



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

DEGRADACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIETILENO OXO-BIODEGRADABLES
SOMETIDAS A TERMO-OXIDACIÓN Y COMPOSTEO

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

PRESENTA:
M. EN I. ADRIANA ROÉ SOSA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA, INSTITUTO DE INGENIERÍA

COMITÉ TUTOR
DR. OCTAVIO MANERO BRITO, INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES
DR. JESÚS GERARDO SAUCEDO CASTAÑEDA, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA
DRA. ALETHIA VÁZQUEZ MORILLAS, PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN INGENIERÍA

MÉXICO, D.F. OCTUBRE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. OCTAVIO MANERO BRITO
Secretario: DR. GERMÁN BUITRÓN MÉNDEZ
Vocal: DR. JESÚS GERARDO SAUCEDO CASTAÑEDA
1 er. Suplente: DRA. ALETHIA VÁZQUEZ MORILLAS
2 do. Suplente: DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

Lugares donde se realizó la tesis:

**Instituto de Ingeniería, Coordinación de Ingeniería Ambiental, UNAM.
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.
Planta piloto 4, UAM Iztapalapa.
Laboratorio de Tecnologías Sustentables, UAM Azcapotzalco.
Empresa Plásticos del Futuro S.A. de C.V., PLAFUSA**

TUTOR DE TESIS:

DRA. MARÍA TERESA ORTA LEDESMA

FIRMA

DEFINICIONES	I
NOMENCLATURA	II
AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIA	IV
RESUMEN	V
ABSTRACT	VI
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.1 Introducción	1
1.2 Hipótesis	2
1.3 Objetivos	2
1.4 Justificación	3
1.5 Beneficios esperados	3
1.6 Limitaciones de la investigación	3
1.7 Aportaciones	4
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1. Residuos Sólidos Urbanos (RSU)	5
2.1.1 Compostaje en México	6
2.1.2 Situación de los Residuos plásticos (RPL)	8
2.2 Polímeros	9
2.2.1 Clasificación y procesos de fabricación de plásticos.....	9
2.2.2 Polietileno.....	10
2.2.3 Aditivos pro-oxidantes	11
2.2.4 Caracterización del polietileno (ER, IC, PM viscosidad).....	11
2.2.5 Distribución de pesos moleculares	11
2.2.6 Viscosidad	12
2.2.7 Porcentaje de Elongación a la Ruptura ER(%).....	13
2.2.8 Índice de carbonilo (IC).....	14
2.3 Degradación abiótica, biodegradación, biodeterioro y biofragmentación	14
2.3.1 Degradación abiótica	14
2.3.2 Degradación biótica.....	14
2.3.3 Oxo biodegradación.....	15
2.3.4 Estimación de la biodegradación.....	16
2.3.5 Condiciones de biodegradación de los polímeros	17
2.4. Proceso de compostaje	18
2.4.1 Etapas según la temperatura	19
2.4.2 Evaluación de la calidad de la composta	20
2.5 Metales pesados y especiación química	22
2.5.1 Metales pesados totales	22
2.5.2 Cobalto	24
2.5.3 Manganeso.....	25
2.5.4 Especiación química de Tessier.....	25

3. METODOLOGÍA	26
3.1 Fabricación de aditivos pro-oxidantes y películas de polietileno.....	27
3.1.1 Fabricación de aditivos pro-oxidantes.....	27
3.1.2 Preparación de películas de polietileno.....	27
3.2 Caracterización de las películas con y sin aditivo pro-oxidante, antes y después de la termo-oxidación.	28
3.2.1 Oxidación por calor	28
3.2.2 Técnicas analíticas usadas para la caracterización de películas	28
3.3 Evaluación del efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la degradación del polietileno sometido a procesos de termo-oxidación.....	30
3.3.1 Determinación del Factor Energético (FE).....	30
3.3.2 Relación entre viscosidad, porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)], Índice de carbonilo (IC), peso molecular (PM) y factor energético (FE).....	31
3.3.3 Evaluación de la termo-degradación de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidante, simulando las condiciones de la etapa termofílica del proceso de compostaje.....	32
3.3.4 Evaluación de la susceptibilidad de biodegradación mediante la termo-degradación de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes a temperatura variable.....	33
3.3.5 Determinación del porcentaje de degradación abiótica [DA(%)].....	33
3.4 Evaluación de la susceptibilidad de biodegradación de las películas	34
3.5 Cuantificación de la biodegradación de las películas oxidadas por calor, que cumplen con las características de biodegradación aerobia en condiciones de composta controlada a nivel laboratorio	34
3.5.1 Características del experimento de biodegradación	34
3.5.2 Parámetros de control y monitoreo de reactores.....	36
3.6 Determinación en reactores aerobios la biodegradabilidad de películas termo-oxidadas, con y sin aditivo, por medio de la cuantificación del CO₂.	38
3.6.1 Cuantificación CO ₂ producidos (moles).....	38
3.6.2 Modelos de la producción de CO ₂	39
3.6.3. Carbono total teórico de las películas de polietileno, de la celulosa y de la sacarosa	40
3.6.4 Estimación del porcentaje de biodegradación [BD(%)]	40
3.7 Obtención del balance de masa del Mn y del Co contenido en los reactores aerobios, mediante especiación química para conocer sus posibles consecuencias ambientales.....	42
3.7.1 Cuantificación de manganeso y cobalto total	42
3.7.2 Extracción secuencial de metales o de Tessier	42
3.8 Diseño de experimentos y análisis estadístico.....	47
3.8.1 Oxidación por calor	47
3.8.2 Biodegradación aerobia bajo condiciones controladas de compostaje.....	48
3.8.3 Cuantificación total y especiada de Mn y Co	50
3.8.4 Software estadístico y pruebas de normalidad.....	50

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	51
4.1 Degradación abiótica.....	51
4.1.1 Caracterización de aditivos pro-oxidantes y de películas de polietileno con y sin aditivos.....	51
4.1.2 Evaluación del efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la termo-degradación del polietileno, mediante la medición de parámetros físico-químicos y reológicos.....	54
4.1.3 Selección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de exposición para que las películas de PEBD con aditivos pro-oxidantes, sean susceptibles a la biodegradación.....	73
4.2 Degradación biótica.....	74
4.2.1 Reactores con composta de RSU.....	74
4.3 Cuantificación de metales pesados.....	94
4.3.1 Metales totales y especiación química.....	94
4.3.2 Relación entre la biodegradación de las películas y biodisponibilidad de los metales pesados.....	99
4.3.3 Consecuencias ambientales de los metales pesados.....	101
4.4 Comparación de la biodegradabilidad de películas termo-oxidadas (con y sin aditivo) en composta elaborada a partir de residuos orgánicos y de poda.....	103
5.- CONCLUSIONES.....	106
ANEXO A. FABRICACIÓN DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES.....	107
ANEXO B. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIETILENO.....	108
ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS CON Y SIN ADITIVO PRO-OXIDANTE, ANTES Y DESPUÉS DE LA TERMO-OXIDACIÓN.....	109
ANEXO D. BIODEGRADACIÓN.....	111
D.1. Muestreo de composta.....	111
D.2 Sistema de mangueras.....	111
D.3 Selección del material de empaque en los frascos que contienen NaOH.....	111
D.4 Sistema de aireación en el experimento de biodegradación.....	113
ANEXO E. METODOLOGÍA METALES PESADOS.....	114
E.1. Cuantificación de manganeso y cobalto total.....	114
E.2 Extracción secuencial de metales o de Tessier.....	114
ANEXO F. DIMENSIONAMIENTO DE UNA PILA DE COMPOSTA.....	116
ANEXO G. RESULTADOS MODELO GOMPERTZ.....	117
G. 1. Reactores con composta de FORSU.....	117
G. 2. Reactores con composta de poda.....	120
ANEXO H. RESULTADOS METALES PESADOS.....	123
REFERENCIAS.....	125

Índice de Tablas

CAPÍTULO 2

Tabla 2.1. Requisitos para evaluar la calidad de la composta en el DF (NADF-020-ambt-2011).....	21
Tabla 2.2. Resumen de la NOM-010-STPS-1999, respecto al Co y Mn.	23

CAPÍTULO 3

Tabla 3.1. Relación de temperaturas y tiempos de exposición a las que se sometieron las películas (P-PEBD y MnST-P-PEBD-CA1) para su termo-oxidación.	28
Tabla 3.2. Determinación del Factor-Energético (FE) a las que se sometieron las MnST-P-PEBD y las P-PEBD.....	31
Tabla 3.3. Condiciones iniciales de los reactores con composta de FORSU	35
Tabla 3.4. Condiciones iniciales de los reactores con composta de residuos de poda	36
Tabla 3.5. Metodología de la extracción secuencial.	43
Tabla 3.6. Diseño de experimentos para la variable de respuesta ER (%).	47
Tabla 3.7. Diseño de experimentos para la variable de respuesta IC.....	47
Tabla 3.8. Diseño de experimentos de la producción de CO ₂ (mg/gMSI) en reactores de 90 días de experimentación.	48
Tabla 3.9. Diseño de experimentos del BD (%) en 90 días de experimentación.	48
Tabla 3.10. Diseño de experimentos para la producción de CO ₂ (mg/g MSI), en 45 días de experimentación	49
Tabla 3.11. Diseño de experimentos para la producción de CO ₂ , en 45 días de experimentación	49

CAPÍTULO 4

Tabla 4.1. Caracterización teórica del carbono y experimental del metal contenido en los aditivos.	51
Tabla 4.2. Caracterización de las películas de polietileno antes de la termo-oxidación.	53
Tabla 4.3. Determinación del Factor-Energético.....	54
Tabla 4.4. Relaciones entre Mz/Mw, k, α , y ecuaciones modificadas de Mark-Houwink	59
Tabla 4.5. Relación entre el PM y el ER(%) de MnST-P-PEBD termo-oxidadas.	61
Tabla 4.6. Relación entre el peso molecular, índice de carbonilo y el porcentaje de degradación abiótica.	62
Tabla 4.7. Resumen de los tratamientos térmicos y evaluación de la susceptibilidad de biodegradación.....	66
Tabla 4.8. Valores de PM y tratamientos térmicos de las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD.	68
Tabla 4.9. Evaluación de la degradación abiótica y susceptibilidad de biodegradación de las películas de polietileno con estearato de manganeso en procesos reales de compostaje.	69
Tabla 4.10. Características de las películas sometidas a las pruebas de biodegradabilidad.	73
Tabla 4.11. Producción de CO ₂ (mg/gMSI) e Índice de respiración en reactores.	76
Tabla 4.12. Valores de las constantes del Modelo Gompertz (reactores con composta de RSU).	78
Tabla 4.13. Valores del porcentaje de carbono y masa de carbono teórico de cada material.	79
Tabla 4.14. Caracterización inicial de la composta en los reactores.....	84
Tabla 4.15. Caracterización al final del proceso de compostaje.....	85
Tabla 4.16. Balance de carbono durante el proceso de compostaje controlado.....	86
Tabla 4.17. Resumen de valores de las constantes de los modelos de la producción de CO ₂	88
Tabla 4.18. Resumen de valores de las constantes de los modelos de producción de CO ₂	89
Tabla 4.19. Valores del porcentaje de carbono y masa de carbono teórico de cada material.	90
Tabla 4.20. pH en reactores con composta elaborada a partir de residuos de poda.....	92
Tabla 4.21. Porcentaje de materia orgánica en reactores con composta de residuos de poda	92
Tabla 4.22. Balance de carbono en los reactores con composta elaborada con residuos de poda	93
Tabla 4.23. Concentración total de Mn y Co en todos los reactores a los 90 días del proceso.	94
Tabla 4.24. Características de cada fracción en la especiación química (Sánchez, 2014).	95
Tabla 4.25. Cantidad Mn mg por kg de composta base seca.....	96
Tabla 4.26. Biodisponibilidad del Mn y Co en la composta, después de la biodegradación de las películas. ..	97
Tabla 4.27. Co calculado mg/kg de composta.....	97
Tabla 4.28. Resumen de BD (%) de películas con sus respectivos valores de peso molecular	103
Tabla D.1. Resultados de tiempo de saturación y pH de la solución de NaOH, con diferentes tipos de empaques de relleno.	112

Índice de Figuras

CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Ciclo de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU). Elaboración propia. 6
 Figura 2.2 Tipo de uso de suelo en el Distrito Federal. Adaptado de INEGI, 2007. 7
 Figura 2.3. Condiciones del uso de suelo sin vegetación en el DF. Adaptado de INEGI, 2007. 7
 Figura 2.4. Esquema de un extrusor mono-husillo. Fuente: Beltrán, et al., 2015 9
 Figura 2.5. Identificación visual de los productos plásticos, para facilitar su identificación, separación y reciclaje. Fuente: Society of the Plastics Industry (SPI), 2015. 10
 Figura 2.6. Degradación del polietileno, subproductos que contienen el grupo carbonilo. 14
 Figura 2.7. Mecanismo de degradación abiótica y biótica del polietileno con aditivo pro-oxidante, bajo condiciones de calor o radiación UV. (Elaboración propia Roé-Sosa, 2015)..... 15
 Figura 2.8. Oxo-biodegradación de plásticos. Adaptado de Ammala, et al., 2011 15
 Figura 2.9. Etapas del proceso de compostaje respecto a la temperatura. Adaptado de Costa, 1991. 19

CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Metodología del análisis del proceso de degradación y biodegradación de las películas PEBD. ... 26
 Figura 3.2. Sistema de reactores aerobios de compostaje controlado. →Flujo de aire. 34
 Figura 3.3. Metodología de balance de masa de los reactores aerobios. 37
 Figura 3.4. Balance de metal pesado en el reactor control (solo composta)..... 45
 Figura 3.5. Balance de metal pesado en los rectores con P-PEBD con aditivos..... 46

CAPÍTULO 4

Figura 4.1. Espectro del estearato de manganeso (MnST). 52
 Figura 4.2. Espectro del estearato de cobalto (CoST). 52
 Figura 4.3. Caracterización inicial de las películas P-PEBD, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD (antes del tratamiento térmico). 53
 Figura 4.4 Cambio del índice de carbonilo respecto a los factores energéticos. Las MnST-P-PEBD fueron expuestas a 70°C, 60°C, 50°C y 40°C..... 55
 Figura 4.5 Relación del ER(%) respecto al FE de todas las temperaturas del estudio..... 55
 Figura 4.6 Factor energético en función de la viscosidad. Datos experimentales de MnST-P-PEBD termo-oxidadas según la Tabla 4.4..... 56
 Figura 4.7 Relación del Factor Energético (FE) con el porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)]. Los datos reportados son de MnST-P-PEBD termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C, en diferentes tiempos de exposición..... 57
 Figura 4.8. Factor Energético en función del índice de carbonilo, de MnST-P-PEBD termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C. 58
 Figura 4.9. Relación entre el PM y la viscosidad, mediante la ecuación modificada de Mark-Houwink. Datos experimentales reportados por Michael, 1994 datos experimentales de este trabajo, viscosidad calculada en MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD. 60
 Figura 4.10. Peso molecular en función del factor energético, datos experimentales de MnST-P-PEBD termo-oxidadas en las condiciones de la Tabla 4.4. 60
 Figura 4. 11 Relación entre el PM y el ER (%) de MnST-P-PEBD termo-oxidadas. 61
 Figura 4. 12. Relación entre el peso molecular y el índice de carbonilo, durante la termo-oxidación de MnST-P-PEBD, porcentaje de degradación abiótica. 63
 Figura 4.13. Cambios en el porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo pro-oxidante, termo-oxidadas a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. 64
 Figura 4.14. Cambios del índice de carbonilo de películas de polietileno sin aditivo pro-oxidante, termo-oxidadas a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. 64
 Figura 4.15. Degradación abiótica de las MnST-P-PEBD a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. 68
 Figura 4.16. Evaluación de la degradación a 60°C mediante el índice de carbonilo, en películas de polietileno con estearato de cobalto. Aditivo con concentración de 0.1 pcr y 0.05 pcr. 70
 Figura 4.17. Termo-degradación a 70°C de las películas MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD..... 71
 Figura 4.18. Películas termo-oxidadas a 60°C, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD 71

Figura 4. 19. Incremento del IC en función del tiempo en películas termo-oxidadas a 50°C, donde MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD.	72
Figura 4.20. IC en función del tiempo, al termodegradar a 40°C las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD	72
Figura 4.21. Producción de CO ₂ en los reactores con composta elaborada de FORSU.	74
Figura 4.22. Producción de CO ₂ en los reactores con composta elaborada de FORSU.	75
Figura 4.23. a) Películas de polietileno sin aditivo sin lavar, después de 90 días del proceso de compostaje, b) Secado de películas al vacío, c) Películas sin aditivo lavadas y secadas.	77
Figura 4.24. a) Reactores (día 0), b) Reactores con MnST-P-PEBD (30 días).	77
Figura 4.25. Cálculo del BD(%) realizado con la metodología de la ASTM (Ec. 3.12).	80
Figura 4.26. Cálculo del BD(%) realizado con la metodología de la ASTM (Ec. 3.12).	81
Figura 4.27. Cálculo del porcentaje de biodegradación realizado con la Ec. 3.13.	82
Figura 4.28. Balance de carbono en los reactores con CoST-P-PEBD.	86
Figura 4.29. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en los reactores con composta elaborada de poda.	88
Figura 4.30. Reactor con MnST-P-PEBD- CA ₁ y MnST-P-PEBD CA ₂	89
Figura 4.31 Reactor con CoST-P-PEBD-t ₁ y CoST-P-PEBD-t ₂	89
Figura 4.32. Porcentaje de biodegradación según la ASTM D 5338. Celulosa, CoST-P-PEBD-t ₁ , MnST-P-PEBD-CA ₁ , CoST-P-PEBD-t ₂ , MnST-P-PEBD-CA ₂	91
Figura 4.33 Porcentaje de biodegradación según la Ec. 3.13.	91
Figura 4.34 Balance de masa del Mn y Co en el reactor composta.	94
Figura 4.35 Balance de masa de Co en los reactores CoST-P-PEBD.	95
Figura 4.36. Relación entre la producción de CO ₂ /UFCml ⁻¹ y la biodegradación de los materiales.	99
Figura 4.37. Relación entre la producción de CO ₂ (mg/UFCml ⁻¹) y la biodisponibilidad de metales en la composta con películas sin aditivo.	100
Figura 4.38. Relación entre la producción de CO ₂ /UFCml ⁻¹ y la biodisponibilidad de metales en la composta con películas sin aditivo.	101
Figura 4.39 Proyección de residuos orgánicos y de Mn y Cobalto que quedarán en la composta.	102
Figura 4.40. Porcentajes de las especies químicas de Co y Mn que se formaron al finalizar el experimento de biodegradación.	102

ANEXO A

Figura A1. Preparación del estearato de sodio	107
Figura A2. a) Preparación del estearato de cobalto. b) Preparación del estearato de manganeso.	107
Figura A3. Fórmula química del Estearato de manganeso y de cobalto.	107

ANEXO B

Figura B1. Mezcla de aditivo pro-oxidante con los pellets 20020X. a) y b) Lavado del recipiente con acetona. c) Pesaje de pellets y d) mezclado del aditivo con los pellets.	108
Figura B2. Extrusor mono-husillo. Fabricación de películas de polietileno.	108
con y sin aditivo pro-oxidante.	108

ANEXO C

Figura C1. Máquina de ensayo universal Modelo Lloyd LFPlus 1 kN (225 lbf). UAM Azcapotzalco.	109
Figura C2. Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR),	109
Figura C3. Espectro en donde se observan las bandas 1720 y 720 cm ⁻¹	110
Figura C4. Reómetro AR-2000 marca TA-Instruments.	110
Figura C5. Equipo de cromatografía de permeación en gel Agilent PL-GPC220.	110

ANEXO D

Figura D1. Muestreo de composta para colocarla en los reactores.	111
Figura D.2. Pruebas de medición del tiempo de saturación de la solución de NaOH, con diferentes medios de empaque.	112
Figura D.3. a) Sistema de reactores aerobios, b) Baño maría y reactores c) bombas de pecera, mangueras y, sistema de agua e NaOH para quitar el CO ₂ del aire de entrada. d) Frascos con sílica gel, frascos con popotes e NaOH.	113

ANEXO E

Figura E1. Equipo de absorción atómica.	114
Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.	114
Figura E2. Trituración y tamizado de la composta.	114
Figura E3. Muestras antes y después de centrifugarse.	114
Figura E4. Filtración de muestras.	115
Figura E5. a) Fracción soluble, muestra mezclada con MgCl ₂ , b) Fracción asociada a carbonatos.	115
Figura E6. Fracción orgánica y fracción reducible.	115

ANEXO F

Figura F.1. Tamaño de pilas de composta propuesta. Tomado de Roé-Sosa, 2011.	116
---	-----

ANEXO G

Figura G.1. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores con CoST-P-PEBD.	117
Figura G.2. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores con MnST-P-PEBD.	117
Figura G.3. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores con celulosa.	118
Figura G.4. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores control (solo composta). Aplicación del	
Figura G.5. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores con P-PEBD-TO termo-oxidada.	
Figura G.6. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) en reactores con P-PEBD-ST.	119
Figura G.7 Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores con CoST-P-PEBD-t1.	120
Figura G.8 Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores con CoST-P-PEBD-t2.	120
Figura G.9 Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores con MnST-P-PEBD-CA1.	121
Figura G.10 Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores con MnST-P-PEBD-CA2.	121
Figura G.11. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores control (composta).	122
Figura G.12. Producción acumulada de CO ₂ (mg/g MSI) para los reactores con Sacarosa.	122

ANEXO H

Figura F.1 Concentración total y especiada de Co, en los reactores control composta al tiempo 0 y 90 días y en los reactores que contienen celulosa, P-PEBD-TO y P-PEBD-ST.	123
Figura F.2 Concentración total y especiada de Mn, en los reactores control composta al tiempo 0 y 90 días y en los reactores que contienen celulosa, P-PEBD-TO y P-PEBD-ST.	123
Figura F.3. Concentración total y especiada de Mn, en los reactores control y MnST-P-PEBD.	124
Figura F.4. Concentración total y especiada de Co, en los reactores control y CoST-P-PEBD.	124

DEFINICIONES

En este trabajo se define el término degradación del polietileno como: la descomposición de moléculas de polietileno, en otras de menor tamaño como puede observarse en alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y dióxido de carbono. Además el concepto se subdivide, para efectos del estudio, en degradación abiótica la cual se lleva a cabo por medio de reacciones de oxidación y la biótica que se desarrolla a través de la acción de microorganismos.

