento de luz UV, tuvo poco efecto sobre la producción neta de biogás, lo que corresponde a la curva 3 de la figura 2. Sin embargo, el no someterlos a pretratamiento con luz UV tuvo un efecto altamente inhibitorio de la actividad metanogénica, lo que corresponde a la curva 5. Mientras que el PLA expuesto a luz UV mostró alta degradabilidad después de un periodo de latencia, lo que corresponde a la curva 2 de la figura 2.

Específicamente el PEAD no sometido a pretratamiento con luz UV fue el que presentó la mayor inhibición, con producción neta de -140 L CH₄ kg⁻¹ material sólido seco (inóculo más plástico) al día 26 de incubación, comparado con el control sin plástico. En el caso de PEAD sometido a luz UV tuvo un periodo de ligera inhibición a partir del día 15, con una producción neta de -10 L CH₄ kg⁻¹ al día 30 de incubación. Lo anterior indica que la actividad metanogénica pudiera liberar a corto plazo compuestos del PEAB que a largo plazo induzcan la inhibición de la metanogénesis por toxicidad.

En el caso de PBIOD sin pretratamiento con luz UV la producción neta fue de -130 L CH₄ kg⁻¹ al día 26 de su incubación, comparado con el control sin plástico. Por otro lado en el PBIOD sometido al tratamiento con luz UV, la producción neta de CH₄ es comparable a la del control, por lo que el uso de este tipo de plásticos en sustitución del plástico convencional es recomendable, si se da un pretratamiento con luz UV previo a su disposición.

Se observó que en el POXOD sin pretratamiento con

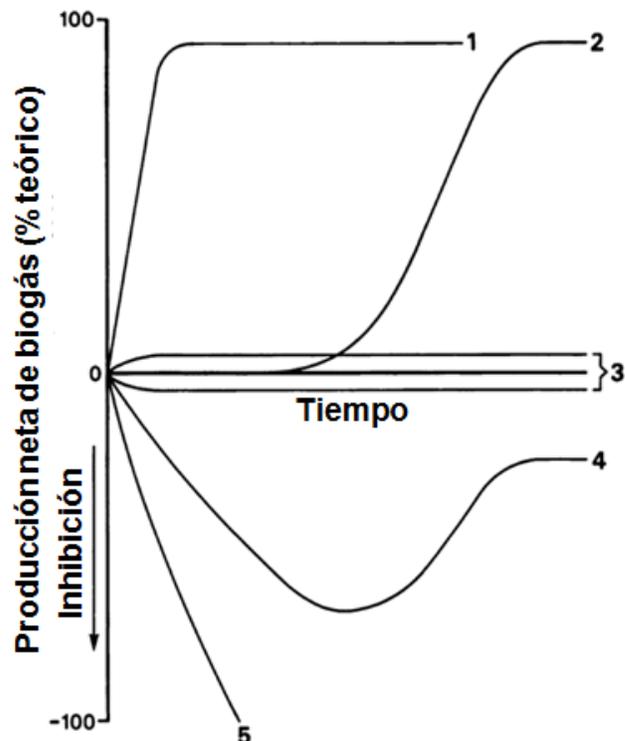


Figura 2. Curvas de biodegradabilidad de acuerdo a Battersby y Wilson (1989). 1) Fácilmente degradable, 2) Degradable después de un período de latencia, 3) Poco efecto sobre la producción de gas, 4) Inhibidor en la fase inicial de incubación, 5) Inhibidora a lo largo de la incubación.

luz UV hubo inhibición a lo largo de la incubación, con una producción neta de -120 L CH₄ kg⁻¹, comparado con el control sin plástico. Mientras que en el POXOD sometido a pretratamiento con luz UV tuvo un período de ligera inhibición del día 15-25, posterior a este se inició un período de biodegradabilidad ligeramente superior a la del control, con una producción neta menor a 10 L CH₄ kg⁻¹.

En el caso del PLA sin pretratamiento con luz UV hubo un periodo de ligera inhibición y a partir del día 10 una producción neta de -25 L de CH₄ kg⁻¹. En relación al PLA expuesto a luz UV, fue el que tuvo la mayor de producción neta de CH₄ en el día 15, que fue de 20 L kg⁻¹ comparado con el control sin plástico.

