

Análisis de la biodegradabilidad de una bolsa compostable formada por una mezcla de copoliester y ácido poliláctico bajo condiciones anaerobias controladas: ISO 15985:2004

Autor: Aida Fernando

Institución: Universidad Politécnica de Madrid

Otros autores: Jaime Quirós de Bache (Universidad Politécnica de Madrid); José

Vicente López Álvarez (Universidad Politécnica de Madrid)



Resumen

Hasta el momento la Unión Europea no ha establecido ninguna legislación específica que respalde al sector del bioplástico. Sin embargo, en los últimos años no han cesado los estudios orientados al análisis de sus propiedades y el desarrollo de nuevas mezclas y aplicaciones. En este sentido, la mayoría de los análisis de biodegradabilidad se han desarrollado en procesos de compostaje siendo más reducido el número de estudios destinados a analizar la capacidad de biodegradación en ausencia de oxígeno o digestión anaerobia. Por esta razón, surgió la inquietud por conocer la capacidad de biodegradación de estos materiales si éstos alcanzaran la vía de tratamiento orgánico anaerobio, proceso por el cual han apostado numerosos centros de tratamiento de residuos en los últimos 10 años.

Los bioplásticos son una familia de materiales que difieren de los convencionales en que pueden derivar de materias primas renovables, pueden ser biodegradables incluso procediendo de materia prima no renovable.

Su elevado crecimiento y grado de diversificación, han tenido como consecuencia una multitud de aplicaciones siendo, el sector de envases (70%) el principal. European-Bioplastics pronosticó para el año 2016 un crecimiento del mercado estimando una capacidad de producción mundial de casi 5,8 millones de toneladas. No obstante, actualmente su presencia en el mercado contrasta con la producción mundial de polímeros convencionales siendo secundario el del bioplástico.

El objetivo principal del estudio, llevado a cabo durante los años 2012-2013, fue conocer la biodegradabilidad de cinco tipos y marcas de bioplásticos empleados en envases de plástico certificados como compostables (UNE 13432), integrados en un proceso de digestión anaerobia controlada según la metodología descrita en la norma ISO 15985:2004. Como objetivo secundario se planteó conocer si afecta la presencia de estos materiales a la calidad de biogás.

En la presente comunicación se presentarán los resultados obtenidos de uno de los materiales bioplásticos ensayados expresados tanto en porcentaje de biodegradación como en calidad del biogás obtenido, siempre siguiendo la metodología descrita por la norma ISO 15985. De la misma forma se recogerán las conclusiones y algunas observaciones que podrían servir como propuestas de mejora del método utilizado.

Palabras clave: Bioplástico, digestión anaerobia, biodegradabilidad, biogás, envase



1. INTRODUCCIÓN

Los *bioplásticos* son una familia de materiales que difieren de los convencionales en que pueden derivar de materias primas renovables, pueden ser biodegradables incluso procediendo de materia prima no renovable.

Su elevado crecimiento y grado de diversificación, han tenido como consecuencia una multitud de aplicaciones siendo, el *sector de envases* (70%) el principal. Para el año 2011 la capacidad de producción de bioplásticos global fue 1,16 millones de toneladas. Estos datos contrastan con la producción mundial de polímeros destinados a materiales plásticos para el año 2011, 280 millones de toneladas dejando ver el papel secundario del sector bioplástico.

Los estudios que pronostican la evolución del mercado del bioplástico para los próximos años coinciden en que continuará creciendo. European-Bioplastics pronosticó para el año 2016 un crecimiento del mercado estimando una capacidad de producción mundial de casi 5,8 millones de toneladas.

Actualmente, la Unión Europea no ha establecido ninguna legislación específica que respalde el sector del bioplástico. Sin embargo, no han cesado los estudios desarrollados por la comunidad científica orientados al análisis de los mismos. Son numerosos los estudios sobre su biodegradabilidad en procesos de compostaje, sin embargo resulta difícil encontrar estudios encaminados a analizar la capacidad de biodegradación de estos en ausencia de oxígeno o biometanización. Por esta razón, surge la inquietud por conocer la capacidad de biodegradación de estos materiales si éstos alcanzaran la vía de tratamiento orgánico anaerobio.

