

Estudio de la biometanización de plásticos degradables

¹Liliana Márquez Benavides, ²Ma. del Consuelo Hernández Berriel, ¹Otoniel Buenrostro Delgado y ³Juan Manuel Sánchez Yáñez

¹Laboratorio de Residuos Sólidos y Medio Ambiente, Instituto de Investigaciones Agropecuarias y Forestales, UMSNH; ²Instituto Tecnológico de Toluca. Toluca, Edo. De México; ³Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, UMSNH

Resumen

Los plásticos residuales en México representan una fuerte carga para la apropiada gestión de residuos sólidos. A la fecha existe una serie de plásticos comerciales declarados como degradables que parece ser una solución parcial, a la gestión de los residuos sólidos, dado que algunos de ellos están diseñados solo para desintegrarse mas no degradarse, o para degradarse solo a la luz o en un proceso de composteo aerobio. Sin embargo, una parte significativa parará en el relleno sanitario, donde las condiciones para degradación serán completamente diferentes a las ideadas por el fabricante. El objetivo de este trabajo fue, como un primer paso, establecer una metodología basada en la Norma ASTM D-5526 para conocer el potencial de generación de biogas y metano por plásticos comerciales declarados biodegradables. Las pruebas fueron a escala laboratorio y revelaron algunas de las variables a tomar en cuenta para el establecimiento de la metodología. Además, pruebas de corto plazo revelaron la posibilidad de fácil degradación anaerobia de plásticos en presencia de lixiviados.

Palabras Clave: Plásticos composteables; metano, residuos sólidos.

Abstract

In México, plastic wastes represent a big burden to the waste management system. To date, in the stream of disposed plastics, there is a wide availability of them that are labeled as degradable. This is only a partial solution as some of them are designed to di-

sintegrate but not to degrade, or to degrade upon exposure to light or aerobic composting. However, an important part of the waste stream will be disposed at a landfill site, where degradation conditions will be different to the exposure to light and/or oxygen. The objective of this work was to establish –as a first approach- a methodology based on the ASTM Norm D-5526 to study the potential methane yield of commercial plastics. The experiment was laboratory scale and revealed some of the variables to be taken in account to propose the methodology. Moreover, short term tests revealed the possibility to use landfill leachate to degrade plastics.

Keywords: Plastics, methane, solid waste.

Introducción

En México se manejan diariamente 20 millones de bolsas de plástico y la SEMARNAT informa que, al año, se generan alrededor de 135 millones de toneladas de residuos, de los cuales 107,513 toneladas corresponden a bolsas de plástico. La Asociación Nacional de la Industria del Plástico (ANIPAC) calcula que se generan 3.8 millones de toneladas de residuos plásticos al año. Esto significa que el sector de residuos plásticos (RP) representa una serie de retos y oportunidades para los tomadores de decisiones en el sector gubernamental y ambiental.

La gestión integral de los RP incluye estrategias de reciclaje, incineración y la degradación controlada de los polímeros plásticos. La degradación ambiental de plásticos es un proceso complejo: (i) Los plásticos de mercancías de uso común son generalmente estables en el ambiente ya que son resistentes al agua y no son fácilmente disponibles a los microorganismos; (ii) los plásticos fácilmente degradables se degradan en días o semanas y suelen ser polímeros especializados; (iii) los plásticos de degradación controlada están diseñados para degradarse en un tiempo determinado bajo condiciones específicas, el ejemplo más común es la fotodegradación; (iv) la biodegradación de plásticos es una biodegradación química mediada por microorganismos (bacterias, hongos o algas) que produce CO₂ y/o metano (Stevens, 2002). Los plásticos biodegradables (PB) están fabricados con materias primas orgánicas que proceden de fuentes renovables, como la fécula de maíz o papa y que al final de su vida útil se descomponen en un corto período, en presencia de microorganismos (Agamuthu, 2005).