El proceso de degradación abiótica se lleva a cabo bajo condiciones térmicas y fotolíticas, mediante las cuales se llevan a cabo reacciones de oxidación, que tienen lugar por el oxígeno contenido en el aire, lo que permite obtener la reducción del peso molecular de un compuesto inicial que fue transformado en otros de menor tamaño. En este trabajo el proceso de la degradación abiótica se llevó a cabo mediante la termo-oxidación, en un horno, de las películas de polietileno.

La degradación biótica (biodegradación) del polietileno se llevó a cabo por medio de un sistema de compostaje controlado, a nivel laboratorio, lo que trajo como resultado que los microorganismos presentes en la composta consumieran los compuestos generados por la degradación abiótica del polietileno, compuestos que por ser de menor peso molecular fueron transformados a CO₂ por los hongos y las bacterias presentes en el proceso de compostaje.

NOMENCLATURAS

- BD(%): Porcentaje de degradación biótica o porcentaje de biodegradación
- DA(%): Porcentaje de degradación abiótica
- ER(%): Porcentaje de elongación a la ruptura
- CA1: Concentración de aditivo de MnST utilizada en la P-PEBD (CA1<CA2)
- CA2: Concentración de aditivo de MnST utilizada en la P-PEBD.
- CoST: Estearato de cobalto
- CoST-P-PEBD: Películas de polietileno de baja densidad con estearato de cobalto.
- FE: Factor Energético
- FORSU: Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos
- GPC: Cromatografía de Permeación en Gel
- IC: Índice de carbonilo
- IP: Índice de polidispersidad
- *K*: Es la constante de acoplamiento, la cual depende de la temperatura y se define como el número de cadenas requeridas para formar la cadena final
- MnST: Estearato de manganeso
- MnST-P-PEBD: Películas de polietileno de baja densidad con estearato de manganeso
- PEBD: Polietileno de baja densidad
- P-PEBD: Películas de polietileno de baja densidad
- PM: Peso molecular
- PELBD: Polietileno lineal de baja densidad
- R: Constante
- RPL: Residuos Plásticos
- RSU: Residuos Sólidos Urbanos
- SPI: Society of the Plastics Industry
- t: Tiempo
- T: Temperatura
- MO: Materia orgánica
- MSI: Materia Seca Inicial
- Mw: Peso molecular promedio;
- Mwc: Peso molecular crítico
- η_0 : Viscosidad de corte cero;
- α : Es el exponente de la ley de potencia, que da una medida de las interacciones entre el polímero y el disolvente.
- R(%) = Porcentaje de recuperación
- $M_{T,esp}$ = Suma de la concentración del metal de las cinco especies químicas
- C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica
- F_{int} = Fracción Intercambiable o soluble
- F_{ac-sol} = Fracción Ácido-soluble (asociada a carbonatos)
- F_{red} = Fracción Reducible (asociada a óxidos de hierro y manganeso)
- F_{mo} = Fracción ligada a la materia orgánica
- F_{res} = Fracción Residual (asociada a redes silicatadas).
- (Φ) = Biodisponibilidad del metal
- M_{biod} = Total de especies biodisponibles ($F_{int} + F_{ac-sol} + F_{red} + F_{mo}$)
- C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica
- Viscosidad = Viscosidad de corte cero.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo tuvo diferentes apoyos en el transcurso de los cuatro años de realización.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyT), y al Dr. Ricardo Montufar, por el apoyo económico proporcionado para la elaboración del proyecto titulado: “DESARROLLO DEL MARCO TEÓRICO PARA LA REVISIÓN DEL PROYECTO DE NORMA AMBIENTAL PARA EL DISTRITO FEDERALPROY-NADF-014-AMBT-2009, RESPECTO A LA CARACTERÍSTICA DE BOLSAS DE PLÁSTICO NO TOXICAS AL AMBIENTE”. En el año 2011.

Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, por el apoyo proporcionado para la realización del proyecto IN101413 titulado: “Estudio de la biodegradación de bolsas de polietileno de baja densidad, mediante producción de CO₂ e identificación de microorganismos presentes en el compostaje de Residuos Sólidos Urbanos”. En el periodo 2013-2015

A la Coordinación de Estudios de Posgrado (CEP) UNAM, por la beca de tiempo completo (Doctorado en Ingeniería Ambiental). Veinte meses (de febrero de 2011 a julio de 2013), en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.

A CONACyT por la beca tiempo completo (Doctorado en Ingeniería Ambiental). Dieciséis meses (De agosto de 2013 a enero de 2015), en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería Ambiental de la UNAM.

A la Dra. Ma. Teresa Orta Ledesma por ser mi tutora, por creer y confiar en mí, a la Maestra Isaura Yañez Noguez, por su valioso apoyo en la coordinación del proyecto PAPIIT-UNAM IN101413, y al Dr. Ignacio Monje Ramírez, por sus asesorías en el laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.

A la Dra. Mirna Estrada Yañez y al M. en C. Juan Francisco Choreño del Instituto de Investigaciones en Materiales, por la capacitación respecto a la fabricación de los aditivos y la fabricación de las películas.

A la empresa Plásticos del Futuro S.A. de C.V., por el tiempo y recursos destinados para la fabricación de las películas de polietileno.

A la UAM Azcapotzalco y al Laboratorio de Tecnologías Sustentables, a través de la Dra. Alethia Vázquez Morillas, el préstamo de la máquina de ensayos Universales, para la determinación de las pruebas de elongación a la ruptura.

AGRADECIMIENTOS

A la UAM Iztapalapa, planta piloto cuatro y a sus colaboradores Dr. Gerardo Saucedo Castañeda, Dr. Ernesto Favela (UAM-I) y M. en C. Yuri Castro Riquelme, por el préstamo y capacitación para el uso del Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR), para la determinación del índice de carbonilo. También se agradece al Dr. Francisco Javier Martínez Valdez por su asesoría en la aplicación de los modelos de producción de CO₂.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, en el área de reología, en especial al Dr. Octavio Manero Brito, Dr. Fausto Calderas y Dr. Francisco Sánchez, por las facilidades prestadas, hacia la realización de las determinaciones de viscosidad y porcentaje de elongación a la ruptura. Un reconocimiento especial al Dr. Manero Brito por brindarme su invaluable apoyo y tiempo en las asesorías para la redacción del artículo.

Al Laboratorio de Ingeniería Ambiental, del Instituto de Ingeniería, por las facilidades prestadas, para el uso del Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FT-IR), para la determinación del índice de carbonilo, la determinación de metales pesados y el material proporcionado para el montaje de los reactores.

Este trabajo tuvo el apoyo del Instituto de Ingeniería y el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería, en el posgrado en Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A los alumnos tesistas que participaron en el proyecto: Ing. Adriana Flores, M. en I. Ing. Iván Chávez Mejía, Ing. Miguel Ángel Velázquez, I.Q. Octavio Bañuelos López, I.Q. Flor Sánchez, Biol. Jonás Colín, M. en I. Arturo Álvarez, Eduardo Martínez Platón y Q.F.B. Miriam Flores García, Q.A. Julieta Elizabeth Jiménez Castillo y Lidia Alicia López Vega.

También, se agradece a los alumnos que participaron en estancias cortas: Angélica Mendoza Trejo, Kristhian Vicente Zavala Cortés, María de la Paz Sánchez Martínez, Tolentino Morales Alma Nayelli, Domínguez Castillo Karla.

A Alma Tolentino por su amistad y por ser parte fundamental en la definición de la metodología de Tessier, respecto a la especiación química de metales pesados.

Al Ing. Leonardo Isidoro Toscano Vélez, por toda su ayuda en la etapa inicial de esta investigación, la cual contribuyó a reducir los tiempos de inicio de los experimentos.

Al señor Ponciano Trinidad López por su valiosa ayuda en el área eléctrica, por su paciencia, tiempo y dedicación, para resolver todos los problemas eléctricos con los que nos enfrentamos.

DEDICATORIA

A mis padres Teresita de Jesús Sosa Ortiz y Eduardo Roé Farías, gracias a ustedes estoy aquí, gracias por su apoyo, dedicación y confianza, sin ustedes esto no hubiera sido posible. Este grado es de ustedes.

A mi esposo Leonel Ernesto Amábilis Sosa, por estar conmigo en las buenas y en las malas, en la salud y en la enfermedad, en los momentos de estrés y tranquilidad, por animarme cuando lo he necesitado, por creer en mí, por ser mi colega, mi compañero de vida, y el amor de mi vida. A sus papás por mostrar preocupación en mí, les agradezco el gran hombre que formaron. A sus abuelitos †, a quienes no tuve la fortuna de conocerlos en persona, pero los conozco a través de Leonel y observo una gran influencia de ustedes en él, muchas gracias por los valores inculcados en él.

A mis hermanos Ricardo Roé Sosa, por tus palabras cuando las he necesitado; y Eduardo Roé Sosa †, tus consejos los tengo grabados en mi corazón y siempre te recordaré. A Sandra Bojórquez, porque eres la hermana que nunca tuve.

A mis sobrinos Ricardo, Paola y Eduardo, les dedico este trabajo, el cual deseo sea para ustedes un ejemplo de superación, que si su tía lo logró, ustedes pueden lograr lo que quieran en su vida. Teniendo siempre en cuenta, que todo requiere esfuerzo y dedicación.

A mi mamá Martha †, porque estoy viendo su sonrisa y lo orgullosa que se sentiría al ver mi sueño realizado, siempre la tengo en mis pensamientos y en mi corazón.

A la familia Roé Vargas, por su apoyo y amistad, por darnos tanto cariño y amor a Leonel y a mí. A mis tíos, por ser mis padres de México, muchas gracias por sus consejos, regaños, felicitaciones, palabras de aliento y apoyo mostrados.

A toda persona que esté luchando por sus sueños, recordándole que todo se puede lograr, que hace más el que quiere que el que puede y, el que persevera alcanza.

No hay plazo que no se cumpla.

Adriana Roé-Sosa

RESUMEN

El presente estudio está enfocado en investigar bajo condiciones de compostaje, los procesos de la degradación abiótica (térmica) y biótica de películas de polietileno de baja densidad (P-PEBD), las cuales fueron elaboradas con aditivos pro-oxidantes: estearato de manganeso (MnST) y estearato de cobalto (CoST). La degradación abiótica se llevó a cabo simulando la etapa mesofílica de un proceso de compostaje. Para un primer análisis, se utilizaron solamente las MnST-P-PEBD, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico de cuatro temperaturas y seis tiempos de exposición diferentes, con la finalidad de encontrar la combinación temperatura-tiempo de exposición que redujera el peso molecular de las MnST-P-PEBD a un valor menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$.

Durante el tratamiento térmico, se evaluaron los cambios en las propiedades mecánicas, químicas y reológicas de las MnST-P-PEBD, para ello se determinaron los siguientes parámetros: índice de carbonilo (IC), porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)], viscosidad, peso molecular (PM) y porcentaje de degradación abiótica [DA(%)]. Así también, se correlacionaron dichas propiedades con la energía proporcionada durante la termo-oxidación de las películas, para ello se aplicó el cálculo de un Factor Energético (FE), no publicado para este tipo de películas. Se estableció que existe una relación directamente proporcional entre FE-IC e inversamente proporcional entre: FE-PM, FE-ER(%) y FE-viscosidad.

La correlación entre las propiedades mecánicas, químicas y reológicas de las MnST-P-PEBD y el FE permitió estimar el peso molecular de las películas sometidas a termo-oxidación; y con ello encontrar que las combinaciones temperatura-tiempo de exposición de 50°C , 288 h; 60°C , 138 h; y 70°C , 97h, permiten que el peso molecular de las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD se reduzca a un valor menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$. Cabe mencionar que estas condiciones son factibles en el proceso de compostaje y permitieron un 91% de degradación abiótica en las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD, el cual indica que la película es susceptible de biodegradación en condiciones de compostaje.

Las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD que cumplieron con un peso molecular menor a $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ fueron sometidas a un proceso de biodegradación bajo condiciones controladas de compostaje en periodos de 90 y 45 días cumpliendo para ello con los estándares internacionales ASTM D 5338. Los experimentos de biodegradación bajo condiciones controladas de compostaje, se llevaron a cabo utilizando composta madura proveniente de dos diferentes tipos de residuos orgánicos. Se utilizó composta de la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (composta-FORSU) procedente de la planta de composta "Bordo Poniente" de la Ciudad de México y composta de residuos de poda (composta-Poda) procedente de la planta de composteo del campus Ciudad Universitaria (CU) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Posterior al proceso de compostaje, se determinó el porcentaje de biodegradación de las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD. También se cuantificó el contenido total y el de cinco especies químicas de los metales cobalto y manganeso en la composta utilizada durante el proceso. Se realizó un balance de metales totales, con la finalidad de calcular el contenido de metales aportado por las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD a la composta.

En relación al porcentaje de biodegradación de las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD bajo condiciones de compostaje controlado; se determinó que utilizando composta-FORSU después de 90 días del proceso se obtienen porcentajes de biodegradación mayores al 60% para ambas películas. Mientras que después de 54 días del proceso de compostaje utilizando composta-PODA se obtuvieron porcentajes de biodegradación menores del 60% para las dos películas.

En este último caso se observó que con pesos moleculares menores de $6,000 \text{ g mol}^{-1}$, no hay diferencia significativa en el biodegradación, sin embargo, el componente metálico del aditivo, ya sea manganeso o cobalto, si interfiere en la biodegradación de la película. Un peso molecular menor de $6,000 \text{ g mol}^{-1}$ en las películas permitió alcanzar el 60% de biodegradación en 90 días, tiempo seis veces menor a lo reportado en la literatura. También se observó que la biodegradación también depende de las características de los residuos orgánicos y de la composta.

Respecto a la aportación de metales (manganeso y cobalto) contenidos en las películas a la composta, se determinó mediante un balance de masas un incremento del 74.21% en Mn total en el experimento con MnST-P-PEBD y un 70% de Co total en el experimento con CoST-P-PEBD, por lo que se infiere que las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD aportaron metales a la composta durante su biodegradación.

La determinación de la especiación química de los metales indicó que después del proceso de compostaje, la biodisponibilidad del Co tuvo un incremento de 0.41 a 0.56, mientras que la biodisponibilidad del Mn disminuyó de 0.96 a 0.78. Dado que el 11.9% del Co y el 21.8% del Mn son solubles y altamente biodisponibles, el uso de estos materiales implican un aporte de estos metales en la fracción soluble, provocando contaminación en los mantos acuíferos, y dependiendo de la cantidad de plástico utilizado, se puede generar un nuevo problema ambiental. Por otro lado, la fracción orgánica de Mn y Co se encontró entre 36% y 38%, lo que indica que estos metales pueden ser absorbidos por las plantas y generar problemas de germinación de ellas.

ABSTRACT

This study is focused on research of abiotic (thermal) and biotic degradation, under control compost conditions, of low density polyethylene films (LDPE-Films), which were made with pro-oxidant additives stearate manganese (MnST) and cobalt stearate (CoST).

Abiotic degradation was carried out by simulating the mesophilic stage compost process. For a first analysis, MnST-LDPE-Films were only used, these films were subjected to a thermal treatment of four temperatures and six different exposure time, in order to find the combination of temperature and exposure time which reduce molecular weight of MnST-LDPE-Films to values lower than $6,000 \text{ gmol}^{-1}$.

Mechanical, chemical and rheological changes of MnST-LDPE-Films were evaluated during thermal treatment by parameters determination: Carbonyl Index (CI), Percentage Elongation at Break [EB(%)], viscosity, Molecular Weight (MW) and Percentage Abiotic Degradation [AD(%)]. Also, some correlations between these properties with the energy provided during films thermal oxidation were applied. Energy was presented as an Energy-Time Factor (ETF) calculation (unpublished to this type of film). Results indicated that there is a direct relationship between FE-IC and inversely proportional between: ETF-PM, ETF-EB(%) and ETF-viscosity.

It was possible to estimate molecular weight in thermal degraded films; with the correlations between mechanical, chemical and rheological properties of MnST-LDPE-Films and the ETF. It was found that combinations of temperature and exposure time of 50°C , 288h; 60°C , 138h; and 70°C , 97h, allowed that MnST-LDPE-Films and CoST-LDPE-Films molecular weight, was reduced to value lower than $6,000 \text{ gmol}^{-1}$. These conditions are feasible in composting process and allowed a 91% of abiotic degradation in MnST-LDPE-Films and CoST-LDPE-Films, which indicates that film is susceptible to biodegradation under composting conditions.