Discusión

Son pocos los reportes sobre la degradabilidad biológica de plásticos film simulando las condiciones de un relleno sanitario, y prácticamente no existe información sobre el efecto positivo en la degradación anaerobia del pretratamiento con luz UV como acelerante de la metanogénesis. Por ejemplo Mohee y Unmar (2007) estudiaron POXOD pero bajo compostaje aerobio termofílico de 70 °C, logrando con una degradabilidad del 20% en 30 días. En otro estudio Karamanlioglu y Robson (2013), estudiaron la degradación biológica de PLA en composta, encontraron una degradación del 45% en 30 días a 50 °C, pero destacaron que la efectividad de la degradación es dependiente de altas temperaturas y hume-

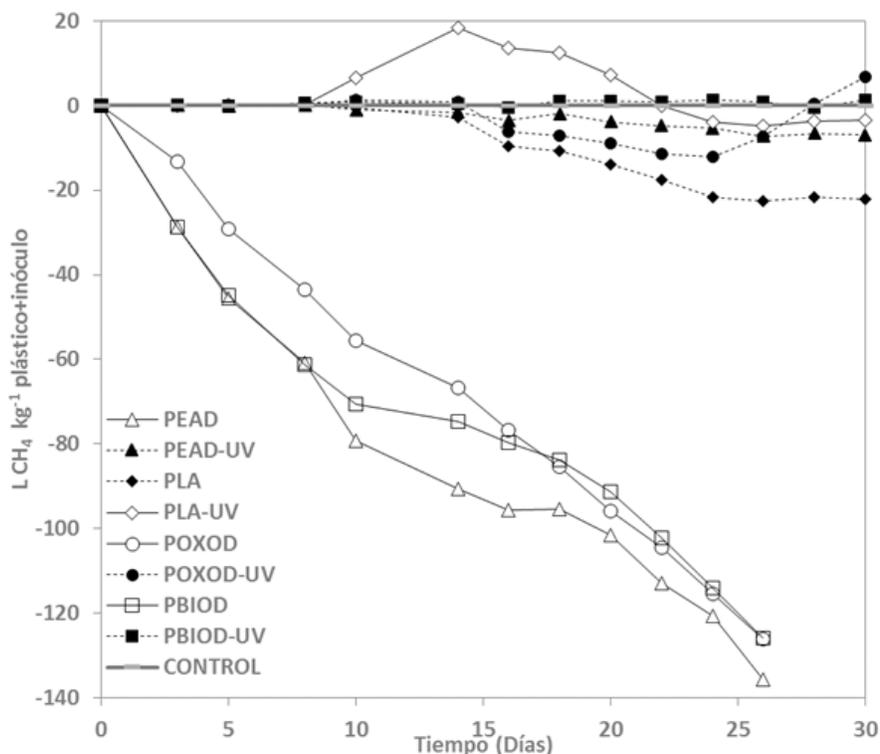


Figura 3. Cinética de la producción neta de CH₄ en plásticos con y sin pretratamiento con luz UV. PEAD-polietileno de alta densidad, PLA-ácido poliláctico, POXOD, plástico oxodegradable, PBIOD-plástico composteable.

dad, lo que difícilmente se logra en un relleno sanitario.

En condiciones anaerobias es menor el número de investigaciones, pero coinciden en la poca degradabilidad de distintos tipos de plásticos, por ejemplo, Yagi *et al.* (2009) estudiaron la degradabilidad de PLA en un biodigestor anaerobio termofílico, pero de sustrato líquido. Reportaron una degradabilidad del 60% a los 30 días y la mayor producción de metano se alcanzó hasta el día 25. Consideraron que el PLA es un material con mayor potencial de metanización que el PBIOD de celulosa, lo que coincide con la presente investigación. Cabe mencionar que Kolstad *et al.* (2012) en un estudio simulando las condiciones mesofílicas de un relleno sanitario, reportaron una pobre producción de biogás a partir de PLA, por lo que recomendaron pretratar el PLA mediante hidrólisis con agentes químicos, sin embargo este pretratamiento podría ser más costoso y complicado que someterlo a luz UV. Gómez y Michel (2013) estudiaron la mineralización en composta-

je y condiciones anaerobias de POXOD y PBIOD de almidón, encontraron que la adición de aditivos no es suficiente para la degradación del POXOD en condiciones anaerobias, ya que la degradación fue menor al 5% en 50 días para el PBIOD apenas del 25%. En el caso del POXOD, su baja biodegradabilidad indica que el plástico aunque está diseñado para ser degradado con luz UV, en condiciones anaerobias la degradación ocurre de manera lenta o requiere de una transformación previa de los componentes para que ocurra su mineralización a CH₄ (Krzan *et al.*, 2006).