2. ANTECEDENTES

En España, en los últimos 10 años, se ha realizado una apuesta importante por los procesos de biometanización como tratamiento de la fracción orgánica de los residuos urbanos (FORU) construyendo grandes plantas de tratamiento anaerobio en los parques de residuos de las grandes urbes. Aunque la gran mayoría de los bioplásticos cuentan con la certificación (EN 13432) de materiales biodegradables bajo condiciones aerobias (compostabilidad), parece probable que un porcentaje de los plásticos biodegradables eliminados junto con los residuos orgánicos alcancen también el flujo del tratamiento anaerobio en aquellas plantas que así lo dispongan. Por este motivo, algunos grupos de investigación ya han trabajado sobre el análisis de la biodegradación de estos materiales en una digestión anaerobia.

A continuación se recogen algunos resultados obtenidos por algunos grupos de investigación que se han tomado como referencia para el estudio: National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan y Laboratory of Environmental Analysis of Industrial Processes and Systems (LAEPSI), France.



AÑO	AUTORES	MATERIAL	METODO	%BIODEG.	TIEMPO DE RESIDENCIA	DIGESTOR UTILIZADO	INÓCULO
2005	A. Einstein et all, AIST, France	MB; PE; PLA; PCL; EB	ISO 14853	MB ES EL UNICO QUE PRESENTA BIODEGRADACIÓ N= 25% EN 28 DÁS	28 DIAS	NO ESPECIFIC ADO Volumen de 500 ml	EDARS
2009	Hisaaki Yagi et all, AIST, Japan	PLA; PCL	ISO 14853	PLA= 91% PCL= 92%	75 DIAS	System of MODA-B apparatus	ESTIERCOL DE VACA Y RESIDUOS VEGETALES
2013	Hisaaki Yagi et all, LAEPSI, Japan	PLA	ISO 14853	En LODO OPTIMO= 90% en 60 días. En LODO NO OPTIMO= por debajo del 68% en 60 días	60 DÍAS	System of MODA-B apparatus	ESTIERCOL DE VACA Y RESIDUOS VEGETALES

NOTA 1. MB: MATER-BI; PE: POLIETILENO; PLA: ÁCIDO POLILÁCTICO; PCL: POLICAPROLACTONA; EB: EASTAR BIO.

Los porcentajes de biodegradación obtenidos en los tres estudios son en general elevados aunque dispares entre ambos grupos de investigación. Mientras el grupo francés obtuvo para el Mater-Bi, el PLA y PCL porcentajes de biodegradación negativos, el grupo japonés consiguió niveles muy elevados en ambos materiales alcanzando el 90% de biodegradación. Estos trabajos muestran la variabilidad de resultados que se pueden llegar a obtener modificando ciertos parámetros críticos como pueden ser el tiempo de retención en el digestor o la composición del inóculo.

A diferencia del presente estudio basado en la norma ISO 15985:2004, el AIST, (Japan) y el LAEPSI, (Francia) utilizan la norma ISO 14853:2005¹ como base metodológica, adaptada al análisis de la biodegradabilidad de los plásticos en inóculo con bajo contenido en sólidos (simula condiciones en vía húmeda) y con tiempos de residencia de hasta 60 días, superiores a los tiempos de residencia de un digestor industrial. Destaca también como diferencia la composición del inóculo ya que ninguno de ellos emplea del lodo procedente de residuos urbanos ya digeridos. En esta línea, el polímero de estudio que utilizan es bruto y pulverizado, a diferencia del utilizado en el este estudio, en formato de envase triturado o fragmentado. Debido a estas diferencias se hace complicada la comparación de los resultados.

Sin embargo, para cumplir con los objetivos del estudio, se ha considerado importante que los ensayos a realizar simulen lo más posible, siempre cumpliendo de la metodología básica de la norma guía (ISO 15985), las condiciones de biometanización en una planta de tratamiento de FORU convencional.

¹ISO 14853:2005. Plásticos-Determinación de la última biodegradación anaeróbica de materiales plásticos en un sistema acuoso- Método de medición por producción de biogás.



3. OBJETIVO

El objetivo principal del presente estudio es conocer la biodegradabilidad del polímero de estudio en formato bolsa y certificado como compostable (UNE 13432) integrado en un proceso de digestión anaerobia controlada según la metodología descrita en la norma ISO 15985:2004.

4. MATERIAL Y MÉTODOS

4.1. MATERIAL

El **material de estudio (CPLA)** son bolsas biodegradables compostables, certificadas según la norma europea UNE EN 13432. Estas bolsas están disponibles en el mercado y se venden como bolsas de la compra reutilizables como bolsas de basura para la fracción orgánica.