Films with pro-oxidant additives which reached a molecular weight lower than $6,000 \text{ gmol}^{-1}$, were subjected to biodegradation process under controlled compost process during 90 and 45 days, following international standards ASTM D 5338. Biodegradation experiments under controlled composting conditions, were carried out using compost from two different composition of organic waste. It was used compost made with the organic fraction of Municipal Solid Waste (MSW-compost) from the compost plant called "Bordo Poniente" in México City and garden waste (Green-compost) from the compost plant in the Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

After the composting process, biodegradation percentage of MnST-LDPE-Films and CoST-LDPE-Films was determined. Total metal content and five chemical species of cobalt and manganese were quantified in the compost at the beginning and at the end of the process. In order to calculate the metal content which was provided by the MnST-LDPE-Films and CoST-LDPE-Films to the compost, a total metal balance was made.

Biodegradation percentage of MnST-LDPE-Films and CoST-LDPE-Films under control compost conditions indicated that in MSW-compost after 90 days films biodegradation process was higher than 60%. While after 54 days of compost process using Green-compost, films percentage biodegradation were lower than 60% in both films. In the latter case, was observed that molecular weights lower than $6,000 \text{ gmol}^{-1}$, were not significantly different in percentage biodegradation films.

However, additive metal component, either manganese or cobalt, produced a significantly difference in percentage biodegradation rate. Films molecular weight lower than 6,000 gmol⁻¹ allowed to reach 60% biodegradation in 90 days, period six times lower than reported in the literature. It was also observed that biodegradation also depends of organic waste and compost characteristics.

Metal contribution of polyethylene films with pro-oxidant additives to compost, was determined by a mass balance. Results indicated that after compost process total Mn increased 74.21% in the experiment with MnST-LDPE-Films, and total Co increased 70% in the experiment with CoST-LDPE-Films. It is inferred that LDPE-Films with pro-oxidant additives contributed with metal to the compost during its biodegradation.

Metal chemical speciation determination after composting process, indicated that cobalt bioavailability increased from 0.41 to 0.56, while Mn bioavailability decreased from 0.96 to 0.78. Since 11.9% of Co and 21.8 % of Mn are highly soluble and bioavailable, the use of these materials imply a contribution of these metals in the soluble fraction, which can cause contamination in the aquifers, and depending on the amount of plastic used, it can generate a new environmental problem. Furthermore, the organic fraction of Mn and Co was found between 36% and 38%, indicating that these metals could be absorbed by plants during its germination and generate toxicity problems.

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Introducción

A partir de 2009 el Gobierno del Distrito Federal prohibió, en la Ciudad de México, la distribución gratuita de las bolsas de plástico y en 2010 promovió, por medio de la norma (**LRSDF, 2003**), el uso de bolsas biodegradables además del reciclaje de bolsas de plástico y de otros productos plásticos como envases y embalajes (**GOGDF, 2009; GOGDF, 2010; GOGDF, 2011**). Con la finalidad de cumplir con la normatividad relacionada con materiales plásticos se han introducido al mercado diversos polímeros con aditivos pro-oxidantes, en cuyas especificaciones los fabricantes indican que son materiales biodegradables.

Como el polietileno de baja densidad (PEBD) es un plástico que se utiliza como envoltorio de diferentes productos comerciales, en este estudio se plantea la necesidad de investigar si los aditivos pro-oxidantes que contiene, realmente lo degradan y como consecuencia generan películas plásticas susceptibles de biodegradación en ambientes de compostajes y/o de rellenos sanitarios.

Como antecedente se han realizado estudios relacionados con la degradación térmica (**Khabbaz, et al., 1999**), fotolítica (**Sánchez, et al., 1996**) y biológica de películas de polietileno (P-PEBD) con aditivos pro-oxidantes (**Fontanella, et al., 2010**), a través de mediciones de índice de carbonilo [IC] (**ASTM D 5576, 2000**), porcentaje de elongación a la ruptura [ER (%)] (**ASTM D 3826-98**), viscosidad (**Vega, et al., 2012**), peso molecular (PM) (**Jakubowicz, et al., 2003**) y mineralización (**Koutny, et al., 2006**). Dichos estudios indican que los aditivos pro-oxidantes más eficientes son los estearatos de manganeso (MnST) y de cobalto (CoST), ya que son termo y foto degradables (**Magagula, et al., 2009; Roy, et al., 2010**).

En los estudios desarrollados sobre PEBD no se han encontrado investigaciones sobre las condiciones requeridas de termo-oxidación (temperatura y tiempo de exposición) (**ASTM D 5510, 1994**), para que las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes se degraden lo suficiente hasta alcanzar un peso molecular menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ (**ASTM D 6474-99**) (**Reddy, et al., 2009; Kounty, et al., 2006**), un ER (%) menor del 5% (**ASTM D 3826-02**) ni que indiquen el valor en la ASTM D 5576-06 del IC; sin embargo algunas investigaciones indican que el IC resulta mayor a 7 cuando el PM es de $10,000 \text{ gmol}^{-1}$ (**Roy, et al., 2006**), lo que pone de manifiesto las condiciones requeridas para que el PEBD sea susceptible a la biodegradación.

En este trabajo se estudiará la degradación abiótica por medio de la termo-oxidación de las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes, simulando la etapa termofílica del proceso de compostaje en cuatro temperaturas (40°C , 50°C , 60°C y 70°C) y seis tiempos de exposición [diferentes para cada temperatura] (**ASTM D5510, 2001**), para lo que se consideró un tratamiento térmico factible en el proceso de compostaje que garantizara la degradación abiótica del material de tal forma que permitiera alcanzar pesos moleculares menores de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ (**Reddy, et al., 2009**).

Una vez encontradas las condiciones de termo-oxidación para lograr el PM menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ en las películas con y sin aditivos pro-oxidantes termo-oxidadas, se evaluó la biodegradación del material bajo condiciones controladas de compostaje de acuerdo a la norma ASTM D 5338-2003, con composta madura elaborada a partir de la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) y de residuos de poda. Por último se realizó un balance de metales totales y especiados (Tessier, et al., 1989), que ayudó a identificar el destino final de los metales y sus posibles afectaciones ambientales (Alina, et al., 2011).

1.2 Hipótesis

La presencia de aditivos pro-oxidantes en películas de polietileno sometidas a procesos de termo oxidación favorece la biodegradación de las mismas, siempre y cuando se logre un peso molecular menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$.

1.3 Objetivos

General:

Determinar el grado de degradación abiótica y biótica de películas de polietileno con dos aditivos pro-oxidantes (estearato de manganeso y de cobalto), bajo condiciones de compostaje, y el destino final del cobalto y del manganeso.

Específicos

- ✓ Elaborar películas de polietileno de baja densidad con diferentes concentraciones de pro-oxidantes manteniendo el espesor de 25 micras, en extrusor, para obtener muestras representativas para las pruebas de termo-oxidación.
- ✓ Evaluar el efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la degradación del polietileno sometido a procesos de termo-oxidación, mediante la medición del índice de carbonilo, elongación a la ruptura, viscosidad y peso molecular.
- ✓ Seleccionar las condiciones de temperatura y tiempo de exposición a las que se deben someter las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes, con los requerimientos de elongación a la ruptura, índice de carbonilo, viscosidad y peso molecular, para que sean susceptibles a la biodegradación.
- ✓ Someter las películas termo-oxidadas que cumplan con las características de susceptibilidad de biodegradación, a condiciones de compostaje controlado a nivel laboratorio, controlando la relación de masa de composta, la humedad y pH de los reactores.
- ✓ Determinar la biodegradabilidad de películas termo-oxidadas (con y sin aditivo) por medio de la cuantificación del CO_2 , en reactores aerobios.

- ✓ Obtener el balance de masa del manganeso y del cobalto contenido en los reactores aerobios, mediante especiación química para conocer sus posibles consecuencias ambientales.

1.4 Justificación

El PEBD es materia prima que se utiliza en la elaboración de varios productos. Actualmente se le agregan aditivos con sales metálicas que permiten la elaboración de productos a los que se les dan diversas denominaciones (degradables, oxo-degradables, biodegradables, oxo-biodegradables o 100% degradables), que crean la percepción de que son productos amigables con el medio ambiente.

Por lo anterior es necesario estudiar si en realidad estos materiales son biodegradables en el proceso de compostaje y en las condiciones de PM menor de $6,000 \text{ g mol}^{-1}$ como se ha establecido en algunas investigaciones. En estudios previos, las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes han sido expuestas a pre-tratamientos térmicos no factibles en el proceso de compostaje, en los que se ha alcanzado el PM menor a $6,000 \text{ g mol}^{-1}$.

Por otro lado, en otros estudios se han realizado tratamientos en menores tiempos sin alcanzar el PM de las P-PEBD menor de los $6,000 \text{ g mol}^{-1}$ reportado como susceptible de biodegradación. Hasta el momento no se han reportado estudios sobre los efectos que tienen los metales pesados contenidos en los aditivos pro-oxidantes, como el Mn y el Co, cuando estos forman parte de los plásticos oxobiodegradables y llegan junto con la FORSU formando parte el proceso de compostaje.

Por esta razón es importante evaluar la biodegradabilidad de las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes que contienen Mn y Co; cuantificar el contenido de metales pesados total y de especies químicas en la composta, antes y después de un proceso de biodegradación de las películas y evaluar las posibles consecuencias ambientales de estos metales.

1.5 Beneficios esperados

Los plásticos oxo-biodegradables con aditivos de estearato de manganeso y de cobalto (MnST y CoST) son los más utilizados en México. Por medio de esta investigación se pretende resolver la disyuntiva existente entre las ventajas y desventajas del uso de los productos oxo-biodegradables, los efectos que tienen sobre el medio ambiente y la biodegradabilidad de los mismos. Además de determinar si pueden ser productos composteables.

1.6 Limitaciones de la investigación

Se evaluó el efecto de los aditivos pro-oxidantes para determinar la biodegradabilidad de películas plásticas que los contienen, elaborándose para su estudio las P-PEBD de 25 micrómetros de grosor que contuvieran aditivos de MnST y de CoST, por lo que no se consideraron ni tintas ni aditivos antioxidantes, contenidos en los productos plásticos. Las películas fueron fabricadas en un extrusor mono-husillo, y calandradas por medio de rodillos, sin soplado.

1.7 Aportaciones.

En este trabajo se incluye información relevante vinculada con la degradación abiótica y biótica de películas de polietileno que contienen aditivos pro-oxidantes, y con las consecuencias que estas tienen en el medio ambiente. Además contiene información de la que se derivaron tres artículos relacionados con el tema y que permitió elaborar un trabajo que sustentó la solicitud para el registro una de una patente en trámite MX/a/2015/003791.

La aportación de este trabajo, es la observación de que los aditivos pro-oxidantes ayudan a la degradación abiótica y biótica de las P-PEBD. Por otro lado, estos aditivos contribuyen a que las películas se puedan biodegradar durante el proceso de compostaje. También se observa que estas películas durante el proceso de biodegradación en el proceso de compostaje, tienen una aportación del metal pesado, el cual en exceso puede generar un efecto tóxico en la composta, para la siembra de cultivos.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Residuos Sólidos Urbanos (RSU).

Los Residuos Sólidos Urbanos (RSU), definidos por la LGPGIR, “son los generados en las casas habitación, que resultan de la eliminación de los materiales que utilizan en sus actividades domésticas, de los productos que consumen y de sus envases, embalajes o empaques; los residuos que provienen de cualquier otra actividad dentro de establecimientos o en la vía pública que genere residuos con características domiciliarias, y los resultantes de la limpieza de las vías y lugares públicos” (LGPGIR, 2014).

El ciclo del manejo y disposición de los RSU consta de las etapas de generación, almacenamiento temporal, barrido, recolección, transporte, tratamiento o reciclaje y disposición final (**Figura 2.1**). En México se utilizan las bolsas de plástico como contenedores de residuos durante el almacenamiento temporal que se da en las casas.

En el año 2012 se generaron 12,740 tondía⁻¹ de RSU en la Ciudad de México, los cuales se recolectaron a través de 2,552 vehículos. Estos residuos fueron depositados en 13 estaciones de transferencia, tres plantas de selección y 10 de composta, estas últimas establecidas en Bordo Poniente y en las delegaciones Álvaro Obregón, Cuajimalpa, Iztapalapa, Xochimilco, y cinco en Milpa Alta. En el mismo año se dispusieron 6,151 tondía⁻¹ en siete rellenos sanitarios, tres en el Estado de México (La Cañada, Cuautitlán y El Milagro) y cuatro en el Estado de Morelos (Xonacatlan, Tultitlán, Tepoztlán, Cuautla); 2,000 tondía⁻¹ de residuos orgánicos se enviaron a la planta de composta de Bordo Poniente y el resto de residuos se dispusieron en las plantas de selección y de composta faltantes. Debe destacarse también que en el D.F. la UNAM cuenta con una planta de composta la cual trata los residuos de jardinería y poda de árboles generados dentro de la institución (**DF, 2015**)

En México, en 2009 se reportó que se produjeron 390 mil toneladas de bolsas de plástico, de las cuales el 28% se proporcionaron en tiendas de autoservicio y en pequeños comercios, y el resto se empleó como empaque de alimentos y productos de uso personal y ropa; debe destacarse que del total de bolsas utilizadas solo se recicló el 1% (**SEMARNAT, 2009**).

Después de ser utilizados los plásticos llegan a las plantas de composta, a los tiraderos a cielo abierto, a los rellenos sanitarios o quedan depositados en las calles ocasionando problemas de inundaciones por taponamiento del drenaje. Un estudio comparativo de bolsas de plástico degradables versus convencionales mediante la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida (**INE, 2009**), indicó que las bolsas de plástico además de utilizarse para el traslado de algunos artículos en los supermercados y tienditas, también se usan como contenedores de residuos, los cuales sirven para el transporte de estos residuos hacia los vehículos recolectores, sin embargo estas bolsas de plástico se quedan con los residuos. En la Ciudad de México se recolectan los residuos separados, sin embargo, los orgánicos llegan a las plantas de composta en bolsas de plástico por lo que requieren ser separadas. Esta separación se realiza al final del proceso de compostaje mediante tamizado o cribado de la composta (**Arisoti, 2008**).

Para resolver este problema existe la tendencia de incorporar al mercado diversos tipos de plásticos, denominados biodegradables, que puedan ser ingresados al proceso de compostaje y que se biodegraden durante el proceso.

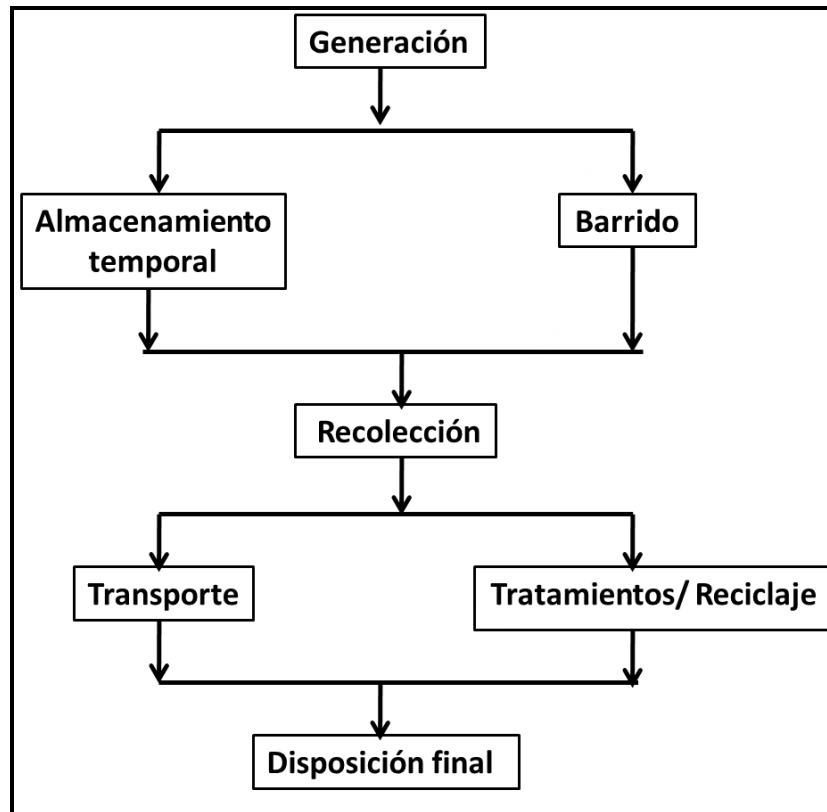


Figura 2. 1. Ciclo de los Residuos Sólidos Urbanos (RSU). Elaboración propia.

2.1.1 Compostaje en México

A pesar de que algunas plantas de composta han cerrado, la construcción de plantas de composta en el país de México a partir de 1960 ha permitido recuperar materia prima para la industria del reciclaje y prolongar la vida útil de los sitios de disposición final. Las plantas de composta que actualmente funcionan reciben residuos de áreas verdes y de jardines, y residuos orgánicos generados a partir de los RSU. También existe el reciclaje en casos como la planta de Composta de Bordo Poniente que recibe residuos orgánicos de grandes generadores como la Central de Abastos, y otros casos como las plantas de la Delegación Milpa Alta que procesan residuos de nopal (INEC, 2007).

En 2013 la Planta de Composta de Bordo Poniente, recibió el 23% de las 12,500 tondía⁻¹ de RSU generados en el Distrito Federal, el 50% correspondió a la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) (Romero-Paredes, et al., 2013).

El D.F. cuenta con una extensión territorial de 1,495 km², de la cual el 41% carece de vegetación y el 59%, se clasifica según el tipo de uso de suelo o vegetación que se tenga, en agricultura de riego, agricultura de temporal, bosque cultivado, bosque de coníferas, bosque de encino, matorral serófilo, pastizal, vegetación inducida y zona sin vegetación (Figura 2.2).

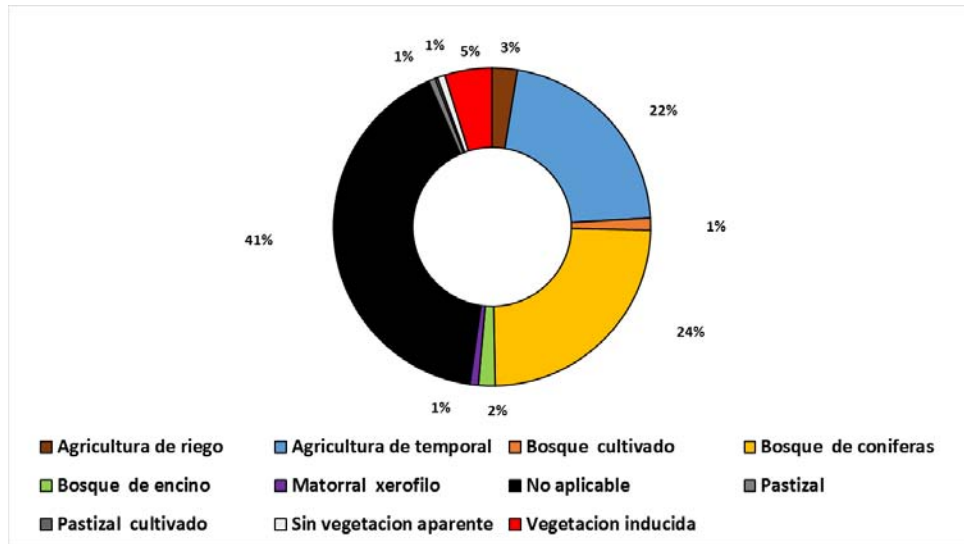


Figura 2. 2 Tipo de uso de suelo en el Distrito Federal. Adaptado de INEGI, 2007.

Del total de suelo que tiene la zona sin vegetación (41%), el 1.7% se encuentra erosionado, el 63% cubierto de agua y el resto se clasifica en suelo con arenales o pedregales, ensalitrado, contaminado, y en otra superficie, no especificada (Figura 2.3) (INEGI, 2014). Debido a que en el D.F. se utiliza la composta en la conservación del suelo, de áreas verdes y de actividades relacionadas con la agricultura, adquiere una importancia notable que esta reúna las condiciones de calidad exigidas.