Los plásticos biodegradables parecen ser una opción promisorio diseñados para desviar parte de la corriente de plásticos del relleno sanitario y para disminuir la parte de plásticos que son difíciles de integrar a un proceso de reciclaje. Sin embargo, la presencia de PB incluye nuevos retos: ellos mismos no están diseñados para integrarse a los sistemas convencionales de reciclaje. Esto hace indispensable la presencia de un sistema de gestión integral que garantice la apropiada rotulación de los PB (Ren, 2003).

En México, la disponibilidad de PB es reciente y no existe una normativa que obligue la apropiada rotulación de los plásticos, por lo que se espera que la mayor parte tenga como destino final el relleno sanitario. Para el Distrito Federal (DF) existe el proyecto de Norma

NADF-014-AMBT-2009 para plásticos biodegradables. El documento técnico base para esta normativa contempla añadir un aditivo peroxidante que permita la oxo-degradación. Además clasifica los plásticos como (i) oxo-degradables o degradables bajo la acción solar; (ii) hidrodegradable o degradable natural –basado en almidón, se fragmenta pero no se degrada, (iii) biodegradable sintéticos –basado en polímeros hidrofílicos como el ácido poliláctico y (iv) oxo-biodegradable o completamente degradable, no usa almidón. El documento hace especial hincapié en el uso de estos últimos y en probar que una vez composteado aerobíamente no producirá un impacto al suelo. A pesar de la importancia de esta normativa, es claro que la gestión actual de residuos en México significa que una cantidad importante de plásticos seguirá ocupando parte de los sitios de disposición final-rellenos sanitarios o vertederos controlados.

Es importante conocer el efecto que los PB diseñados para degradarse en ambientes aerobios ocasionaran en la matriz de un relleno sanitario. Dado que se desconoce si contribuirán con la generación de gases de efecto invernadero, el objetivo de esta investigación fue –como un primer paso- establecer una metodología basada en la Norma ASTM D-5526 (D5526-94d, ASTM Standard, 2002) “Test Method for Determining Anaerobic Degradation of Plastic Materials Under Accelerated Landfill Conditions” para conocer el potencial de generación de biogas y metano por plásticos comerciales declarados biodegradables.

Materiales y Métodos

Preparación de materiales

Residuos alimenticios pretratados (RAPA). Se disminuyó el tamaño de partícula (= 1 cm) de una mezcla conformada por 7 kg de residuos de frutería, 2 kg de papel bond y 1 kg de papel periódico; una vez hecho lo anterior, la mezcla se composteó de manera aerobia por 30 días.

Alimentación para digestores (ADi). La alimentación se preparó de tal manera que simule de manera representativa la fracción orgánica fácilmente degradable de un relleno sanitario: Se preparó una mezcla de 60% de residuos de material alimenticio procedente de expendios de fruta y 40% de papel periódico y papel bond, se secaron hasta una humedad = 0.5%, y se pasaron por una criba de 4 mm. La ADi se guardó en bolsas de plástico a temperatura ambiente hasta su utilización (dos semanas de almacenamiento).

Inóculo metanogénico de alta y baja tasa. Se montaron 2 digestores anaerobios estáticos tipo “semi-batch” mesófilos (35°C), con una composición de sustrato sólido de acuerdo a la Tabla 1.

TABLA 1 Composición de los digestores anaerobios en sustrato sólido.		
Material	Características	Cantidad
-Excreta de vaca	Recolectada fresca (máximo 3 h después de excretada), 21% materia seca	300 g (bh)
-Suelo	Contenido de material orgánico: 90% (bs), 43% humedad, 13 minerales	300 g (bh)
-Lodos de reactor anaerobio de flujo ascendente (RAFA)*	7.1 % de sólidos suspendidos volátiles	300 ml
Todos: 2 g sacarosa, 2 g Na ₂ CO ₃		
Bh: base húmeda; bs: base seca. *Procedente de la planta tratadora de aguas residuales de Quiroga, Mich.		