El polímero está formado por un copoliester de origen no renovable compostable mezclado con un 45% de ácido poliláctico (PLA), de origen renovable y también compostable.

Algunas características físico-químicas de la bolsa y el polímero se recogen en la tabla siguiente:

Superficie (cm²)	Peso (g)	%COT	%SV
1522,08	15,59	51,87	97,49

La norma que se utilizó de referencia para el ensayo recoge que es necesario utilizar un material de referencia, y que debe ser **celulosa** pura. Las características físico-químicas de la celulosa son las siguientes:

Tipo de celulosa	Pureza	%COT	%SV
Microcristalina, en polvo, procedente de pulpa de madera de alta calidad.	99,12%	42,79	99,83

4.2. MÉTODO

La metodología aplicada en todos los ensayos realizados se basa principalmente en las indicaciones marcadas por la norma **ISO 15985:2004** "Plastics Determination of the ultímate anaerobic biodegradation and disintegration under high-solids anaerobic-digestion conditions- Method by analysis of released biogas"

El ensayo consta principalmente de 9 digestores expuestos a temperatura de 52 $^{\circ}$ C \pm 2 (en baños con agua a dicha temperatura). Como inóculo de ensayo se utiliza digesto procedente de la planta de biometanización Las Dehesas, Valdemígomez (Madrid).



Los ensayos se dividen principalmente en dos etapas:

- Fase de Predigestión: Etapa destinada principalmente a la biodegradación de la materia orgánica presente en el inóculo con el fin reducir el error de medición en la siguiente fase.
- Fase de Digestión: Etapa destinada al análisis de la biodegradación del material de estudio.
- 4.2.1. Condiciones de ensayo según la norma ISO 15985:2004:
- a) Inóculo:
 - pH= 7,5 8,5
 - AGV < 1 g/kg de masa húmeda
 - N-NH4+= 0,5 − 2 g/kg de masa húmeda
- b) Digestores:
- 3 digestores de material de estudio
- 3 digestores de material referencia
- 3 blancos
- c) Proceso:
- Oscuridad o luz difusa
- 52 ° C ± 2
- Proceso estático, sin agitación.
- Proceso en batch.
- d) Toma de datos:
- Medición diaria del volumen de biogás generado.
- Fase nominal 15 días y hasta la fase de meseta si se observa biodegradación significativa del material de estudio.

4.2.2. Cálculo del porcentaje de biodegradación:

Se obtuvo diariamente el volumen de biogás generado por cada uno de los digestores, medido en condiciones normales (CN) de presión y temperatura (Presión= 1 atm; Temperatura= 0°C) mediante la ecuación de los gases ideales, obteniendo un volumen de gas estandarizado. El volumen de gas en condiciones normales se pasó a masa de carbono gaseoso.

Mediante la aplicación de la siguiente fórmula porcentual se obtiene el porcentaje de biodegradación del material de estudio y el material de referencia:

% BIODEGRADACIÓN =
$$\frac{m_{C,g~(Test)} - m_{C,g~(Blanco)}}{m_{C,i}} \times 100$$

Donde,

m_{c,g}: cantidad de carbono gas emitido en gramos.

m_{c, i}: cantidad de carbono inicial del material de estudio, en gramos.



Al finalizar el ensayo se valora la evolución del mismo en función del nivel de biodegradación alcanzado por el material de referencia y la homogeneidad de los tres digestores que lo contienen. El ensayo se considerará válido si:

- 1. El porcentaje de biodegradación del material de referencia es superior al 70% después de 15 días.
- 2. Si la diferencia entre los porcentajes de biodegradación de los tres digestores del material de referencia es menor a 20% respecto la media.

5. RESULTADOS

5.1. PREDIGESTIÓN

Los resultados del análisis físico-químico del inóculo antes y después de la se muestran a continuación:

_	SS (%)	SV (%)	рН	N-NH₄ [†] (g/kg)	AGV (g/kg)
REFERENCIA (ISO 15985)	>20	-	7,5-8,5	0,5-2	<1
LODO INICIAL	21,70	36,82	7,73	4,09	N.D
PREDIGESTIÓN	25,16	31,45	7,80	4,30	N.D

Nota 2. SS (%): Porcentaje de sólidos secos; SV (%): porcentaje de sólidos volátiles sobre base seca; N-NH₄⁺: Contenido de nitrógeno amoniacal en forma de ión amonio; AGV: contenido de ácidos grasos volátiles; N.D.: presencia no detectada, concentración por debajo del límite inferior de medición del equipo.