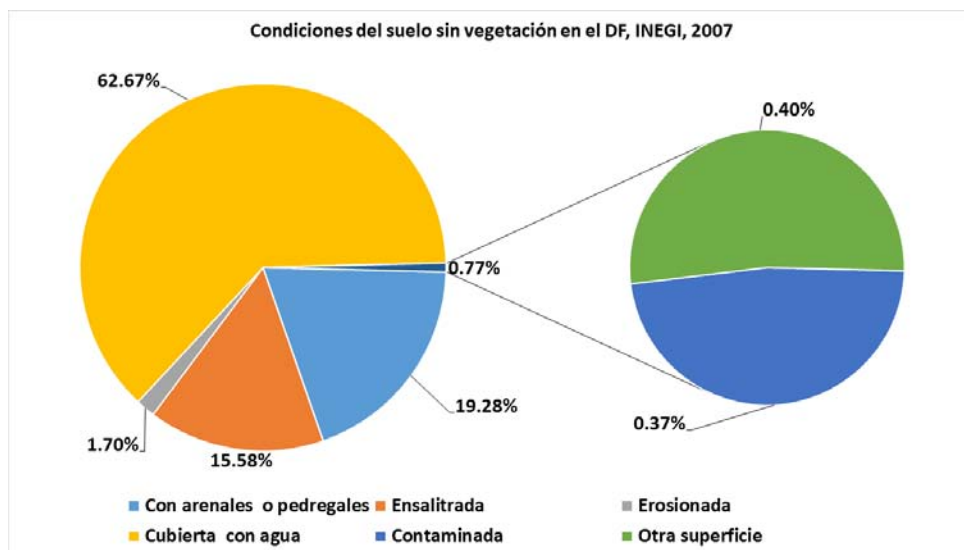


Figura 2.3. Condiciones del uso de suelo sin vegetación en el DF. Adaptado de INEGI, 2007.

2.1.2 Situación de los Residuos plásticos (RPL)

En 2011 la producción de polímeros sintéticos a nivel mundial fue de aproximadamente 140 millones de toneladas. De esta producción total, países como Estados Unidos, Alemania y Australia generaron entre el 20-25% de residuos plásticos (RPL) de todos sus Residuos Sólidos Urbanos (RSU). Del total de los RPL aproximadamente el 30% se utilizaron en empaques y embalajes y su uso se incrementó un 12% anual. El PEBD es uno de los plásticos más utilizados, se encuentra en bolsas de plástico, botellas de agua y leche, empaques de comida en forma de películas, juguetes y acolchados agrícolas, lo que ha motivado que se realicen campañas para reducir la generación de los RPL, hecho que ha sido insuficiente para resolver el problema de contaminación que estos generan, por lo que ha surgido la tendencia de utilizar los biopolímeros, polímeros biodegradables y polímeros oxo-biodegradables para tener otra forma de eliminar los residuos plásticos (**Sabir, 2004**). En 2012 hubo un incremento del 72% en la producción mundial de plásticos, lo que equivale a 241 millones de toneladas (**Europe, 2013**), cantidad que se calcula se incrementará en 2015 en 300 millones de toneladas (**Ruiz-Hitzky, et al., 2013**).

A partir de 2009 se prohibió la distribución gratuita de las bolsas de plástico con la finalidad de reducir la generación de este tipo de residuos en la Ciudad de México, y se incluyeron en la legislación de 2010 asuntos relacionados con la promoción del uso de plásticos biodegradables y el reciclaje de plásticos no biodegradables como bolsas, envases y embalajes (**GODF, 2009; GODF, 2010; GODF, 2011**). En septiembre de 2014 se agregó a la ley la disposición de que las bolsas que contengan un aditivo pro-oxidante, que este haga a las bolsas incompatibles con el reciclaje, se deberá garantizar que tengan un ciclo de vida menor a cinco años (**GOGDF, 2014**).

De las 85,215 toneladas diarias de Residuos Sólidos Urbanos (RSU) generados en el país en 2013, el 12.88% correspondió a los RPL. En el Distrito Federal, en el mismo año, se recolectaron en promedio 17,043 toneladas diarias de RSU de las cuales la recolección selectiva fue de 18% y la no selectiva de 82%, lo que indica que un alto porcentaje de RPL llegan mezclados con la Fracción Orgánica de Residuos Sólidos Urbanos (FORSU) a las plantas de composta y a los rellenos sanitarios (**INEGI, 2013; SEMARNAT, 2012**).

Para cumplir con la Ley de Residuos Sólidos del Distrito Federal los proveedores de productos plásticos han introducido al mercado polímeros con aditivos pro-oxidantes en los que se especifica indistintamente como materiales biodegradables oxo-degradables, oxo-biodegradables, 100% degradables y 100% biodegradables, creando con ello una imagen amigable con el ambiente. Es necesario crear los medios para que los fabricantes de estos materiales den más información respecto a su biodegradación, debido a que no especifican el ambiente en el que se va a biodegradar el material (suelo, composta, relleno sanitario, agua); las condiciones de temperatura, humedad y tiempo que se requieren, además de la cantidad y tipo de metales pesados que contiene el aditivo pro-oxidante. Lo anterior debido a que la cinética de la degradación abiótica y biótica depende de las características del medio (aire, suelo, composta, lodos, relleno sanitario y agua fresca o marina) en que se encuentre el plástico y de variables como luz, humedad y temperatura (**Briassoulis, et al., 2004; Ali Shah, et al., 2008; Kyrikou, et al., 2011; Restrepo-Flórez, et al., 2014**).

2.2 Polímeros

2.2.1 Clasificación y procesos de fabricación de plásticos

Los plásticos se clasifican, según su proceso de fabricación, en elastómeros, termoestables y termoplásticos. Entre los primeros se encuentran los cauchos, neoprenos, poliuretanos y siliconas; entre los segundos los fenoles, aminas, y resinas de poliéster y entre los terceros, los polietilenos, poliésteres saturados, poliestirenos, polivinilos, polipropilenos que pertenecen a los denominados *comunes* y los metacrilatos, poliamidas, policarbonatos y teflón, a los de altas presiones (RajPut, 2007).

Los termo-plásticos se fabrican por extrusión, moldeo y calandrado. La extrusión se lleva a cabo por medio de un equipo (extrusor) que cuenta con una tolva para introducir el material (polvo o pellets) que requiere procesamiento, el cual es trasladado en un cilindro por medio de un tornillo sinfín, a altas temperaturas, para fundir el material que pasa, ya mezclado, a través de un cabezal cuya boquilla de salida ayuda a dar la forma de acuerdo con los requerimientos (Figura 2.4). Después del proceso de extrusión, se utilizan los procesos de calandrado, para laminar a través de rodillos o el moldeo, en el que se da forma al producto final por medio de contenedores en los que se coloca, según la forma que se quiera dar, y a alta presión, el material fundido (Ramos, 2013; Tchobanoglous, et al., 1993).

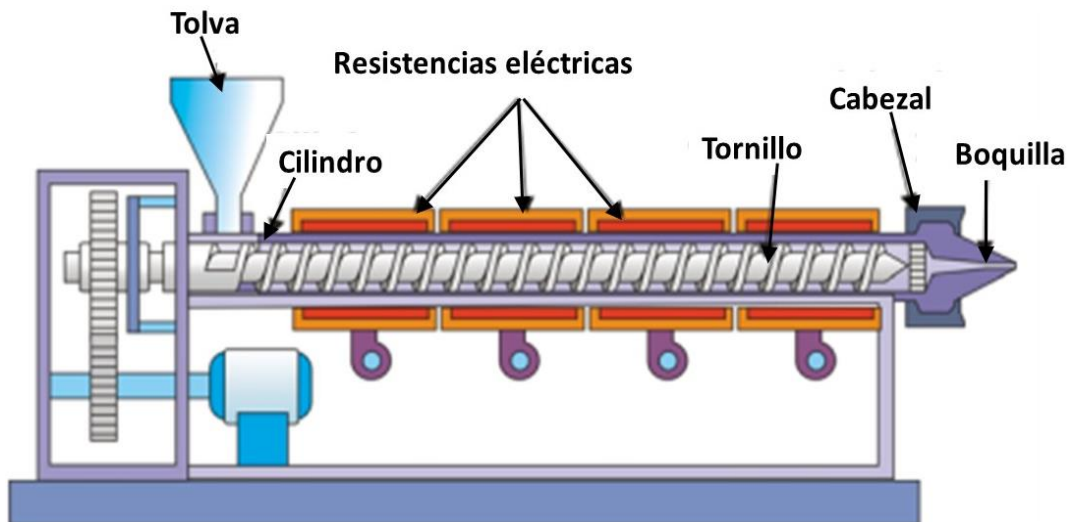


Figura 2.4. Esquema de un extrusor mono-husillo. Fuente: Beltrán, et al., 2015

Para identificar visualmente los empaques plásticos de diversos productos, la Society of the Plastics Industry (SPI), a partir de 1988, creó un código y clasificación de los más utilizados en la industria con la finalidad de facilitar su identificación y valorar sus condiciones de reciclaje. En dicha clasificación se observa que el Polietileno de Alta Densidad (PEAD) tiene el número dos y el de baja densidad (PEBD) tiene el número cuatro (Figura 2.5).

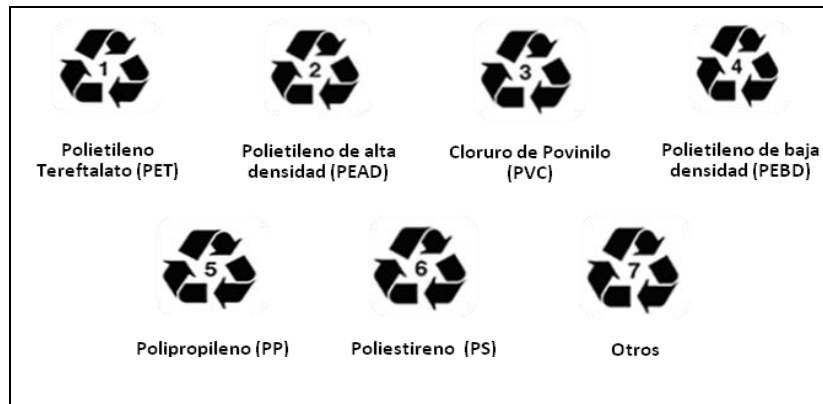


Figura 2.5. Identificación visual de los productos plásticos, para facilitar su identificación, separación y reciclaje. Fuente: Society of the Plastics Industry (SPI), 2015.

2.2.2 Polietileno.

El polietileno es un polímero sintético constituido de cadenas repetidas de $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, con enlaces covalentes C-C y C-H, también se caracteriza por su alto peso molecular ($100,000\text{-}500,000 \text{ gmol}^{-1}$), por ser hidrofóbico y difícil de degradar bajo condiciones abióticas y bióticas (**Haines, et al., 1974**), por tener buenas propiedades mecánicas, por ser resistente a la corrosión y a la pero-oxidación, ser ligero, ser biológicamente inerte y además por tener bajos costos de manufactura (**Guillet, 1995**).

Es una poliolefina elaborada de una cadena grande de monómeros de etileno (**Shimao, 2001**), cuyo peso molecular depende del proceso de fabricación (**Arutchelvi, et al., 2008**). El tamaño de las moléculas del polietileno impide que sea atacado por las enzimas microbianas debido a dos razones: las enzimas microbianas no pueden atravesar las paredes celulares de los microorganismos lo que impide que sean digeridos por las enzimas intracelulares y además sus excelentes propiedades de barrera impiden que sean atacadas por las enzimas extracelulares que algunos microorganismos producen (**Albertsson, et al., 1990**). Se puede encontrar en el mercado variantes del polietileno: de alta densidad (PEAB) y baja densidad (PEBD), lineal (LPEBD) o ramificado (**Seymour, et al., 1998**).

El polietileno de baja densidad (PEBD) es identificado por la Society of the Plastics Industry (SPI) con el número cuatro. Este material se fabrica mediante extrusión por soplado (bolsas de plástico del supermercado, y de empaques), extrusión por inyección con diferentes números de dados (películas de empaque, acolchados agrícolas, bolsas de empaques, rollos para impermeabilización de lagunas e invernaderos y sacos industriales); moldeo a alta presión por inyección (botellas y tapaderas) o soplado (botellas flexibles) y moldeo al vacío (moldes de alimentos).

El grosor de los productos elaborados con polietileno varía según su función. Los espesores de los acolchados agrícolas pueden ser de: 25-50-100 micrones; de los rollos para impermeabilización de lagunas, 550 micrones; de los de bolsas de cultivo, 150-250 micrones; los de rollos de polietileno para invernaderos; 200 micrones: los de bolsas de supermercado, 25 micras y bolsas de asa flexible, 25, 37, 50 y 75 micras (**plásticos de empaque, 2014**).

2.2.3 Aditivos pro-oxidantes

Por el abundante uso del polietileno y los problemas de contaminación que este provoca, en diversas partes del mundo se están desarrollando estudios relacionados con su degradación. En la actualidad se utilizan aditivos pro-oxidantes para elaborar productos plásticos denominados oxo-biodegradables, plásticos conformados por sales metálicas o compuestos por iones de metales de transición que se emplean en forma de carboxilatos de cadena larga u otros ligandos orgánicos complejos. Los metales de transición se utilizan debido a la capacidad que tienen para catalizar la descomposición de los hidroperóxidos en radicales libres (Pablos, et al., 2010; Eyenga, et al., 2002).

Los aditivos que se usan con mayor frecuencia son los CoST y MnST debido a que estos metales tienen efecto foto y termodegradantes que disminuyen el peso molecular del PEBD bajo condiciones de radiación UV y/o calor, por medio del proceso denominado degradación abiótica permite que el polietileno reduzca su peso molecular y se biodegrade por la acción de las enzimas microbianas (Vogt, et al., 2009).

2.2.4 Caracterización del polietileno (ER, IC, PM viscosidad)

La degradación del polietileno se analiza mediante propiedades químicas [grado de cristalinidad], físicas [densidad aparente], reológicas [índice de fluidez y viscosidad] (Ojeda, et al., 2011), térmicas [análisis termogravimétricos y calorimetría diferencial de barrido] (Kyrikou, et al., 2011), morfológicas [microscopio electrónico de barrido], mecánicas [elongación a la ruptura y fuerza a la rotura] (Roy, et al., 2006) y espectroscópicas [Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR), fluorescencia, resonancia nuclear magnética, rayos X y espectrometrías de masas].

Además para evaluar la degradación del polietileno se realizan mediciones del peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares mediante técnicas como la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Por otro lado, para la evaluación del tiempo de vida del polietileno se estudia el tiempo de inducción oxidativa y la cuantificación de la biodegradación mediante la captura del CO₂ (Chiellini, et al., 2003).

2.2.5 Distribución de pesos moleculares

El peso molecular de una sustancia es la suma de los pesos atómicos que conforman una molécula el cual puede expresarse en gmol^{-1} , unidades de masa atómica (Umas) o Dalton (Da). El peso molecular promedio en peso (PM) de un polímero es el producto del número medio de unidades de repetición o monómeros y el peso molecular de dichas unidades de repetición. En un polímero como el polietileno, la molécula es un monómero que se repite, n veces, hasta formar pesos moleculares entre $100,000 \text{ gmol}^{-1}$ y $500,000 \text{ gmol}^{-1}$.

Debido a que los polímeros están conformados por cadenas de diferentes tamaños, es importante tener una descripción completa de la distribución del peso molecular de esas cadenas con la finalidad de conocer y entender sus propiedades físicas, reológicas y mecánicas. La distribución de pesos moleculares se puede obtener mediante el peso molecular de número promedio (M_n), el peso molecular promedio en peso (M_w), el peso molecular promedio (M_z), y el peso molecular promedio viscoso (M_v) (Dekker, 1995).

El índice de polidispersidad (IP) de los polímeros relacionado con la degradación heterogénea de los mismos es una medida que expresa qué tan homogéneas son las cadenas del polímero respecto a su peso molecular por lo que el incremento de este índice indica un aumento de cadenas de diferentes tamaños. Cuando se multiplica el peso molecular del monómero (unidad repetida) por el índice de polidispersidad se obtiene el valor del peso molecular de la cadena, por lo que la suma del peso molecular de cada cadena, es el peso molecular del compuesto. Para la obtención del índice de polidispersidad se utiliza la siguiente fórmula:

$$IP = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Ec.(2.1)}$$

Donde:

M_w : Peso molecular promedio

M_n = Peso molecular número

El peso molecular crítico (PM_c) es el tamaño de las cadenas en el que se produce el entrecruzamiento físico de las mismas, lo que hace que aumenten sus propiedades mecánicas (**Peacock, 2000**), como el caso del PEBD ramificado en el que se ha reportado un PM_c entre 35,000 and 85,000 $gmol^{-1}$ (**Vega, et al., 2012**).

2.2.6 Viscosidad

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Por medio de una calibración adecuada y de la ecuación de Mark-Houwink (**Ec. 2.2**), se puede relacionar la viscosidad intrínseca $[\eta]$ de una solución diluida con el peso molecular (PM) (**Bastioli, 2005**). Los valores de α dependen de las características newtonianas de los fluidos. Si $\alpha < 1$, el fluido tiene una viscosidad que tiende a 0, es decir, el esfuerzo cortante tiende a 0; si $\alpha > 1$, el fluido tiene una viscosidad mayor a 0, por lo que la resistencia a fluir es mayor y si $\alpha = 1$, la ecuación se reduce un modelo newtoniano. Para los polímeros, la transición de solución diluida a soluciones concentradas se observa a partir del PM_c . La dependencia de la viscosidad en el PM es mayor en soluciones concentradas, en el caso del polietileno cuando el $PM > PM_c$, $\alpha = 3.4$ y cuando el $PM < PM_c$, $\alpha = 1$. Esta relación está ampliamente reportada para el polietileno lineal de baja densidad (LPEBD) (**Song, et al., 2002; Aguilar, et al., 2001**).

Se han presentado diferentes variaciones de la ecuación Mark-Houwink, como la presentada por (**Nobile, et al., 2000**), la cual está adaptada para polímeros polidispersos con un $M_w/M_n > 1.5$ (**Ec. 2.3**). La viscosidad promedio se determina a través de la **Ec. 2.4**.

$$\eta_o = \kappa M_w^\alpha \quad \text{Ec.(2.2)}$$

η_o : es la viscosidad de corte cero;

M_w : peso molecular promedio;

α : es el exponente de la ley de potencia, que da una medida de las interacciones entre el polímero y el disolvente;

κ : es la constante de acoplamiento, la cual depende de la temperatura y se define como el número de cadenas requeridas para formar la cadena final (**Bastioli, 2005**).

$$\eta_o = 0.51\kappa M_w^\alpha \left(\frac{M_z}{M_w}\right)^{0.8} \quad \text{Ec.(2.3)}$$

Donde:

M_z : es la media z del peso molecular, equivalente a la media cúbica de los pesos moleculares de un polímero polidisperso.

$$\eta_o = 16.5 \times 10^{-3} M_n^{0.83} \quad \text{Ec.(2.4)}$$

Donde:

$$\alpha = 0.83$$

$$\kappa = 16.5 \times 10^{-3}$$

M_n es el peso promedio número, el cual considera el número de cadenas que tienen un mismo peso molecular.