Por lo anterior, la revisión de la literatura confirma la necesidad de someter a pretratamientos los distintos plásticos para acelerar su degradación biológica bajo las condiciones de un relleno sanitario y lograr así su mineralización.

Conclusiones

La principal contribución de este estudio es el análisis de degradabilidad de plásticos en condiciones anaerobias

mesofílicas de distintos plásticos, que solo se habían estudiado por separado y sin un pretratamiento previo de luz UV para acelerar la degradabilidad. El PLA fue el plástico más susceptible a la biodegradación por la vía anaerobia. También se demostró que es posible la degradación acelerada de muestras de PEAD, POXOD, PBIOD, y PLA pretratados con luz UV, lo que se observó físicamente en la disminución en la elasticidad y pérdida de color pero también en un incremento en la producción neta de CH₄ comparado con los plásticos sin someterse al pretratamiento con UV.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma Metropolitana UAM-Azcapotzalco, Dra. Alethia Vázquez por las facilidades otorgadas en la investigación.

Referencias

- Adelhañdi A, Babaghayou IM, Chabira SF, Sebaa M (2015) Impact of Solar Radiation Effects on the Physicochemical Properties of Polyethylene (PE) Plastic Film. *Procedia*. 195: 2210-17.
- Agamuthu P, Faizura PN (2005) Biodegradability of degradable plastic waste. *Waste Manage. Res*. 23: 95-100.
- Al-Salem SM, Abraham G, Al-Qabandi OA, Dashti AM (2015) Investigating the effect of accelerated weathering on the mechanical and physical properties of high content plastic solid waste (PSW) blends with virgin linear low density polyethylene (LLDPE). *Polym. Test*. 46: 116-21.
- ASTM (2004) *Standard specifications for compostable plastics. D6400-04*. American Society for Testing and Materials, USA. Fecha de acceso: 09-2015. url: <http://www.astm.org/Standards/D6400.htm>
- Battersby NS, Wilson V (1989) Survey of the anaerobic biodegradation potential of organic chemicals in digesting sludge. *Appl. Environ. Microbiol*. 55: 433-39.
- Cano M, Aragón G, León A, Osada MH, Rabell MF, Vázquez A (2011) *Construcción de una cámara de intemperismo acelerado UV para evaluación de la degradación de plásticos en el ambiente 4to Simposio Iberoamericano de Ingeniería*

de residuos "Hacia la sustentabilidad: los residuos sólidos como fuente de energía y materia prima". México, D.F.: Red de Ingeniería de Saneamiento Ambiental (REDISA), pp 507-13.

- Cui H, Hanus R, Kessler MR** (2013) Degradation of ROMP-based bio-renewable polymers by UV radiation. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 2357-65.
- Gómez EF, Michel FC** (2013) Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 2583-91.
- Jakubowicz I** (2003) Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym. Degrad. Stabil.* 80: 39-43.
- Jeon HJ, Kim MN** (2013) Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium. *Int. Biodeter. Biodegr.* 85: 289-93.
- Karamanlioglu M, Robson GD** (2013) The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic acid) (PLA) coupons buried in compost and soil. *Polym. Degrad. Stabil.* 98: 2063-71.
- Kolstad JJ, Vink ETH, De Wilde B, Debeer L** (2012) Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. *Polym. Degrad. Stabil.* 97: 1131-41.
- Krzan A, Hemjinda S, Miertus S, Corti A, Chiellini E** (2006) Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polym. Degrad. Stabil.* 91: 2819-33.
- Mohee R, Unmar G** (2007) Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. *Waste Manag.* 27: 1486-93.
- Sánchez-Urrutia M. Vision Industrial.** (Fecha de acceso: 09-2015) *Las bolsas biodegradables, ¿Solución al problema ecológico?* url:<http://www.visionindustrial.com.mx/industria/seguridad-industrial-y-ecologia/las-bolsas-biodegradables-%C2%BFsolucion-al-problema-ecologico.html>
- SEMARNAT** (2012) *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México 2012, Residuos.* Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Fecha de acceso: 09-2015. url:http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_12/pdf/Cap7_residuos.pdf
- Shah AA, Hasan F, Hameed A, Ahmed S** (2008) Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnol. Adv.* 26: 246-65.
- Yagi H, Ninomiya F, Funabashi M, Kunioka M** (2009) Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) and polycaprolactone using new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge. *Polym. Degrad. Stabil.* 94: 1397-404.