Adicionalmente se montó un digestor anaerobio de baja tasa usando 1 litro de lixiviado de relleno sanitario (DAL), 150 g de sustrato sólido del DASS y 150 ml de lodos de RAPA. El lixiviado se obtuvo de relleno controlado de San Francisco del Rincón, Gto., con las siguientes características: 35 g DQO (demanda química de oxígeno)/L, 25 g ST (sólidos totales)/L y 11 g STV (sólidos totales volátiles)/L.

Todos los digestores se incubaron a 35°C y se alimentaron una vez por semana con 20 g de ADi, 39 ml de agua destilada y 1.6 ml de lodos de RAPA. Antes de alimentar se tomaba muestra para análisis de pH. Además, cada digestor se conectó a un sistema de desplazamiento de biogas tal como se muestra en la Figura 1.

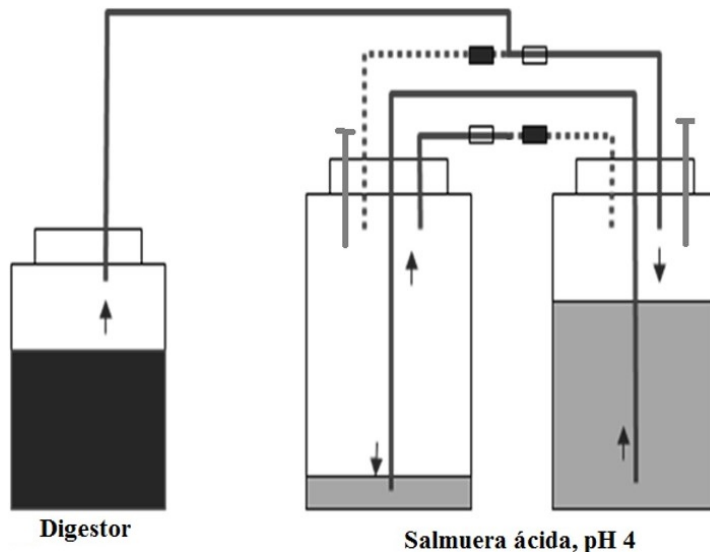


Figura 1. Digestor anaerobio "semi-batch" interconectado a un sistema de medición de biogas por desplazamiento.

Plásticos de estudio. Los plásticos utilizados fueron donados por la Universidad Autónoma Metropolitana UAM-Azcapotzalco: Plástico convencional (PCV), plástico oxo-degradable (POX) y plástico composteable (PCO). Todos los plásticos fueron cortados manualmente hasta obtener un tamaño de partícula = 1 cm.

Pruebas de digestión anaerobia

Prueba de actividad metanogénica específica (AME) acetilclástica. Se usaron botellas de vidrio (250 ml), a las que se les añadió 2 g de plástico composteable, 2.6 g de acetato de sodio y 100 ml de DAL. Las botellas se sellaron con tapones suba-seal® y se sometieron a desplazamiento del oxígeno por N₂. La prueba AME duró 24 h, cada vez que se tomó muestra de biogas las botellas se sometieron nuevamente a desplazamiento del biogás generado usando N₂ libre de oxígeno, la prueba se corrió usando triplicados. Se usaron controles activos (sin plástico) y pasivos (sin acetato de sodio y otro con agua destilada y plástico).

Estudio de biodegradabilidad de largo plazo. Se montaron botellas de vidrio (200 ml) que contenían residuos pretratados, inóculo metanogénico, plástico y 100 ml de agua destilada para obtener en total 10 g (base seca). Una vez que las botellas contenían el material se taparon con tapones suba-seal®, se sometieron a flujo de nitrógeno para desplazar el oxígeno del espacio vacío y se incubaron a 35°C por 30 días. Las corridas se realizaron por triplicado para cada caso.

El estudio consistió en identificar las proporciones de los componentes que rindieran el mayor porcentaje de biogas y metano. Primeramente se estudió el % de inóculo metanogénico a utilizar probando con 20, 40 y 60 % de inóculo, 15 % de plástico convencional y el complemento correspondiente de RAPA (control consistente de agua, plástico y RAPA). Después se analizó la proporción de plástico usando el mejor resultado obtenido de inóculo y proporciones de 10, 20 y 30% de plástico composteable. Finalmente, con los datos obtenidos se corrió una prueba de biodegradabilidad para cada uno de los plásticos PCV, POX y PCO. Se añadieron controles activos (RAPA, inóculo metanogénico y agua) y controles pasivos (plástico y agua). La variable control en todas las pruebas de digestión anaerobia fue el volumen de metano producido.