Existen diversas funciones que relacionan la distribución del peso molecular, con la constante κ de la ecuación de Mark-Houwink, como la distribución gaussiana, la de poisson^a y la de Flory-Schulz. La distribución de Flory-Schulz (**Ec. 2.5 y 2.6**) considera los tres tipos de peso molecular (M_n =número, M_w =promedio y M_z =media z) (**Peacock, 2000**), valores con los cuales se puede estimar k (**Grulke, 1994**).

$$\frac{M_n}{k} = \frac{M_w}{k+1} = \frac{M_z}{k+2} \quad \text{Ec.(2.5)}$$

Despejando k :

$$k = \frac{M_n}{(M_w - M_n)} \quad \text{Ec.(2.6)}$$

2.2.7 Porcentaje de Elongación a la Ruptura ER(%)

El porcentaje de elongación a la ruptura ER(%), se refiere a la distancia (en porcentaje) que la película de polietileno se estira desde su longitud original hasta su distancia de rotura. Se calcula dividiendo la distancia de la película de polietileno, al momento de la ruptura, entre la longitud inicial de la película y multiplicando por cien el resultado (**Ec. 2.7**).

$$ER(\%) = \frac{(L_f - L_i)}{L_i} (100) \quad \text{Ec.(2.7)}$$

Donde:

$ER(\%)$ = Porcentaje de elongación a la ruptura

L_f : Longitud final, longitud que alcanza la película en el momento que se rompe.

L_i : Longitud inicial.

El ER(%) es una medida indirecta del PM y de la degradación abiótica ya que está relacionada con el PM. Se ha reportado que el ER(%) se incrementa en función del aumento del PM, y de las ramificaciones y entrecruzamientos físicos que se lleven a cabo. A valores mayores del peso molecular crítico (PMc), el ER(%) es directamente proporcional al PM y, a menor ER(%), menor peso molecular y, por tanto, mayor degradación en el material (**Peacock, 2000**).

2.2.8 Índice de carbonilo (IC)

El IC se analiza en un espectrofotómetro de infrarrojo por transformadas de Fourier (FT-IR), y se cuantifica calculando el área bajo la curva de la absorbancia de la banda 1720 cm^{-1} y una de referencia, la cual puede ser 720 cm^{-1} o 2920 cm^{-1} (Feldman, 2002). Éste parámetro indica el crecimiento del grupo carbonilo respecto a una banda de CH_2 que se toma de referencia, es decir, indica la presencia de compuestos como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (Figura 2.6), los cuales son subproductos de la reacción de degradación del polietileno (Albertsson, et al., 1990).

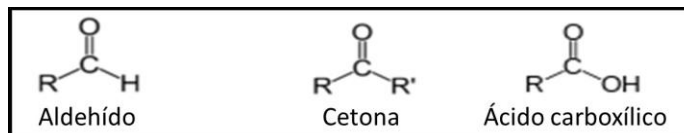


Figura 2.6. Degradación del polietileno, subproductos que contienen el grupo carbonilo.

2.3 Degradación abiótica, biodegradación, biodeterioro y biofragmentación

2.3.1 Degradación abiótica

La degradación abiótica del polietileno con aditivos pro-oxidantes, ocurre cuando se somete a condiciones de luz UV (foto degradación) y/o calor (termo degradación) (Wiles, et al., 2006). El mecanismo general de las reacciones de oxidación, se da en tres etapas: Iniciación, propagación y terminación. En la iniciación se forman radicales libres, debido al rompimiento de enlaces C-H, los cuales forman peróxidos e hidroperóxidos inestables; también se da rompimiento de enlaces C-C, lo que se ve reflejado en la disminución del peso molecular. En la etapa de propagación y terminación, los peróxidos e hidroperóxidos reaccionan formando compuestos estables como los alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (Feldman, et al., 2002; Erlandsson, et al., 1997) (Figura 2.7 y 2.8a). La eficiencia de la foto y termo degradación, depende de varios factores, la característica del metal de transición que tenga el aditivo pro-oxidante, la concentración del aditivo, el tiempo de exposición bajo las condiciones de radiación UV, y la temperatura y tiempo de exposición, bajo las condiciones de calor (Chiellini, et al., 2006).

2.3.2 Degradación biótica

La etapa biótica, se da a través de los microorganismos (bacteria, hongos y algas) que toman el carbono oxidado de los compuestos producidos en la etapa abiótica y los convierten en CO_2 , H_2O y biomasa (Figura 2.8b) (Kyrikou, et al., 2007). Los microorganismos tienden a atacar el final de las cadenas poliméricas, mientras menor sea el peso molecular del polímero, más terminaciones tiene, es por ello que se reporta que la biodegradación se lleva a cabo en compuestos de bajo peso molecular, entre $10,000\text{--}5,000\text{ gmol}^{-1}$ para el polietileno (Yamada-Onodera, et al., 2001; Kawai, et al., 2004), $13,000$ y $15,000\text{ gmol}^{-1}$ en el caso del poliéster y el vinil polímero respectivamente (Chandra, et al., 1997).

2.3.3 Oxo biodegradación

La oxo-biodegradación, se lleva a cabo en polímeros con aditivos pro-oxidantes, y como su nombre lo indica, tiene dos etapas de degradación, la abiótica (mediante oxidación térmica o fotolítica) y la biótica (mediante microorganismos). En la etapa abiótica, el O₂ del aire oxida los carbonos de la cadena polimérica; rompiendo enlaces C-H y C-C, los primeros producen peróxidos e hidroperóxidos inestables y los segundos rompen la cadena y reducen el peso molecular de la misma. La producción de hidroperóxidos, realiza un cambio en la cadena de carbonos del polietileno, de hidrofóbica a hidrolítica, permitiendo que el polímero fragmentado absorba agua, y generando con ello compuestos más estables como los alcoholes, aldehídos, cetonas, ésteres y ácidos carboxílicos (**Figura 2.7**) (**Ammala, et al., 2011**). En la etapa biótica, estos compuestos son mineralizados produciendo CO₂ y H₂O (**Figura 2.8a,b4**).

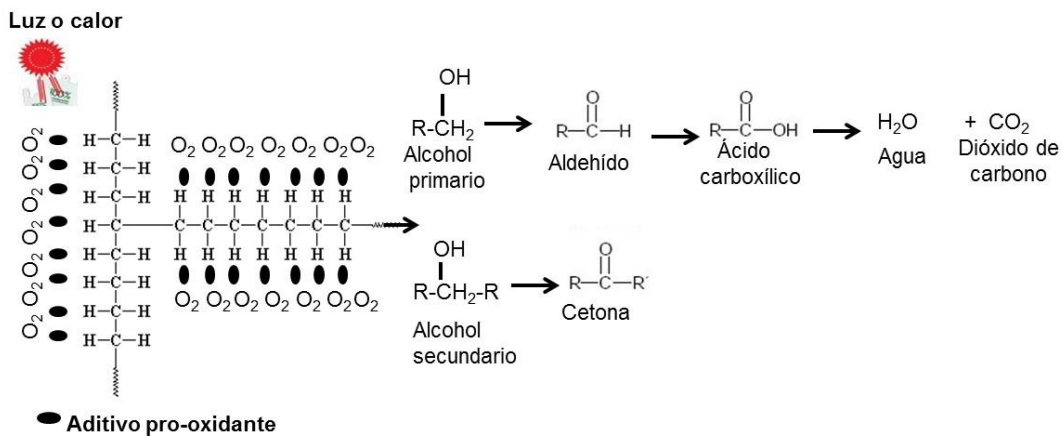


Figura 2.7. Mecanismo de degradación abiótica y biótica del polietileno con aditivo pro-oxidante, bajo condiciones de calor o radiación UV. (Elaboración propia Roé-Sosa, 2015).

Por lo tanto la denominación correcta de polímeros con aditivo pro-oxidante es oxo-biodegradable, ya que los aditivos pro-oxidantes están formados de sales metálicas cuyos iones de metales de transición tienen la capacidad de catalizar la descomposición del polímero en hidróxidos e hidroperóxidos (**Ammala, et al., 2011**), a pesar de estar en concentraciones de ppm respecto a la sal y a la mezcla con el polímero (**Balasubramanian, et al., 2011**). El término oxo-biodegradable indica que tiene dos etapas de degradación (abiótica y biótica).

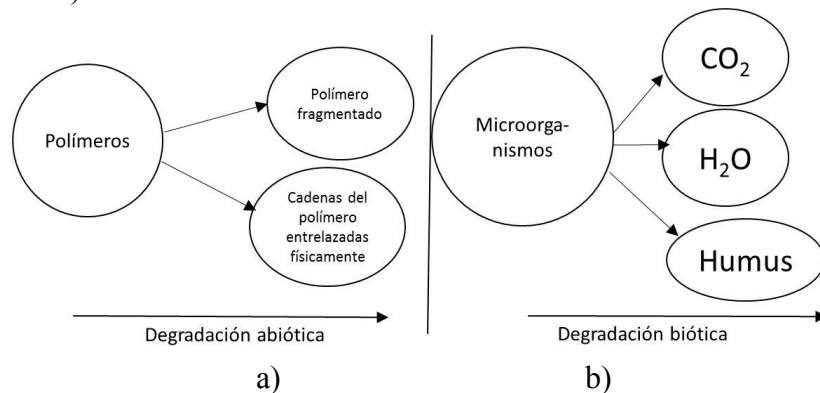


Figura 2.8. Oxo-biodegradación de plásticos. Adaptado de Ammala, et al., 2011

2.3.4 Estimación de la biodegradación

La FORSU está conformada por diversas fuentes de carbono, de las cuales algunas son difícil, mediana y fácilmente biodegradables (**Kumar, et al., 2010**). El crecimiento de los microorganismos es directamente proporcional a la mineralización del carbono presente en la FORSU. La tasa de producción de CO₂ en el proceso aerobio de la FORSU varía según la homogeneidad de las fuentes de carbono, humedad, aireación (porosidad) y temperatura. Esta variedad hace difícil una predicción matemática del comportamiento de la biodegradación de los materiales (**Martínez-Valdez, et al., 2015**).

Existen reportados algunos modelos matemáticos para comparar el comportamiento de los microorganismos bajo diferentes condiciones físicas o químicas, como el pH y la temperatura, los cuales describen las tres fases de crecimiento de los microorganismos: Latencia, exponencial y estacionaria (**Zwietering, et al., 1990**). Por lo anterior se han propuesto modelos como Gompertz, de crecimiento logístico y exponencial, a fin de determinar indirectamente la producción de biomasa, a través de la producción de CO₂ y el consumo de O₂ (**Martínez-Valdez, et al., 2015**). Los estudios de la cinética de degradación de carbono sólido a fase gaseosa (CO₂), indican que es una reacción de primer orden (**Molina, et al., 1980; Murwira, et al., 1990; Komilis, 2008**). La degradación de polietileno con almidón se ha analizado mediante la regresión no lineal utilizando el método quasi-Newton y la herramienta Excel Solver (**Leejarkpai, et al., 2011**), otro software utilizado en este tipo de investigaciones es el Sigma-Plot 9 (**Mohee, et al., 2007**).

Por otro lado, tomando en cuenta la tasa de respiración, se han realizado investigaciones para clasificar la biodegradación de los residuos orgánicos en alta (>5mgO₂gMO⁻¹h⁻¹), moderada (2-5mgO₂gMO⁻¹h⁻¹) y baja (<2mgO₂gMO⁻¹h⁻¹) (**Barrena, et al., 2011**).

La biodegradación de diversos materiales se puede llevar a cabo en condiciones aerobias (composta o suelo) y anaerobias (rellenos sanitarios). Los microorganismos presentes en la FORSU, degradan la materia orgánica durante el proceso de compostaje, obteniéndose como productos CO₂, H₂O y biomasa (composta). La biodegradación de las poliolefinas en el proceso de compostaje se ha estudiado siguiendo la metodología ASTM D 5338-03 e ISO-14855-1, 2004, la cual consiste en un sistema aerobio de compostaje controlado que cuantifica la producción de CO₂ en reactores control y reactores con material de análisis. Los reactores control solamente contienen el inóculo (composta); los reactores del material de análisis contienen el inóculo más el material a analizar.

Las dos normas internacionales indican que se deben restar los moles de CO₂ producidos por el reactor control a los moles de CO₂ producidos por el reactor con el material de análisis y dividir el resultado entre el CO₂ teórico del material [ThCO₂] (**Ec. 2.8**). El ThCO₂ es el máximo CO₂ que puede producir el material a analizar y se calcula a partir del carbono total que tiene dicho material (**Ec. 2.9**). También estas metodologías proponen utilizar como control positivo un material fácilmente biodegradable (celulosa), para garantizar que existen las condiciones adecuadas para llevar a cabo la biodegradación del material.

$$BD(\%) = \frac{[(CO_2)_T - (CO_2)_B]}{ThCO_2} \times 100 \quad \text{Ec.2.8}$$

Donde:

BD (%) = Porcentaje de biodegradación

$(CO_2)_T$: CO_2 producido por el reactor que contiene inóculo y el material de análisis

$(CO_2)_B$: CO_2 producido por el reactor control o blanco (solo inóculo)

$$ThCO_2 = (M_{tot})(C_{tot}) \left(\frac{44}{12} \right) \quad \text{Ec.2.9}$$

$ThCO_2$: Cantidad teórica de CO_2 que puede producir el material si se degrada un 100%.

M_{tot} : Gramos secos del material a analizar que se colocan en el reactor.

C_{tot} : Carbono orgánico que contiene la muestra.

Con las metodologías propuestas por los estándares internacionales se infiere que los moles de CO_2 obtenidos en la diferencia entre los reactores ($CO_{2T} - CO_{2B}$) corresponde solamente al material a analizar. Sin considerar que la degradación de estos materiales puede influir en los diferentes factores que aceleran o retardan el proceso de degradación de la materia orgánica (humedad, flujo de aireación, pH, microorganismos, relación C/N, temperatura en el ambiente y en el proceso). Los parámetros de control en el proceso de compostaje son la humedad y la aireación, los cuales se pueden controlar para homogeneizar el proceso (Martínez-Valdez, et al., 2015).

2.3.5 Condiciones de biodegradación de los polímeros

Existen metodologías establecidas a nivel internacional (ASTM) que indican cómo evaluar la degradación abiótica y biótica de polímeros. La ASTM D 6954-04, explica los pasos que se deben realizar para analizar la biodegradación de polímeros, e indica que se debe degradar el polímero a un bajo peso molecular [en el caso del PEBD se reporta que es susceptible a biodegradación a valores menores de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$] (Reddy, et al., 2009), para posteriormente evaluar la biodegradación del polímero. La degradación abiótica puede ser mediante calor, y la ASTM D 5510-01 propone una serie de temperaturas y tiempos de exposición, las cuales se seleccionan dependiendo del ambiente en el que el material se vaya a colocar suelos (20 a 30°C), rellenos sanitarios (20 a 35°C) y compostaje (30 a 70°C). Se corrobora que el material degradado cumpla con el peso molecular especificado para la biodegradación. Las metodologías para evaluar la degradación abiótica de los polímeros propuestas por normas internacionales son $ER(\%) = 5\%$ (ASTM D 3826, 2002); para el IC no se ha establecido un valor, pero los reportados en la literatura para $PM > 10,000 \text{ gmol}^{-1}$ es un $IC > 7$ (ASTM D 5576, 2006); y el PM menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ (ASTM D 6474, 1999; Koutny, et al., 2006).

2.4. Proceso de compostaje

Durante el proceso de compostaje, existen microorganismos (bacterias, hongos y actinomicetos) que transforman la materia orgánica en CO₂, biomasa, energía térmica o calor y productos finales estables como los ácidos húmicos. La materia orgánica está conformada por hidratos de carbono (celulosa), proteínas, lípidos y lignina. La capacidad de los microorganismos en asimilar la materia orgánica, depende de varios factores: 1) La capacidad de producir las enzimas requeridas para la degradación del sustrato, 2) La complejidad del sustrato, ya que mientras más complejo sea éste, más complejo es el sistema enzimático que se requiere. Cuando el sustrato es un compuesto orgánico complejo, los microorganismos realizan una acción de sinergia, para convertir el sustrato en otros compuestos de menor tamaño, los cuales pueden ser utilizadas por las células microbianas como fuentes de C, N, P y/o K **(Tuomela, et al., 2000)**.

Los microorganismos utilizan el carbono como fuente de energía principalmente, para su metabolismo y el resto se libera en forma de calor. El nitrógeno es un factor limitante en el proceso de compostaje, ya que es un elemento que conforma las proteínas, los ácidos nucleicos, los aminoácidos, las enzimas y las co-enzimas necesarias para el funcionamiento y crecimiento celular, por lo tanto, si hay poco nitrógeno el proceso de biodegradación será lento, si hay en exceso se pierde como gas amonio u otros compuestos derivados del nitrógeno. La relación C/N se ha reportado entre 25-40, aunque dependerá del sustrato a utilizar.

Por otro lado, la humedad es un factor importante, ya que los microorganismos pueden degradar moléculas orgánicas solubles en el agua, si el contenido de humedad es menor del requerido, la actividad microbiana disminuye y los microorganismos se vuelven inactivos, si la humedad se encuentra en exceso, ocasiona falta de aireación (condiciones anóxicas) y lixiviación de los nutrientes.

Respecto al pH, éste disminuye al formarse los ácidos orgánicos que se forman durante la degradación de los compuestos fácilmente degradables (monosacáridos, almidón y lípidos). Después los microorganismos degradan las proteínas liberando el nitrógeno en forma de amonio, este hecho hace que el pH se aumente. Posteriormente, se degradan los compuestos más resistentes como la celulosa, hemicelulosa y lignina para ser transformada en humus. El humus es el producto final de la humificación en el proceso de compostaje, las sustancias húmicas se clasifican en húmina (no soluble en agua a cualquier pH), ácidos húmicos (no soluble en agua en condiciones ácidas) y ácidos fúlvicos (soluble en agua a cualquier pH). En una composta no madura existe alto contenido de ácidos fúlvicos, los cuales se convierten en ácidos húmicos durante la maduración de la composta **(Figura. 2.13)**. El pH afecta el proceso de compostaje, ya que las bacterias se desarrollan mayor en el rango de 6.0-7.5, mientras que los hongos se desarrollan mayor en un rango de 5.5-8 **(Zorpas, et al., 2003)**.

La tasa de aireación es otro parámetro de control en el proceso de compostaje, ya que el suministro de oxígeno, tanto insuficiente como el excesivo, provisto por la cantidad de aire en el proceso, provoca una menor biodegradación de la materia orgánica **(Kulcu, et al., 2004)**.

2.4.1 Etapas según la temperatura

Para determinar la diferencia que se da en la actividad biológica, dentro del proceso de compostaje de distintos residuos orgánicos, se mide la temperatura de los mismos. Si la composta se encuentra en las mismas condiciones de humedad, volumen y contenido de materia orgánica se concluye que la diferencia de temperatura se debe a la actividad biológica (Haug, 1980).

El proceso de compostaje se clasifica en cuatro etapas, según la temperatura que este tenga. Las etapas se clasifican en lactancia (0-10°C), mesofílica (10-40°C), termofílica (40-70°C), de enfriamiento o maduración (Figura 2.9). En estas etapas del proceso de compostaje participan microorganismos benéficos que se desarrollan en los ambientes específicos de cada periodo. La temperatura es un parámetro fundamental en la descomposición de la materia orgánica, en la eliminación de organismos patógenos y en la destrucción de semillas de maleza.

En 1993 Tchobanoglous, reportó un perfil de temperaturas del proceso de compostaje de los residuos orgánicos que duró 30 días. Los perfiles de temperatura variaron según el proceso de aireación utilizado (mecánica, o sistema de aireación). En los primeros dos días se observó un incremento de la temperatura hasta 50°C, lo cual se debe a la reproducción de la biota microbiana que están degradando la materia orgánica de los residuos. Durante 16 días la temperatura estuvo fluctuando entre 52°C y 54°C en un proceso de compostaje con sistema de aireación forzada, y entre 60°C y 70°C con un sistema de aireación mecánica. La temperatura bajó de 50°C hasta 20°C en los días 18 y 22 del proceso, lo que es un indicador de que el carbono orgánico biodegradable disminuyó. A partir del día 23 se observó que una temperatura entre 20°C y 10°C, lo que indica la mineralización de materiales de lenta biodegradación, la cual es llevada a cabo por medio de bacterias, actinomicetos y hongos.