Los resultados de los análisis muestran que los parámetros de SS, pH y AGV se encuentran dentro del rango indicado por la norma. El contenido de los AGV es tan bajo que no es detectado por el equipo de medición, al contrario que el N-NH₄⁺que supera en más de 2 puntos el valor máximo aconsejado por la norma.

5.2. DIGESTIÓN

A partir del volumen total de biogás generado por cada tipo de digestor durante la fase de ensayo se calcularon los porcentajes de biodegradación final para el CPLA y la celulosa.



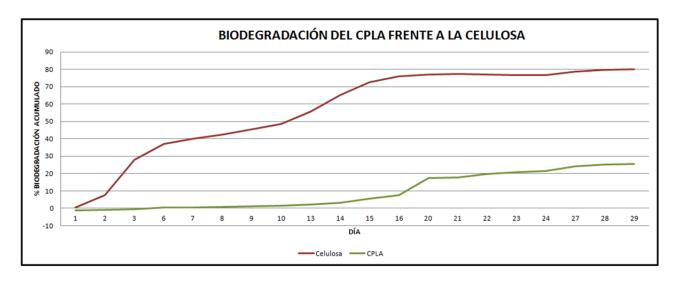
Degradación material CPLA (29 días)								
m _{C,g} (test)	12930,27	ml	\rightleftarrows	6,93	g Cg	% Biodegradación=	25,63	%
m _{C,g} (blanco)	5893,78	ml	⇄	3,16	g Cg			
m _{C,i} 14,70 g								

Degradación material Referencia (Celulosa) (29 días)									
m _{C,g} (test)	26250,20	ml	⇄	14,06	g Cg	% Biodegradación=	79,93	%	
m _{C,g} (blanco)	5893,78	ml	⇄	3,16	g Cg				
$m_{C,i}$	13,64	g							

Teniendo en cuenta los errores de medición, los porcentajes de Biodegradación Final obtenidos tras la aplicación de la metodología recogida en la norma y las condiciones de ensayo descritas al inicio del análisis, son:

Material de ensayo	% Biodegradación Final
CPLA	25,63% ±2,30
Celulosa	79,93% ± 3,55

A continuación se presentan la evolución en el tiempo de ensayo del porcentaje de biodegradación del CPLA frente a la celulosa:



En la gráfica se refleja claramente la diferencia en la generación de biogás procedente de los digestores de celulosa, más cuantiosa y regular, frente a la generación de los digestores *CPLA*, de generación notablemente más reducida.

Cabe destacar también que hasta casi la mitad del ensayo la biodegradación del material *CPLA* es prácticamente nula. No es hasta el día 14-15 del ensayo que el CPLA



comienza a biodegradarse aumentando la generación de biogás. Por lo tanto se aprecia un retraso de 15 días en el comienzo de la biodegradación del CPLA respecto al patrón de la celulosa.

6. CONCLUSIONES

a. % Biodegradación Final

El porcentaje de biodegradación alcanzado por el CPLA, es de 25,63 %± 2,30%, a los 29 días en las condiciones de ensayo descritas.

b. Validez del ensayo

Evolución de la biodegradación de la celulosa:

	Resultado	Validez
Condición		
Biodegradación de la celulosa después de 15 días >70%	72,61 ± 3,04%	✓
Producción de gas estará en los 3 digestores en el intervalo de su media ± 20%.	± 20%.	✓

Si atendemos a los requisitos indicados para la validez del ensayo se concluye que a los 15 días se alcanza el 70% de biodegradación de la celulosa y que tras el ensayo los tres digestores con celulosa han generado con la homogeneidad indicada, por lo que se cumplen ambos criterios de validación del ensayo.

c. Resultados relevantes

- Gran diferencia entre el nivel de biodegradación alcanzado por material de referencia y el del CPLA objeto de estudio, de 79,93% ± 3,55% frente a 25,63 %± 2,30%.
- Niveles de concentración de nitrógeno (N-NH₄⁺) elevados que pudieron ejercer un efecto inhibidor del proceso, aunque por debajo de 5 g/kg.