Técnicas analíticas

La generación de biogas en las botellas se midió por desplazamiento. El análisis de biogas se hizo mediante cromatografía de gases haciendo uso de un cromatógrafo Varian CP 3800 con detector de ionización de flama (FID). Se utilizó una columna empacada de acero inoxidable (2 m de longitud y 2 mm DI) empacada con 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 90, 200 y 210°C, respectivamente. Los resultados se sometieron a pruebas de Tukey (0.05).

Resultados y Discusión

El estudio de la biodegradabilidad anaerobia de plásticos requiere primeramente de la estandarización de una técnica para probarla. La Figura 2 muestra el cromatograma obtenido por identificación de metano en la muestra del biogas producido en el *headspace* de las unidades experimentales.

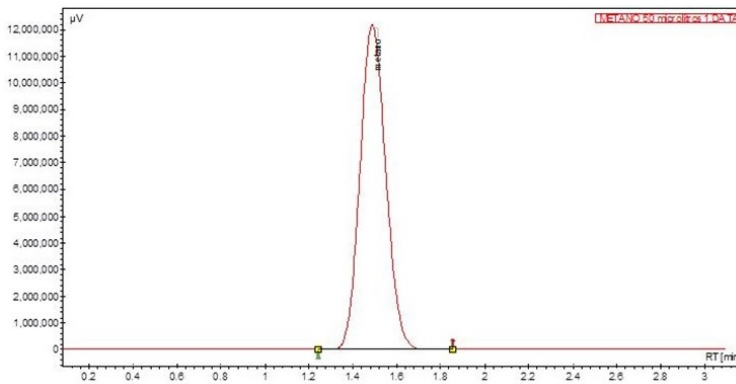


Figura 2. Cromatograma de identificación de CH₄ en la muestra de biogas.

#	Name	Time [Min]	Quantity [µL]	Quantity [µL]	Area [µV.Sec]	Area [µV.Min]
1	metano	1.49	20.66	20.66	99105204.4	1651753.4
Total			20.66	20.66	99105204.4	1651753.4

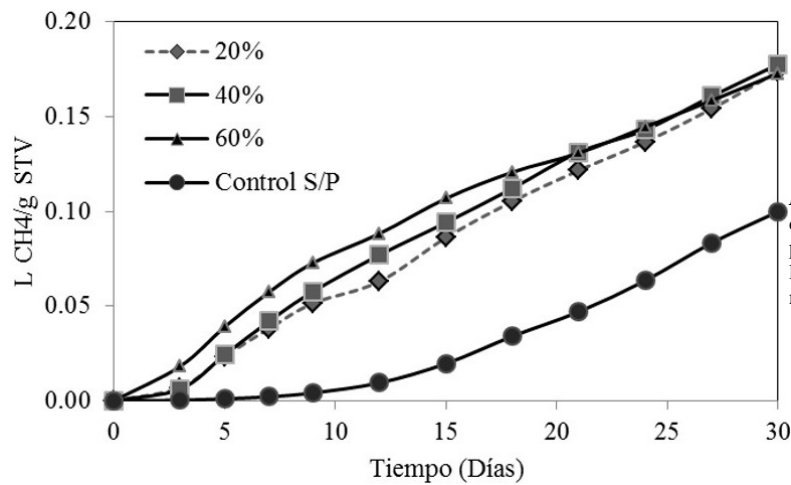


Figura 3. Producción acumulada de metano frente a distintas proporciones de plástico: inóculo, usando plástico convencional.