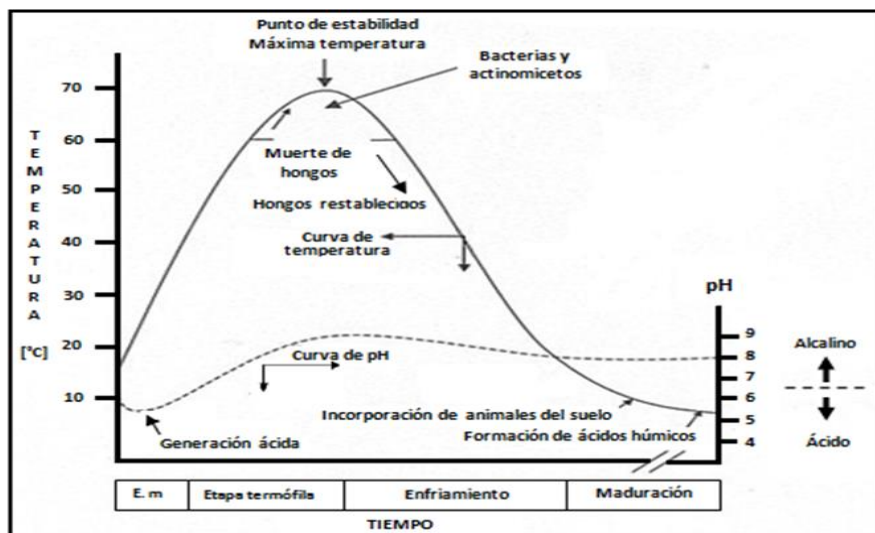


Figura 2.9. Etapas del proceso de compostaje respecto a la temperatura. Adaptado de Costa, 1991.

En el primer caso el tiempo de degradación de la materia orgánica varía de 62 a 128 días según las condiciones ambientales de temperatura y humedad, ya que se ha determinado que la etapa termofílica dura entre 15 y 19 días en invierno, sin sobrepasar los 55°C. En el segundo, se requiere que la composta conserve cuando menos, durante tres días, la temperatura de 55°C para la eliminación de microorganismos patógenos (**Sivakumar, et al., 2008**) y, en el tercero, si la temperatura excede los 62°C, las semillas de maleza se destruyen. Además cabe mencionar que en el rango de los 62 a los 71°C, se observa un decaimiento microbiano (**Looper, 2002**). Para la termodegradación de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes se tomarán en cuenta los tiempos mínimos y las temperaturas máximas que se alcanzan en la etapa termofílica del proceso de compostaje, en condiciones extremas.

Sivakumar, et al., 2008, midieron los perfiles de temperatura durante el proceso de compostaje en seis pilas de composta elaboradas con mezcla de aves muertas, estiércol, paja de arroz y sorgo con tres réplicas de cada una de las ellas. El experimento se desarrolló en tres épocas del año, en Brasil: En la estación de verano (marzo-junio 2005), época de lluvias (julio- noviembre 2005) y en la estación de invierno (diciembre 2005-febrero 2006). Los resultados mostraron que el proceso de compostaje duró en promedio 115 días en verano, 88 días en época de lluvia, y 66 días en invierno. Respecto a la etapa termofílica, la temperatura mínima se registró en verano alcanzando un valor de 51.8°C con una duración de 17.5 días, de los 107 días totales del proceso

Sikora, et al., 2004 elaboró composta a partir de residuos de carne de ganado y mezclas de mineral de roca basáltica, con la finalidad de estudiar si la adición de esta última a la composta, mejoraba su calidad mediante la estimulación de la actividad biológica. El estudio mostró en los primeros 45 días que la temperatura máxima obtenida para la composta, sin roca basáltica, fue de 64°C y con roca basáltica fue de 56°C, no hubo diferencia significativa en la actividad biológica, ya que el perfil de temperaturas entre la composta con, y sin minerales, fue similar.

En términos generales se observó que cuando la temperatura en la etapa termofílica del proceso de compostaje es de 50°C y dura menos de seis días, el proceso de compostaje alcanza temperaturas de 60 y 70°C hasta 24 días. Por otro lado cuando el proceso de compostaje tiene temperaturas de 50°C durante más de 10 días, no logra alcanzar los 70°C. (**Wilson, et al., 2005; Lacoboni, et al., 2004; Sikora, et al., 2004; Sivakumar, et al., 2008**).

2.4.2 Evaluación de la calidad de la composta.

La calidad de la composta depende de la composición inicial de la FORSU, de los metales pesados, y del control de los parámetros como la aireación, el pH, el grado de humedad y la relación C/N. Para que la biodegradación de la FORSU se lleve a cabo aeróbicamente, es necesario controlar la humedad entre un 40 y 60% y la aireación, con la finalidad de que los microorganismos estén en condiciones de absorber los nutrientes necesarios para sobrevivir (**Neklyudov, et al., 2008**).

La Norma Ambiental para el Distrito Federal NADF-020-ambt-2011, establece los requerimientos mínimos para la producción de composta a partir de la FORSU y de residuos agrícolas, pecuarios y forestales, así como las especificaciones mínimas de calidad de la composta producida y/o distribuida en el Distrito Federal (**Tabla 2.1**). Los metales pesados que están regulados en esta norma son As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb y Zn.

Tabla 2.1. Requisitos para evaluar la calidad de la composta en el DF (NADF-020-ambt-2011)

Parámetro	Tipo de composta		
	Sustrato en viveros y sustituto de tierra para maceta	Agricultura ecológica y reforestación	Paisaje, áreas verdes urbanas y reforestación
Humedad	25-35% en peso	25-45% en peso	25-45% en peso
pH	6.7-7.5	6.5-8	6.5-8
Conductividad	< 4 ds/m	< 8 ds/m	< 2 ds/m
Materia orgánica	>20% Base seca	>25% base seca	> 25% base seca
C/N	<15	<20	<25
Granulometría	< 10 mm	< 30 mm	< 30 mm
Fitotoxicidad, mediante el índice de germinación (IG)	IG>= 85%	IG>= 75%	IG>= 60%
Diferencia de temperatura con el ambiente medida a una profundidad de >= 50 cm	<= 10°C	<= 10°C	<= 15°C
Consumo de oxígeno (mg/kg Ms/h)	<50	50-100	101-150
Emisión de CO₂	<30	30-60	61-120

2.5 Metales pesados y especiación química

Después de que se disponen los plásticos oxo-biodegradables en composta, suelos o rellenos sanitarios, se inicia su biodegradación y los metales contenidos en los mismos quedan en los sitios en que se dispusieron. Los lodos provenientes de aguas residuales y la composta son utilizados para la remediación de suelo, por lo que son una fuente importante de acumulación de metales pesados debido a que estos son acumulativos y no biodegradables, lo que motiva que según la especie química de que formen parte se pueden lixiviar, quedarse fijos en el suelo o ser absorbidos por las plantas.

Dependiendo de los niveles totales de metales pesados acumulados en el suelo, composta y/o lodos pueden ser tóxicos si se acumulan en las plantas que el ser humano utiliza para alimentarse y si se lixivian en el agua que se usa para beber (McBride, 1995; Amir, et al., 2005). El valor de la concentración total de metales pesados no da información acerca del riesgo de la biodisponibilidad, toxicidad y capacidad para su movilización en el medio ambiente (Kunito, et al., 2001); aunque la especiación química de metales pesados permite la predicción de la biodisponibilidad de los mismos así como su relación con sus diferentes naturalezas, incluyendo las fuerzas de los enlaces en forma iónica libre, complejada por la materia orgánica o incorporada en la fracción de mineral de la muestra (Amir, et al., 2005).

Se han planteado varias dudas concernientes a la seguridad y ecotoxicidad de los aditivos pro-oxidantes que se agregan a los productos plásticos llamados oxo-biodegradables. Estos aditivos son complejos con iones metálicos de transición y se adicionan al polietileno en la forma de estearato entre los que destacan los de hierro (Fe^{3+}), manganeso (Mn^{2+}) y cobalto (Co^{2+}) (Ramírez, 2010). Algunos de estos compuestos metálicos se clasifican y etiquetan bajo la Directiva de EU 67/548/EEC en Sustancias Peligrosas causantes de efectos adversos en humanos y en el ambiente, como el cobalto (Co^{2+}) se ha encontrado en aditivos pro-oxidantes en concentraciones mayores de $4,000 \text{ mgkg}^{-1}$, concentraciones que son consideradas dañinas (IBAW, 2005).

2.5.1 Metales pesados totales

En la regulación internacional normativa de metales pesados presentes en la composta países como Bélgica, en el caso del cobalto, establece como límite máximo permisible para la composta utilizada en la agricultura 10 mgkg^{-1} , mientras que para la horticultura considera 20 mgkg^{-1} . En Suiza y en Canadá, para la agricultura, el límite máximo permisible es de 25 y 34 mgkg^{-1} respectivamente (Van Der Warf, et al., 2002).

En cuanto a las cantidades de cobalto presentes en la composta, varían de manera notable ya que, por ejemplo, mientras que en Nigeria se reportan niveles de 609.65 mgkg^{-1} (Sridhar, et al., 1986), en Alemania se registran 15.7 mgkg^{-1} (Ficke, et al., 1992) y 11 y 6 mgkg^{-1} en Canadá (Hicklenton, 1996; Hicklenton, 1999).

Con relación al manganeso existen reportes en cuanto a cantidades presentes en la composta: 501 mgkg^{-1} , en Estados Unidos (He, et al., 1995); 575.94 mgkg^{-1} , en Nigeria (Sridhar, et al., 1986); 311 mgkg^{-1} , en Italia (Giusquani, et al., 1992); 603 mgkg^{-1} , en Alemania (Kehres, 1990); 500 mgkg^{-1} en España (González-Villa, et al., 1982) y 600 mgkg^{-1} en Francia (1988).

La Environmental Protection Agency (EPA) establece que un niño puede consumir agua potable con una concentración de 1mgL^{-1} de Mn, durante 10 días sin ocasionarle problemas a la salud. También ha establecido que la exposición diaria de por vida de agua potable con una concentración de Mn de 0.3mgL^{-1} no causará efectos adversos a la salud en el ser humano. La Food and Drug Administration (FDA) establece que el agua embotellada no debe exceder una concentración máxima de 0.05mgL^{-1} . La Administración de Salud y Seguridad Ocupacional (OSHA) establece 5mgm^{-3} como la concentración máxima de Mn en el aire, a la que un trabajador se puede exponer durante una jornada de $8\text{ h}\cdot\text{d}^{-1}$.

En la NORMA Oficial Mexicana NOM-010-STPS-1999, Condiciones de seguridad e higiene en los centros de trabajo donde se manejen, transporten, procesen o almacenen sustancias químicas capaces de generar contaminación en el medio ambiente laboral, se establecen las condiciones máximas permitidas en las que los trabajadores se pueden exponer al contacto con diferentes sustancias químicas, también se indican los límites máximos permisibles (LMPE), el promedio ponderado en tiempo (PPT), el de exposición corto tiempo (CT) y el de exposición pico (P). En la **Tabla 2.2** se proporciona la información referente a los metales pesados de Mn y Co.

Tabla 2.2. Resumen de la NOM-010-STPS-1999, respecto al Co y Mn.

No.	Sustancia	No. CAS	Connotación	*LMPE-PPT	*LMPE-CT O PICO
161	Cobalto metal, polvo, humo.	7440-48-4	A3, sustancia cancerígena	0.1 mgm^{-3}	--
363	Manganeso y compuestos Inorgánicos, manganeso, humo	7439-96-5		0.2 mgm^{-3}	--

*Los LMPE están calculados a temperaturas y presiones normales, una jornada de 8 horas diarias y 40 horas a la semana.

En las normas mexicanas que indican los límites máximos permisibles de metales pesados como contaminantes, no se encuentran regulados el Co y el Mn. Las normas revisadas en este trabajo fueron: en descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales (NOM-001-SEMARNAT-1996), en descargas de aguas residuales en los sistemas de alcantarillado urbano o municipal (NOM-002-SEMARNAT-1996), en biosólidos (NOM-004-SEMARNAT-2002), en suelos (NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004; NTEA-006-SMA-RS-2006; NOM-021-SEMARNAT-2000) y en composta (NMX-FF-109-SCFI-2007).

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de EE. UU. (OSHA, por sus siglas en inglés) ha establecido un límite de 0.1 mg de cobalto no radiactivo por metro cúbico de aire ($0.1\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) en sitios expuestos a este metal, considerándose para ello jornadas de 40 horas semanales, distribuidas en el transcurso de cinco días.

La Comisión de Reglamentación Nuclear (NRC) limita la cantidad de cobalto radiactivo en el aire, de los lugares de trabajo, a 1×10^{-5} microcuries por mililitro ($\mu\text{Ci}/\text{mL}$) para ^{57}Co , y a $7\times 10^{-8}\mu\text{Ci}/\text{mL}$ para ^{60}Co . La EPA ha establecido un límite promedio anual en el agua potable de 1000 picocuries por litro (pCi/L), para ^{57}Co , o $100\text{ pCi}/\text{L}$ para ^{60}Co con el propósito de que la dosis de radiación a que se expone la población no exceda los 4 milirems.

El Co y Mn son oligoelementos esenciales para el cuerpo humano requeridos en ppm. Las funciones que desempeñan estos metales en el organismo están relacionadas con el metabolismo de mucopolisacáridos, en el caso del manganeso, y como componente de la vitamina B₁₂ y de la cobalamina para el Co. Un incremento de los oligoelementos mayor al requerido es perjudicial, ya que el exceso del metal se metaboliza, se disminuye su absorción, se saturan las proteínas transportadoras, se incrementa la excreción y se induce a proteínas específicas para almacenar el exceso (**Underwood, 1987**). Por ello es importante estudiar la biodegradación de las películas con aditivo pro-oxidante (estearato de manganeso y estearato de cobalto) y el efecto que tienen los metales proporcionados por las películas en la composta, a través de la especiación química, con el fin de establecer las posibles rutas de biodisponibilidad que tienen estos metales.

2.5.2 Cobalto

El ser humano se expone al Co a través del aire que respira, del agua que consume, de la comida que ingiere o del contacto con el suelo. En el desarrollo de algunas actividades mineras, y en la combustión del carbón, se liberan pequeñas cantidades de cobalto que se transfieren a la atmósfera y se deposita en suelos y cuerpos de agua de donde las plantas y animales lo consumen y bio-acumulan. El ser humano consume como alimento estas plantas y animales y por consecuencia también consume el cobalto bio-acumulado en ellos (**Bowen, 2007**).

El Co es un oligoelemento indispensable en el ser humano ya que estimula la producción de glóbulos rojos y es componente de la vitamina B₁₂. La cantidad máxima de vitamina B₁₂ que absorbe el cuerpo del ser humano, es del 70% de lo ingerido. Una vez que la vitamina B₁₂ es absorbida, se transforma en una coenzima que se une con proteínas que se acumula en el hígado y en los riñones. Las plantas absorben la vitamina B₁₂ del suelo durante la etapa de crecimiento, las plantas no tienen capacidad para sintetizar esta vitamina, por lo que, cuando el ser humano consume dicha planta, el cobalto se incorpora al organismo en forma de vitamina B₁₂.

Entre las aplicaciones que como tratamiento médico puede tener el cobalto se encuentran la regulación de problemas digestivos, y de la hipertensión funcional espasmódica, además de cefaleas tipo migraña, acúfenos, vértigos, trastornos funcionales digestivos, aerofagia, espasmos digestivos y vasculares.

Quienes trabajan con cobalto y presentan altas concentraciones de este metal en el cuerpo, pueden ser afectados en su sistema respiratorio lo que ocasiona problemas en los pulmones, como asma y neumonía. Por otro lado, las plantas que crecen en suelos contaminados por cobalto acumulan el metal en las partes comestibles lo que puede provocar, en quienes las consumen, vómitos, náuseas, problemas de visión, de corazón, y daño a la tiroides.

El exceso de Co en los vegetales disminuye su potencial hídrico y su tasa de transpiración (**Kukier, et al., 2004; Li, et al., 2004; Bakkaus, et al., 2005**), además de que limita la concentración de Hierro, clorofila, proteína y actividad catalítica, por ejemplo, en las hojas de la coliflor (Li et al 2004). También provoca translocación de nutrientes (P, S, Mn, Zn y Cu) en toda la planta (**Chatterjee, et al., 2000**).

El Co es tóxico en plantas, como el tomate, en concentraciones de 0.1 mgL^{-1} , aunque se inactiva en suelos alcalinos y neutros. Por disposición de organismos como la Organización para la Agricultura y Alimentos de las Naciones Unidas, por sus siglas en inglés (FAO), y el Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria (CEPIS), en países como Canadá, Ecuador y Honduras, la dosis de cobalto y manganeso permitidas por normatividad, en aguas residuales, es de 0.05 mgL^{-1} y 0.2 mgL^{-1} , respectivamente.

2.5.3 Manganeso

El Mn se utiliza como catalizador en el cuerpo, para disminuir las migrañas, cefaleas, y en alergias (eccemas alérgicos, migrañas alérgicas, asma, alergias alimentarias, fiebre del heno). El cuerpo humano tiene capacidad de absorber solamente el 6% del Mn total consumido. El 94% de Mn que no se absorbe por el cuerpo, se desecha a través de pérdidas fecales (99%) y por la piel y orina (1%). En el cuerpo humano, los niveles normales de Mn son aproximadamente de $4\text{--}15 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ en la sangre, $1\text{--}8 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ en la orina y $0.4\text{--}0.85 \text{ }\mu\text{gL}^{-1}$ en el suero [la parte líquida de la sangre] (**Ministry, 2004**).

2.5.4 Especiación química de Tessier

La cuantificación y los límites máximos permisibles de metales pesados se reportan en cantidades totales; sin embargo, este valor no indica los compuestos que se formaron con los metales y por consecuencia qué efectos tienen en el ambiente. Para saber el tipo de compuestos formados se necesita realizar la especiación de los metales en cuestión. Existe la especiación química y por cálculo. La primera, consiste en determinar en un medio las diferentes formas en las que existe un elemento, ya sea en forma libre (neutra o ionizada) o en complejos en los cuales se forman diferentes ligandos. Dependiendo del tipo de compuesto que forme el metal pesado es el comportamiento que tendrá en el medio (agua, suelo, aire) (**Lyman, 1995**). La segunda, está basada en los equilibrios químicos en disolución (**Fernández, 1999**).

La especiación de los metales ayuda a identificar el comportamiento de un elemento, la mayor reactividad de una especie, y por lo tanto, el comportamiento del metal en el ambiente, como sucede con la biodisponibilidad, toxicidad, distribución (**Bernhard, et al., 1986**) y lixiviación (**Sawhney, et al., 1996**)

Mediante la especiación de Tessier, se puede conocer la forma en la que se encuentra el metal: quelatación (materia orgánica), precipitación (contenido de agua), adsorción (contenido de sales, arcillas oxi-hidróxidos de Fe, Al y Mn), solución (solubles). Dicha forma en la que se encuentre el metal depende de las condiciones del ambiente en el que se encuentre, como el pH, el potencial eléctrico, la actividad microbiana y la temperatura.

Pere-Cid, et al., 1999, hicieron una caracterización de especiación de metales pesados a través de la técnica propuesta por (Tessier, et al, 1979) a ocho compostas elaboradas a partir de estiércol de cerdo. En la fracción intercambiable se obtuvo el 13% de Mn, 2% de Zn y <4% de Cu; en la fracción orgánica se encontró Cu en un rango de 47-55% y en la de óxidos de Fe y Mn se encontró entre el 30-40% de todos los metales. Seis de las ocho compostas tuvieron 37-59% de Mn en la fracción asociada a óxidos de Fe y Mn, y dos de las ocho compostas tuvieron la mayor concentración de Mn en la fracción carbonatada. En promedio el Mn se cuantificó en un 48% en la fracción de óxidos de Fe y Mn, 29% en la fracción carbonatada, 13% en la fracción orgánica y 6% en la fracción intercambiable.

3. METODOLOGÍA

En la **Figura 3.1** se observa la secuencia de tratamientos y los análisis que se llevaron a cabo en el transcurso de esta investigación. En la primera etapa, las películas de polietileno sin aditivos (P-PEBD) y con aditivos pro-oxidantes de estearato de manganeso (MnST-P-PEBD) y de estearato de cobalto (CoST-P-PEBD), se fabricaron y caracterizaron por medio del porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)] y el índice de carbonilo (IC). Posteriormente, los tres tipos de películas se oxidaron por medio de calor; se caracterizaron mediante el ER (%) y el IC, y se cuantificó el porcentaje de degradación abiótica [DA(%)] y los cambios en la composición química de las mismas. Al término de la primera etapa se consideró la selección de muestras para la determinación de viscosidad y del peso molecular (PM), acción que permitió seleccionar las condiciones de termo oxidación a las que se sometieron las películas para ser evaluadas en el proceso de biodegradación.

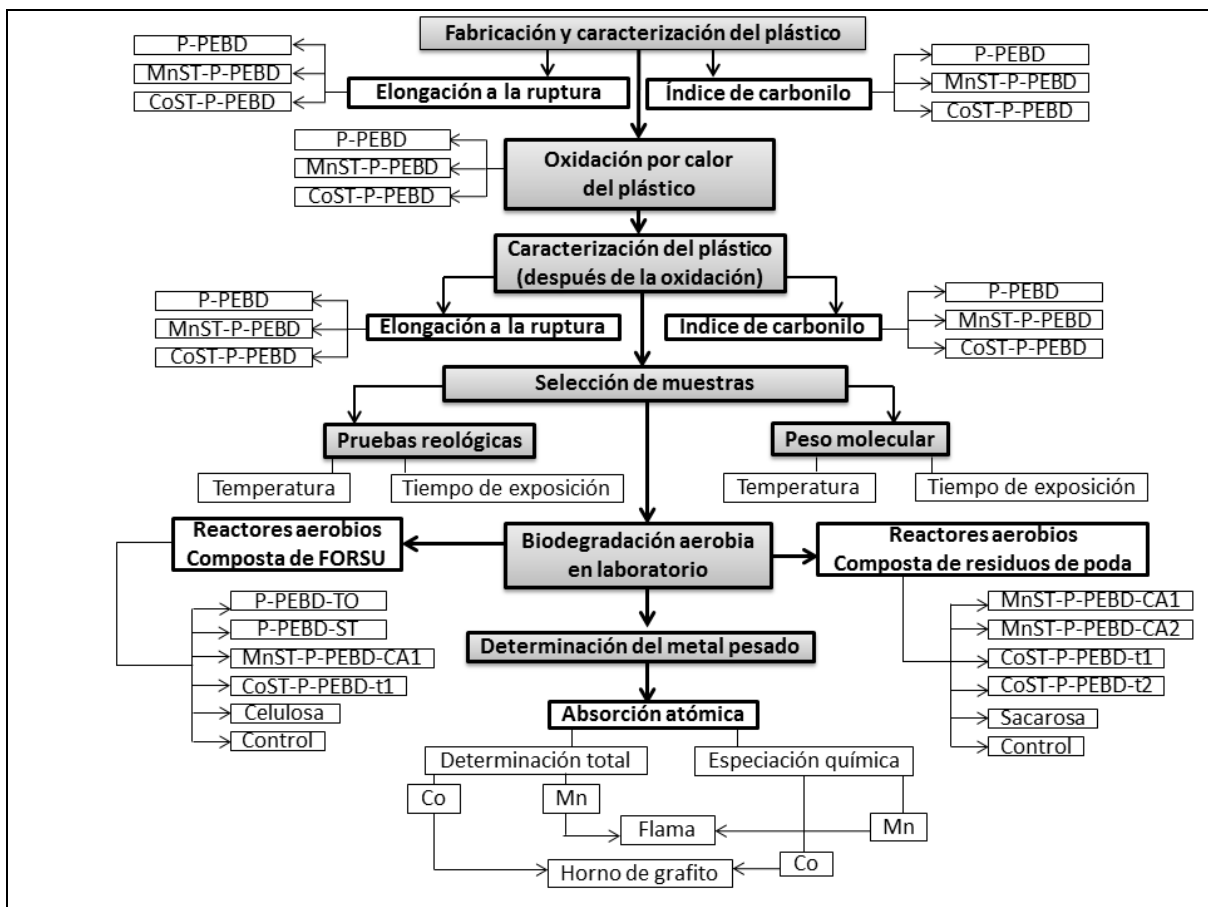


Figura 3.1 Metodología del análisis del proceso de degradación y biodegradación de las películas PEBD. P-PEBD (Película de polietileno de baja densidad sin aditivo), MnST-P-PEBD (película con estearato de manganeso), CoST-P-PEBD (Película con estearato de cobalto), CA1 y CA2 (Concentraciones patentadas de aditivos de estearato de manganeso), t1 y t2 (tiempos de termo-oxidación), TO (película termo-oxidada), ST (película sin tratamiento térmico).

En la segunda etapa se cuantificó la biodegradación aerobia de las P-PEBD, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD, por medio de reactores aerobios que operaron bajo condiciones controladas de compostaje durante 45 y 90 días (ASTM, D 5338-98), con películas previamente termo-oxidadas. Posteriormente se realizó el balance de Mn y de Co con muestreos de composta en los reactores aerobios.

El balance de metales se llevó a cabo mediante la digestión por medio de microondas para los valores totales, y la extracción secuencial química para la determinación de la especiación química. La cuantificación de la concentración de los metales se realizó por absorción atómica, para el Mn se utilizó la técnica de horno por flama, y para el Co, la de horno por grafito. Una vez obtenidos los resultados de la especiación química se evaluaron los efectos ambientales, mediante un balance de metales en un caso de estudio.

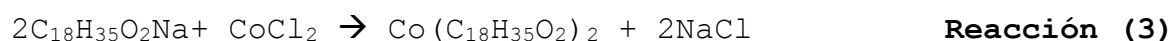
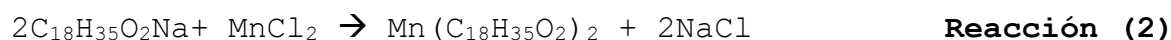
3.1 Fabricación de aditivos pro-oxidantes y películas de polietileno.

En este apartado se describe la elaboración de películas de polietileno de baja densidad (P-PEBD) con diferentes concentraciones de aditivos pro-oxidantes, manteniendo el espesor de 25 micras mediante extrusión, para obtener muestras representativas.

3.1.1 Fabricación de aditivos pro-oxidantes.

Los estearatos de cobalto (CoST) y manganeso (MnST) se prepararon mediante una reacción de doble descomposición (**Reacciones 1, 2 y 3**) utilizándose ácido esteárico, hidróxido de sodio, carbonato de manganeso, cloruro de cobalto y ácido clorhídrico, aplicándose para ello la metodología propuesta por **Grant, 1991**.

En principio se preparó acetato de sodio mediante la mezcla de hidróxido de sodio y ácido esteárico a 74°C. Posteriormente se preparó CoST mezclándose acetato de sodio y cloruro de cobalto. El MnST se preparó mezclando ácido esteárico con cloruro de manganeso, este último se fabricó a partir del ácido clorhídrico y carbonato de manganeso. Una vez obtenidos el CoST y el MnST se procedió a lavar y filtrar con alcohol, para retirar las impurezas de los aditivos fabricados y obtener los compuestos conforme a su fórmula química (**Anexo A**).



3.1.2 Preparación de películas de polietileno.

Para la fabricación de las películas de polietileno (P-PEBD), se preparó una mezcla de pellets de polietileno (PEBD) 20020X de PEMEX con aditivos pro-oxidantes [MnST (concentración definida en la patente en trámite MX/a/2015/003791) y de CoST (0.10 pcr)] con (**Figura 3.2**).

La mezcla de pellets con aditivo se colocó en un extrusor Beutel Spacher, monohusillo con una apertura de 8 milésimas de pulgada, con la finalidad de fabricar las películas. El proceso de fabricación tuvo temperaturas diferentes: alimentación; compresión; zona de mezclado y descompresión (proceso definido en patente en trámite MX/a/2015/003791). Las P-PEBD tuvieron un grosor de 25 μm (**Anexo B**).

3.2 Caracterización de las películas con y sin aditivo pro-oxidante, antes y después de la termo-oxidación.

En este apartado se describen los pasos para evaluar el efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la degradación de las P-PEBD sometidas a procesos de termo-oxidación, mediante la medición del IC, ER(%), viscosidad y peso molecular. Con la finalidad de evaluar el efecto del aditivo en la termo-oxidación, se caracterizaron las películas antes y después del tratamiento térmico por medio del análisis del IC y del ER(%) (**Anexo C**).

3.2.1 Oxidación por calor

La oxidación por calor se realizó con dos finalidades: Evaluar la degradación abiótica y crear condiciones de susceptibilidad de biodegradación en las películas. La primera fue para realizar un estudio a profundidad sobre el efecto del aditivo (MnST), en la degradación abiótica de las películas de polietileno, para ello las P-PEBD y MnST-P-PEBD-CA1, se sometieron como se especifica en la **Tabla 3.1**, a temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C respectivamente, en un horno convencional marca FELISA, durante seis períodos diferentes en los cuales los tiempos fueron distintos para cada temperatura, de acuerdo a las especificaciones de la ASTM D 5510-94 (2001).

La segunda, fue para degradar las películas hasta obtener valores de peso molecular menores de 6,000 g mol^{-1} . Por lo tanto, al considerar que el CoST tiene mayor efecto termodegradante que el MnST, se utilizó el mismo tratamiento térmico para las MnST-P-PEBD y las CoST-P-PEBD que se colocaron en los reactores aerobios. Posteriormente, los valores de peso molecular fueron corroborados experimentalmente.

Tabla 3.1. Relación de temperaturas y tiempos de exposición a las que se sometieron las películas (P-PEBD y MnST-P-PEBD-CA1) para su termo-oxidación.

Temperatura		Tiempo de exposición (horas)				
°C	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄	t ₅	t ₆
70	2	4	8	16	24	32
60	8	16	32	64	96	128
50	24	48	96	192	288	384
40	72	144	288	576	864	1152

3.2.2 Técnicas analíticas usadas para la caracterización de películas

3.2.2.1 Determinación del porcentaje de elongación a la ruptura (ER (%))

Esta determinación es una prueba destructiva que se realizó con dos máquinas de ensayo universales, una modelo Sintech 1/S, EUA, MTS, y otra Lloyd LFPlus 1 kN (225 lbf), las cuales tienen integrada una mordaza fija y una móvil que permiten sujetar cada muestra por el extremo de menor dimensión. Las muestras con una longitud inicial de 5 cm cada una, fueron extendidas de manera uniaxial a una velocidad constante de 100 mm/min, con una celda de carga de 1kN. Una vez obtenidas las mediciones de extensión de las películas, se determinó el ER (%) mediante la ecuación (**Ec. 3.1**) [ASTM D 3826-02].

$$ER(\%) = \frac{L_F - L_I}{L_I} \times 100 \quad \text{Ec.(3.1)}$$

Donde:

$ER(\%)$ = Porcentaje de elongación a la ruptura.

L_F = Longitud final

L_I = Longitud inicial

3.2.2.2 Determinación del Índice de carbonilo (IC)

Para determinar las características de la estructura molecular de las poliolefinas y poliolefinas copolímeras de las muestras sometidas al proceso de oxidación térmica, se emplearon dos Espectrofotómetros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR), marcas Perkin Elmer y Thermo Scientific. Para determinar el IC de acuerdo con los lineamientos de la ASTM D 5576-00(2006), las muestras se colocaron en un portamuestras con área rectangular abierta de 1 por 1.5 cm, por dónde pasó el láser que las analizó.

Como producto de dicho análisis se obtuvo un espectro en el que se observan las bandas pertenecientes a grupos CH (banda de referencia 720 cm^{-1}), ácidos carboxílicos (1700 cm^{-1}), cetonas (1714 cm^{-1}) y aldehídos (1733 cm^{-1}). Los grupos carbonilo se cuantificaron en el rango entre 1700 y 1750 cm^{-1} (**Anexo C**). Posteriormente para determinar el IC en cada una de las muestras, se estimó el área bajo la curva de la absorbancia correspondiente a cada banda de interés (grupos CH y carbonilos), el IC se obtuvo mediante el cociente de las áreas bajo la curva de las absorbancias de las bandas 1720 y 720 cm^{-1} (**Ec. 3.2**).

$$IC = \frac{A_{1720 \text{ cm}^{-1}}}{A_{720 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{Ec.(3.2)}$$

Donde;

$A_{1720 \text{ cm}^{-1}}$ = absorbancia bajo la curva de la banda 1720 cm^{-1}

$A_{720 \text{ cm}^{-1}}$ = absorbancia bajo la curva de la banda 720 cm^{-1}

3.2.2.3 Determinación de la viscosidad.

La viscosidad de corte cero, se midió en un reómetro marca AR-2000-TA Instruments, conformado por un cono, un plato y un horno con control de temperatura. Las películas se fundieron a la temperatura de fabricación de las mismas y posteriormente se evaluó la velocidad de corte, en un rango de baja velocidad, de corte y oscilatorios.

3.2.2.4 Determinación del peso molecular de las películas de polietileno, celulosa y azúcar

Obtenidos los datos de $ER(\%)$, IC, y la viscosidad, se graficaron los valores para seleccionar seis combinaciones de temperatura y tiempo de exposición; posteriormente las películas se trataron térmicamente, con las seis combinaciones obtenidas, para determinar su peso molecular mediante la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) a altas temperaturas.

El peso molecular de las P-PEBD con y sin aditivo, se determinó con un equipo de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), marca Agilent PL-GPC 220. Como solvente se utilizó 1,2,4 triclorobenceno, en el cual se mezclaron lentamente tres miligramos de muestra, durante dos horas, a 160°C (CIQA, 2013)3.

El peso molecular de la celulosa se estimó a partir del promedio de tres tipos: celulosa de álamo (*populus tremuloides*), celulosa de abeto (*Picea engelmannii*) y celulosa de pino (*Pinus banksiana*) y la fórmula química del monómero $(C_6H_{10}O_5)_n$ reportada con un peso molecular de 162gmol^{-1} (Nuñez; 2014). El peso molecular del azúcar se determinó con la fórmula química de la sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$, la cual dio una suma de 342 gmol^{-1} . Estos pesos moleculares se utilizaron para la estimación del porcentaje de carbono teórico con la fórmula química.

3.3 Evaluación del efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la degradación del polietileno sometido a procesos de termo-oxidación.

En este punto se describe la metodología seguida para evaluar el efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la degradación del polietileno sometido a procesos de termo-oxidación, mediante la medición del IC, ER(%), viscosidad y peso molecular. En la termo-degradación de las P-PEBD y las MnST-P-PEBD, se realizaron dos tipos de análisis.

En el primero, se propuso por primera vez la determinación del Factor Energético (FE) (Ver punto 3.3.1) para homogeneizar las unidades de temperatura y tiempo de exposición de la etapa termofílica del proceso de compostaje, y así comparar la cantidad de energía proporcionada a las películas de polietileno durante la termo-oxidación de las cuatro temperaturas y los seis tiempos de exposición utilizados para termo-oxidar el material. También se realizó por primera vez, una correlación entre el FE y los cuatro parámetros (ER(%), IC, Viscosidad y PM) medidos después de la termo-oxidación de las MnST-P-PEBD.

En el segundo se evaluó la degradación de las P-PEBD y las MnST-P-PEBD considerando los tratamientos en forma separada (simulando la etapa termofílica del proceso de compostaje) y se estimó el porcentaje de degradación abiótica [DA(%)] en todos los casos, así como la susceptibilidad de biodegradación del material.

3.3.1 Determinación del Factor Energético (FE).

En esta investigación se propuso por primera vez la determinación del denominado Factor Energético (FE), el cual es el resultado del producto entre la temperatura (T), en °K; el tiempo de exposición (t), en s, y una constante (R) con un valor de $8.3143\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ (Ec. 3.3). Debido a que se trabajó con las temperaturas y los tiempos de exposición factibles en la etapa termofílica del proceso del compostaje, la determinación del FE fue necesario para homogeneizar las unidades (°C y horas) y poder comparar la cantidad de energía a la que se expusieron las películas (Tabla 3.2).

$$FE = (T)(t)(R) \quad \text{Ec.(3.3)}$$

Tabla 3.2. Determinación del Factor-Energético (FE) a las que se sometieron las MnST-P-PEBD y las P-PEBD.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Factor energético (Jsmol ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Factor energético (Jsmol ⁻¹)
70	2	2.05E+07	60	64	6.38E+08
70	4	4.11E+07	50	96	9.29E+08
60	8	7.98E+07	60	96	9.57E+08
70	8	8.22E+07	40	144	1.35E+09
60	16	1.60E+08	60	128	1.28E+09
70	16	1.64E+08	50	192	1.86E+09
50	24	2.32E+08	40	288	2.70E+09
70	24	2.46E+08	50	288	2.79E+09
60	32	3.19E+08	50	384	3.71E+09
70	32	3.29E+08	40	672	6.30E+09
50	48	4.64E+08	40	864	8.10E+09
40	72	6.75E+08	40	1152	1.08E+10

3.3.2 Relación entre viscosidad, porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)], Índice de carbonilo (IC), peso molecular (PM) y factor energético (FE).

Al someter las MnST-P-PEBD y la P-PEBD a diferentes temperaturas con distintos tiempos de tratamiento, fue necesario determinar un Factor Energético con el que se relacionó la energía utilizada para termo-degradar el material (**Tabla 3.3**) y los diferentes parámetros medidos (IC, ER(%), peso molecular y viscosidad). Después de termo-oxidar y caracterizar las películas, se elaboraron siete gráficas relacionando los parámetros medidos. Estas gráficas se clasificaron en primarias e inducidas de las primarias.

Las gráficas primarias se elaboraron a partir de datos experimentales. En las primeras tres gráficas primarias se relacionó el FE con el IC, el ER(%) y la viscosidad. En la cuarta gráfica primaria se relacionó la viscosidad con el peso molecular a partir de la ecuación modificada de Mark-Houwink (**Ec. 2.3**). Los datos experimentales que no siguieron la tendencia no se consideraron para establecer la relación del ER(%) contra FE y del IC contra FE.

Para la elaboración de la cuarta gráfica, en la que se establece la relación entre el PM y la viscosidad, se seleccionaron 10 factores energéticos que abarcan el ámbito de 2.05E+07--3.71E+09 Jsmol⁻¹, con la finalidad de tratar las películas y caracterizarlas nuevamente mediante IC y ER (%) y por primera vez mediante viscosidad y PM. Este rango fue el resultado de las pruebas experimentales realizadas en este trabajo, en donde se correlacionó el IC y el ER (%) con el FE, presentadas en el punto 4.1.2.1. Así los 10 valores de FE son aquellos que presentaron mayor linealidad en las relaciones de IC y ER(%) contra el FE, que además abarcaron el mayor rango posible de datos.