La Norma ASTM D-5526 sugiere estudiar la degradación en un relleno sanitario acelerado, usando residuos alimenticios pretratados de manera aerobia, un inóculo metanogénico y el plástico, aunque no clarifica las proporciones de los componentes propuestos. Este trabajo inició con el estudio de la proporción de inóculo metanogénico (Figura 3) usando plástico convencional. Los resultados sugieren que el uso de 20, 40 o 60% es indistinto; por lo que se sugiere el uso de 20% de inóculo. Los resultados del control enfatizan la importancia de la adición de un inóculo en estado francamente metanogénico (Boulanger, 2012) (Facchin, 2013) (Guoa, 2011).

Por otro lado, el estudio de la proporción de plástico (Figura 4) reveló que el uso de plástico en 10% de proporción permitió la mayor generación de metano, el análisis estadístico (Tukey's test) señala que la diferencia es significativa frente al resto de las proporciones de plástico. En las condiciones desarrolladas para las pruebas de biodegradabilidad, aparentemente los RAPA no representan una contribución significativa para el acumulado de metano. El mayor rendimiento de metano recayó en la menor proporción de plástico composteable, es posible que esto se deba a que las bacterias puedan metabolizar cantidades limitadas del plástico composteable. Los plásticos biodegradables están diseñados para biodegradarse a temperaturas elevadas (58°C), condiciones aerobias y un contenido de agua en el sistema de 50% (Shah, 2008); de tal manera que es posible que el proceso anaerobio enfrente dificultades en la despolimerización del plástico (Ishigaki, 2004), o incluso liberación de compuestos recalcitrantes durante el proceso de despolimerización como los alcoholes polivinílicos.

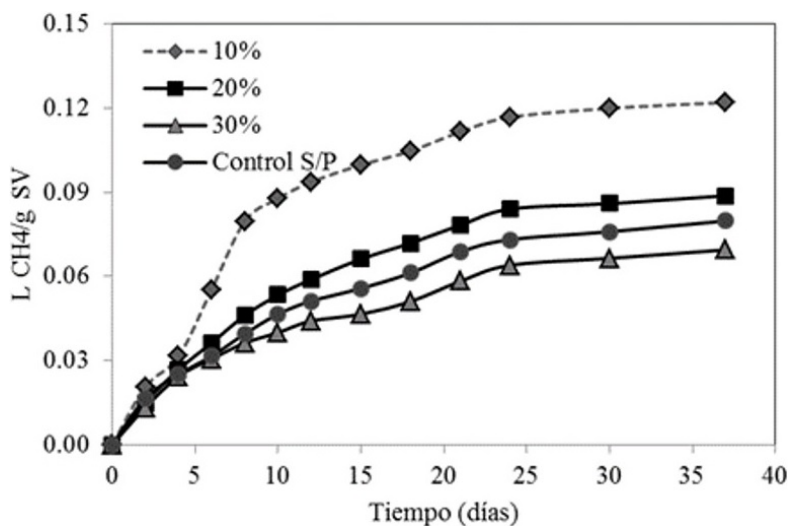


Figura 4. Producción acumulada de metano frente a distintas proporciones de plástico composteable.

Estudio de la biometanización de plásticos degradables

Una vez establecidas las proporciones de 20% de inóculo y 10% de plástico, se procedió a estudiar la biodegradabilidad anaerobia de los distintos plásticos. La Figura 5 muestra los resultados obtenidos, en donde la generación de metano no presentó diferencias significativas ni por tipo de plástico ni con el control, que no contenía plástico. Este resultado no se esperaba, porque significa que la inclusión o ausencia de plásticos, en esta prueba, fue independiente del rendimiento de metano, y que bajo las condiciones de operación descritas tanto el plástico composteable como el oxo-degradable se comportaron como el plástico convencional. Ninguno de ellos contribuyó significativamente a la biometanización dado que la generación de metano fue semejante a la de las botellas sin plástico.

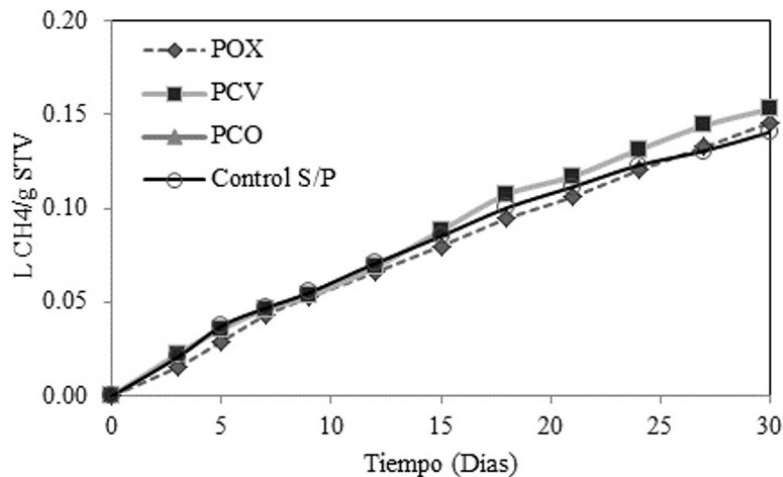


Figura 5. Biometanización acumulada por digestión anaerobia de plásticos. POX: Plástico oxo-degradable; PCV: Plástico convencional; PCO: Plástico composteable.

Los resultados significan que existen aún algunos factores que deberán tomarse en cuenta para la prueba, como el tiempo de incubación o la temperatura del sistema, ya que en un relleno sanitario se pueden alcanzar temperaturas de hasta 70°C, particularmente en los primeros estadios de la digestión de residuos. Sin embargo, también es necesario señalar que ninguno de los tres plásticos estudiados está diseñado ni obligado por normatividad en México a degradarse en la matriz de un relleno sanitario convencional. Aun así, los resultados obtenidos son similares a los rendimientos potenciales reportados por (Moody, 2011) para purines porcinos y el estiércol vacuno. Estos materiales son reconocidos como fácilmente biodegradables y tienen un potencial de rendimiento específico de metano de 0.13 y 0.10 L/g STV. La figura 4 muestra un rendimiento específico de 0.12 L/g STV de las pruebas con plásticos, probablemente ligado al material de papel y residuos alimenticios. Varios trabajos señalan rendimiento de degradación anaerobia de plásticos de 5% (Ishigaki, 2004) (Cho, 2011) mientras que el rendimiento de degradación de 56-60% corresponde a aquellos procesos con inoculación extra de grupos tróficos, como en las pruebas AME (Guoa, 2011).

Por otro lado, al estudiar la biodegradabilidad de plásticos inmediatamente se resalta la necesidad de definir el término biodegradación. Muchos plásticos declarados biodegradables solo se desintegran, pero no se degradan. De acuerdo a (D5988, ASTM Standards, 2003) la biodegradabilidad de un material plástico se define como la capacidad de descomponerse hasta H_2O , CO_2 , CH_4 , compuestos inorgánicos o biomasa predominantemente por la acción enzimática de microorganismos, este estándar requiere la descomposición aerobia de 60-90% del material en un período de 60-180 días. La degradación difiere de la biodegradación, el estadio de degradación rompe los polímeros del plástico, y son esos monómeros que aprovechan los microorganismos para la biodegradación (Bidlingmaier, 2000). La degradación anaerobia de un plástico consiste en la desintegración de material plástico en ausencia de O_2 a CH_4 y CO_2 . Algunos reportes indican que el poli 3-hidroxitbutirato (PHB) puede degradarse en lodos residuales tras 37 días hasta en 70% (Kim, 1999).

Finalmente, se realizó el estudio de la actividad metanogénica específica o prueba AME, la cual tiene como objetivo monitorear el desempeño de diferentes grupos fisiológicos involucrados en el proceso terminal de digestión anaerobia (Souto TF, 2010). En este caso se estudió la AME del grupo acetilclástico. De manera rutinaria, la AME se estudia con biomasa de gránulos de lodos residuales (Ho, 2010); en esta investigación se usó lixiviado de relleno sanitario para la prueba. En este caso, la biodegradación de plástico composteable, en una prueba de corto plazo (24 h) resultó en la generación acumulada de 27 ml de CH_4/g STV, siendo la mayor generación comparada con los controles (17 y 4 ml CH_4/g STV del control activo y pasivo, respectivamente). Esto significa que, en un medio de lixiviado en estado francamente metanogénico adicionado con acetato, el plástico composteable estuvo sujeto a un proceso de biodegradación generando metano.

Conclusiones

La adaptación de la norma ASTM D5526 para estudiar plásticos degradables en México identificó algunas de las variables necesarias en la metodología, aunque la biometanización de los plásticos fue reducida. Los resultados sugieren la posibilidad de la biodegradación de plásticos haciendo uso de lixiviado de relleno sanitario, lo cual abre varias posibilidades de investigación: la posibilidad de mejorar la metanización por la alimentación de grupos tróficos específicos, el estudio de compuestos potencialmente recalcitrantes en pruebas de largo plazo y la confirmación paralela de la degradación de los plásticos estudiados por pérdida de peso.

Agradecimientos

Se agradece la contribución de los revisores mediante sugerencias y comentarios que enriquecieron el texto. Asimismo, se agradece el generoso financiamiento de la Coordinación de la Investigación Científica (CIC) de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo para el desarrollo de este trabajo mediante el programa de investigación 2012-2013.

Referencias

- Agamuthu, P. &. (2005). Biodegradability of degradable plastic waste. *Waste Management & Research*, 232, 95-100.
- Bidlingmaier, W. P. (2000). Use of biodegradable polymers and management of their post-consumer waste. Wolfsburg, Federal Republic of Germany: ORBIT Special Events.
- Boulanger, A. P. (2012). Effect of inoculum to substrate ratio (I/S) on municipal solid waste anaerobic degradation kinetics and potential. *Waste Management*, 32(12), 2258-2265.
- Cho, H. M. (2011). Biodegradability and biodegradation rate of poly(caprolactone)-starch blend and poly(butylene succinate) biodegradable polymer under aerobic and anaerobic environment. *Waste Management*, 31, 475-480.
- D5526-94d, ASTM Standard. (2002). Determine anaerobic biodegradation of plastic materials under accelerated landfill conditions. Recuperado el 18 de Septiembre de 2013, de ASTM International: www.astm.org.
- D5988, ASTM Standards. (2003). Standard test methods for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting. Recuperado el 22 de Julio de 2013, de www.astm.org.
- Facchin, V. C. (2013). Effect of trace element supplementation on the mesophilic anaerobic digestion of foodwaste in batch trials: The influence of inoculum origin. *Biochemical Engineering Journal*, 70, 71-77.
- Guoa, M. A. (2011). Anaerobic digestion of starch–polyvinyl alcohol biopolymer packaging: Biodegradability and environmental impact assessment. *Bioresource Technology*, 102, 11137–11146.
- Ho, J. S. (2010). Methanogenic activities in anaerobic membrane bioreactors (AnMBR) treating synthetic municipal wastewater. *Bioresource Technology*, 101, 2191–2196.
- Ishigaki, T. S. (2004). The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors. *Chemosphere*, 54, 225-233.
- Kim, M. L. (1999). Biodegradability of Poly(3-hydroxybutyrate) blended with poly(ethylene-co-vinyl acetate). *European Polymer Journal*, 35(6), 1153-1158.
- Moody, L. B. (2011). Using biochemical methane potential assays to aid in co-substrate selection for co-digestion. *Applied Engineering in Agriculture*, 27(3), 433-439.
- Ren, X. (2003). Biodegradable plastics: a solution or a challenge? *Journal of Cleaner Production*, 11, 27-40.
- Shah, A. A. (2008). Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246-265.
- Souto TF, A. S. (2010). Influence of incubation conditions on the specific methanogenic activity test. *Biodegradation*, 21(3), 411-424.

Stevens, E. (2002). Green Plastics: An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics. N.J., USA: Princeton University.