Las gráficas inducidas de las primarias, se obtuvieron relacionando tanto datos experimentales como calculados. Por ejemplo: Viscosidad contra PM, ER(%) contra PM e IC contra PM. Para relacionar la viscosidad con el PM se utilizaron los valores obtenidos de estos parámetros después de termo-oxidar las MnST-P-PEBD, más otros seis datos experimentales reportados por **Michael;1994**. La relación entre viscosidad y PM se llevó a cabo mediante la **Ec. 2.3** (Mark-Houwink) explicada ampliamente en el capítulo dos, por lo que fue necesario conocer el peso molecular crítico (PMc) del PEBD, su constante k y el valor de α . Los datos de viscosidad y valores de k se determinaron a partir de datos experimentales de PM.

$$\eta_o = 0.51\kappa M_w^\alpha \left(\frac{M_z}{M_w}\right)^{0.8} \quad \text{Ec.(2.8)}$$

Donde:

η_o : es la viscosidad de corte cero

k : es la constante de acoplamiento, la cual depende de la temperatura y se define como el número de cadenas requeridas para formar la cadena final (**Bastioli, 2005**)

α : es el exponente de la ley de potencia, que da una medida de las interacciones entre el polímero y el disolvente;

M_w : peso molecular promedio

M_z : es la media z del peso molecular, equivalente a la media cúbica de los pesos moleculares de un polímero polidisperso

Una vez relacionados los valores del PM con el FE, se obtuvieron los datos del ER (%) y del IC. Los datos estimados permitieron la elaboración de las gráficas del PM con el ER(%) y el IC. El porcentaje de degradación abiótica [DA (%)] se determinó como se indica en el punto 3.3.3 y se colocó en la gráfica que relaciona el IC contra el PM.

3.3.3 Evaluación de la termo-degradación de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidante, simulando las condiciones de la etapa termofílica del proceso de compostaje.

La termo-degradación de las MnST-P-PEBD y P-PEBD se evaluó en cada tratamiento valorándose, a temperatura constante, los cambios en los parámetros medidos en el tiempo (ER(%), IC, viscosidad, peso molecular y DA(%)), para conocer el daño mínimo sufrido en las películas al someterse a la etapa termofílica durante el proceso del compostaje.

3.3.4 Evaluación de la susceptibilidad de biodegradación mediante la termo-degradación de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes a temperatura variable.

El DA(%) de las MnST-P-PEBD se calculó teóricamente, tomando en cuenta los perfiles de temperaturas reportados en nueve casos de estudio de diferentes procesos de compostaje. El DA(%) se determinó mediante los pasos siguientes:

- Se estableció el tiempo que duró cada temperatura (40°C, 50°C, 60°C y 70°C), en cada uno de los nueve casos de estudio.
- Se calculó el IC que se obtendrá si las MnST-P-PEBD se someten a las condiciones de temperatura y tiempo de exposición indicadas en el a). Estos cálculos se realizaron de manera independiente para cada temperatura con las ecuaciones establecidas en la **patente en trámite MX/a/2015/003791**.
- Posteriormente se sumaron los IC generados en cada temperatura para estimar el porcentaje de degradación abiótica [DA(%)], explicado en el siguiente apartado.

3.3.5 Determinación del porcentaje de degradación abiótica [DA(%)]

Como se explicó en el punto 2.3.3, el mecanismo general de la degradación abiótica (termo y foto-degradación) del PEBD con aditivos pro-oxidantes, se llevó a cabo en tres etapas: iniciación, propagación y término. En la primera y segunda, los peróxidos e hidroperóxidos reaccionaron formando compuestos estables como: alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos (Feldman et al 2002; Albertsson et al, 1997), los tres últimos están conformados por grupos carbonilos (**Figura 2.6 y 2.7**), que se cuantificaron mediante el IC (punto 3.2.2.2).

En este trabajo se propone por primera vez un cálculo del porcentaje de degradación abiótica [DA(%)], con los resultados previamente obtenidos de las relaciones entre el IC y el PM. Para la determinación del DA(%), es importante considerar que el peso molecular es inversamente proporcional al IC y al DA(%). La concentración de grupos carbonilos es proporcional al IC y el DA(%) es igual a la relación de la concentración de carbonos en el grupo carbonilo, respecto a la concentración total de carbonos en la muestra con cero DA(%) (**Ec. 3.4**).

$$DA(\%) = 100 \frac{IC_{C=O}}{IC_{C=O} + I_{C-H}} = 100 \frac{IC_{C=O}}{IC_{\max}} \quad \text{Ec.(3.4)}$$

Lo anterior permitió asumir que el DA (%) es igual a la relación que existe entre el IC de la muestra termo-oxidada ($IC_{C=O}$) y el IC de la muestra 100% degradada (IC_{\max}). El IC_{\max} se obtuvo de la gráfica que relaciona el IC con el PM, mediante la extrapolación de un PM igual a 0 gmol^{-1} , en donde el valor correspondiente al IC fue de 9.14. En los límites del DA(%) se consideró que, cuando $DA(\%)=0$, el $IC_{C=O}=0$ y el peso molecular= $118,000 \text{ gmol}^{-1}$, la concentración de CH tiende al 100%; mientras que cuando el $DA(\%)=100\%$, el $IC_{C=O}=IC_{\max}=9.14$ y el peso molecular= 0 gmol^{-1} , la concentración de C-H tiende a cero.

3.4 Evaluación de la susceptibilidad de biodegradación de las películas

Para obtener las condiciones de temperatura y tiempo de exposición óptimas para que las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD sean susceptibles a la biodegradación, se tomaron en cuenta los requerimientos de peso molecular menor de $6,000 \text{ g mol}^{-1}$, $\text{ER}(\%) = < 5\%$, e $\text{IC} > 0.1$. Por lo tanto se seleccionaron los factores energéticos que degradaron el material lo suficiente para cumplir con dichos parámetros.

3.5 Cuantificación de la biodegradación de las películas oxidadas por calor, que cumplen con las características de biodegradación aerobia en condiciones de composta controlada a nivel laboratorio.

3.5.1 Características del experimento de biodegradación

Para el desarrollo del experimento de biodegradación aerobia bajo condiciones controladas de compostaje, se utilizaron en el laboratorio reactores (frascos de vidrio de 1.8 litros) a los que se les agregó composta y material de análisis (P-PEBD, MnST-P-PEBD, CoST-P-PEBD, celulosa y sacarosa). Los reactores se colocaron en baño de agua dentro de un recipiente de 2 m^2 de área superficial, por 50 cm de altura el cual fue construido, habilitado y acondicionado para mantener el agua a una temperatura de $58^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Los frascos contaron con un sistema de aireación de 0.75 L s^{-1} libre de CO_2 , que fue alimentado por una bomba de pecera marca ELITE 802. El aire y el CO_2 producido por la composta se condujeron a través de mangueras lo que permitió el paso del aire primero por una trampa de sílica gel para quitar la humedad del aire y, posteriormente, por tres trampas de NaOH 0.1N para atrapar el CO_2 . Las trampas se conformaron con frascos de plástico rellenos de popotes de polipropileno con 700 ml de solución, que se utilizaron como empaques para aumentar el tiempo de contacto (**Figura 3.2**) e incrementar la eficiencia de captura de CO_2 , basado en un experimento pre-eliminar que se detalla en el **Anexo D**.

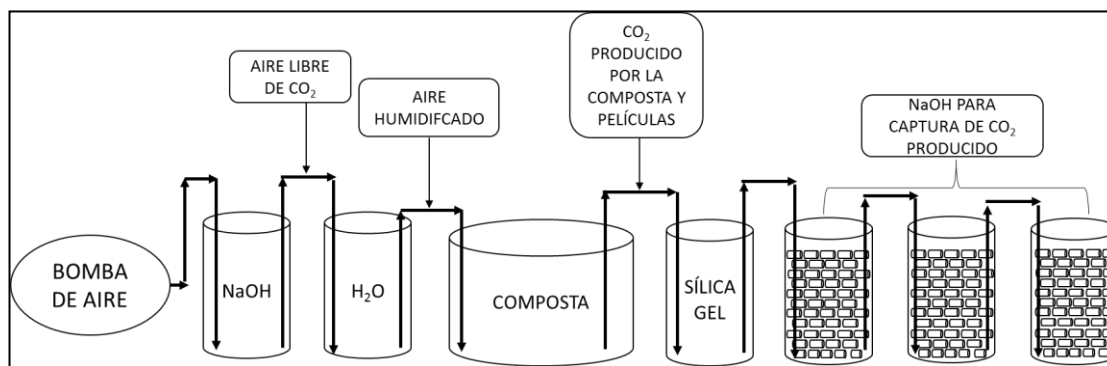


Figura 3.2. Sistema de reactores aerobios de compostaje controlado. →Flujo de aire.

Para colocar la composta en los reactores se llevaron a cabo una serie de cuarteos y mezclas para homogenizar la muestra como se presenta en la **Figura 3.17**. El análisis de biodegradación se hizo dos veces en condiciones diferentes. El primer experimento se realizó durante 90 días con composta madura elaborada de la FORSU de la planta de Bordo Poniente. El segundo experimento se realizó durante 45 días con composta madura elaborada con residuos de poda de la Planta de composta de la UNAM.

Reactores con composta de FORSU

En el primer experimento, se cuantificó la biodegradación de P-PEBD (termo-oxidadas y sin termo-oxidar), MnST-P-PEBD (CA1) y CoST-P-PEBD (0.1pcr) termo-oxidadas, y papel bond como celulosa (control positivo); se utilizó como inóculo composta madura elaborada con FORSU de la planta de Bordo Poniente; la experimentación duró 90 días y se desarrolló entre septiembre y diciembre de 2013. Las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico de 50°C durante 12 días (**Tabla 3.3**). Se utilizaron en total 18 reactores, cinco materiales diferentes con tres réplicas y tres reactores control (con solo composta). A los reactores se les colocó 300g de Masa Seca Inicial (g MSI) de composta y 4g del material de análisis (recortados en cuadros de 2 cm por 2 cm).

Reactores con composta de poda.

En el segundo experimento, se tomó como inóculo composta madura de la planta de la UNAM, elaborada con residuos de poda; se analizaron cuatro tipos de películas con aditivo pro-oxidantes [MnST-P-PEBD (CA1 y CA2) y CoST-P-PEBD (0.1pcr con dos tratamientos térmicos)] y sacarosa como control positivo; el experimento duró 54 días, entre los meses de abril y mayo de 2014. Para las películas MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD se aumentó el tratamiento térmico a 50°C, durante 16 y 21 días, a fin de obtener un peso molecular menor al utilizado en los reactores de composta elaborada con RSU (**Tabla 3.4**). Se utilizaron en total 12 reactores, cinco materiales diferentes con dos réplicas y dos reactores control (con sólo composta). A los reactores se les colocó 200g de Masa Seca Inicial (g MSI) de composta y 6g del material de análisis (recortados en cuadros de 2 cm por 2 cm). El cambio de la masa seca, tanto de la composta madura como del material de análisis, se debió para aumentar la diferencia de moles entre los reactores control y los reactores con material de análisis.

Tabla 3.3. Condiciones iniciales de los reactores con composta de FORSU

Tipo de material	Composta gMSI ^a	Material g MSI ^a	MSI ^a total	Tratamiento térmico	Concentración del aditivo
CoST-P-PEBD-t1	300g	4g	304 g	50°C, 12 días	0.1pcr
MnST-P-PEBD-CA1	300g	4g	304 g	50°C, 12 días	CA1*
P-PEBD-TO	300g	4g	304 g	50°C, 12 días	No
P-PEBD-ST	300g	4g	304 g	No	No
Celulosa	300g	4g	304g	No	No
Composta	304g	No	304 g	No	No

*CA1. Es la concentración del aditivo de estearato de manganeso que está patentada.

^aMSI. Masa seca inicial en gramos.

P-PEBD-TO: Película de polietileno sin aditivo termo-oxidada.

P-PEBD-ST: Película de polietileno sin aditivo sin termo-oxidar.

Tabla 3.4. Condiciones iniciales de los reactores con composta de residuos de poda

Tipo de material	Composta g MSI ^a	Material g MSI ^a	MSI ^a total	Tratamiento térmico	Concentración del aditivo
CoST-P-PEBD	200g	6g	206 g	50°C , 16 días	0.1 pcr
CoST-P-PEBD	200g	6g	206 g	50°C, 21 días	0.1 pcr
MnST-P-PEBD	200g	6g	206 g	50°C, 16 días	CA1*
MnST-P-PEBD	200g	6g	206 g	50°C, 16 días	CA2*
Sacarosa	200g	6g	206 g	No	No
Composta	206g	No	206 g	No	No

*CA1<CA2. Concentraciones de MnST patentadas.

^aMSI. Masa seca inicial en gramos.

3.5.2 Parámetros de control y monitoreo de reactores.

En este apartado, se presentarán los parámetros de control establecidos para el monitoreo de los reactores y la relación entre la masa de la composta y las películas, antes y después del proceso de biodegradación.

3.5.2.1 Caracterización de composta

Se colocó una serie de reactores para la caracterización de los mismos, los cuales se trataron igual que los demás reactores, pero no fueron tomados en cuenta para la producción de CO₂. La composta se caracterizó en diferentes fases de la experimentación. En primer lugar se caracterizó la muestra recolectada, con la finalidad de obtener los datos iniciales y cumplir con los parámetros establecidos por la ASTM D 5338-98. En segundo, se caracterizaron los reactores en el tiempo cero, mezclándose para ello la composta con el material de análisis; y por último, la composta de los reactores se caracterizó durante y al final del experimento de biodegradación.

Los análisis efectuados para la caracterización de la composta fueron:

- Materia orgánica (NMX-AA-021-1985)
- Cenizas (NMX-AA-018-1984)
- Humedad (NMX-AA-016-1984)
- Porosidad (NOMM-021-SEMARNAT-2000)
- pH (NMX-AA-25-1984)
- Nitrógeno Kjeldahl (NMX-AA-024-1984 modificada) (Sánchez, 2014).

Estas mediciones se realizaron cada 30 días en los reactores con composta FORSU y cada 15 días en los reactores con composta de poda. La humedad se midió todos los días, a fin de agregar el agua faltante para mantenerla en 50% de humedad promedio.

Para estimar el carbono en la composta fue necesario suponer dos valores del porcentaje de carbono (tiempo cero y tiempo final de la experimentación). En el tiempo cero, se consideró el establecido en la NMX-AA-067-1985, que propone que la materia orgánica está conformada por un 58% de carbono, según la constante de Jackson (M.L., 1970).

Al final de la experimentación, se consideró que la materia orgánica tenía un 34% de carbono, partiendo de los estudios de **(Bernal, et al., 1998)**, quienes reportaron que el 34% de la materia orgánica está conformada por carbono, porcentaje que obtuvieron promediando siete compostas elaboradas con diferentes materias primas (lodos residuales de plantas de tratamiento de aguas residuales, residuos de algodón, gallinaza, desperdicios de algodón, paja de maíz, purines, dulce bagazo de sorgo).

El carbono de la celulosa se estimó, mediante las siguientes suposiciones: 1) El papel bond contiene 40% de celulosa (BIOPAP, 2013), 2) Considerando que la fórmula química de la celulosa es $(C_6H_{10}O_5)_n$, se calcula que el 44.44% es carbono, 3) Con la cantidad de masa de papel bond que se introdujo a los reactores y las consideraciones 1) y 2), se hace la estimación del carbono.

La fórmula química de la sacarosa es $C_{12}H_{22}O_{11}$, su peso molecular es 342 gmol^{-1} y contiene un 42.11% de carbono.

3.5.2.2 Balance de masa

Para realizar el balance de masa en los reactores, fue necesario determinar la cantidad de carbono inicial (C_i) y final (C_f) en ellos. El C_i se determinó considerando que la materia orgánica de la composta inicial contiene un 58% de carbono **(M.L., 1970)**. El C_f se estimó de dos formas: la primera, es cuantificando la cantidad de carbono que perdieron los reactores mediante la producción de CO_2 y restando esta cantidad al C_i **(Ec. 3.5)**; la segunda, es suponer que la materia orgánica de la composta final tiene un 34% de carbono **(Bernal, et al., 1998) (Figura 3.3)**. Los dos valores de la determinación del C_f deberán ser similares, para sustentar que la experimentación es correcta.

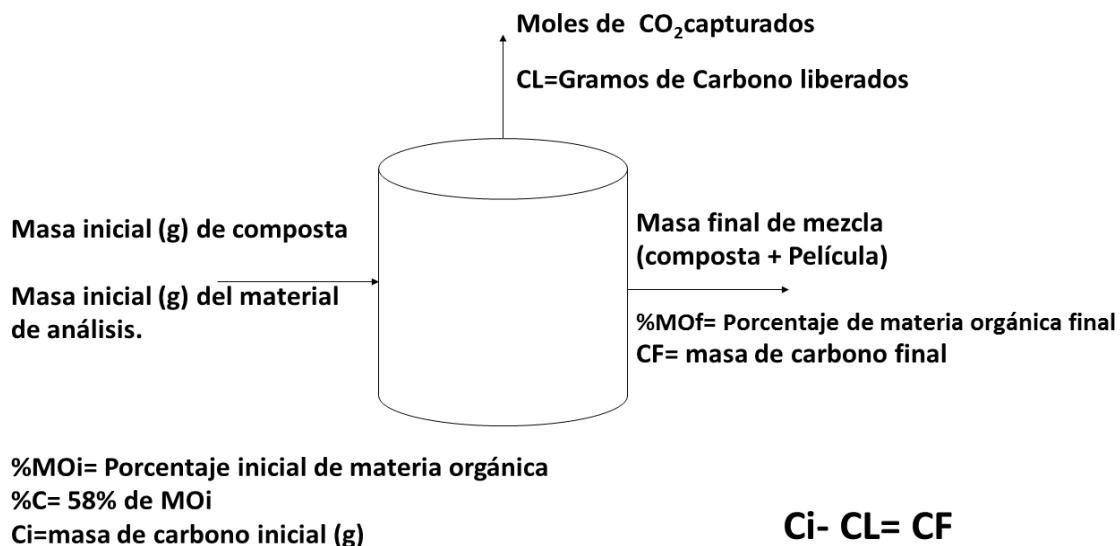


Figura 3.3. Metodología de balance de masa de los reactores aerobios.

$$C_f = C_i - C_L$$

Ec.(3.5)

Donde:

C_f =Carbono final, contenido en la composta al término del experimento (45 y 90 días), mg

C_i =Carbono inicial contenido en la composta en el primer día de la experimentación, mg

C_L =Carbono cuantificado a través de la producción de CO₂, mg

3.6 Determinación en reactores aerobios la biodegradabilidad de películas termo-oxidadas, con y sin aditivo, por medio de la cuantificación del CO₂.

La biodegradación de las películas de PEBD con y sin aditivo pro-oxidante y de los controles positivos celulosa y sacarosa, se cuantificó simulando condiciones controladas de compostaje acelerado en el laboratorio para lo que se siguieron las especificaciones de la ASTM D 5338–98 (Reapproved 2003) Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions. Para la estimación del porcentaje de biodegradación [BD (%)] se siguieron cuatro pasos: 1) Cuantificación de los moles diarios de CO₂ producidos por los reactores control (sólo composta) y por los reactores con películas, celulosa y sacarosa; 2) Estimación del carbono total teórico de los materiales de análisis, y de la composta; 3) Cuantificación del CO₂ acumulado producido en todos los reactores, obtención del promedio de las réplicas y sus desviaciones estándar, y 4) Estimación del BD (%) de las películas P-PEBD, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD, y de la celulosa y sacarosa.

3.6.1 Cuantificación CO₂ producidos (moles).

La cuantificación del CO₂ producido, se realizó capturando el CO₂ con NaOH (**Reacción 4**) y titulando dicha solución con ácido clorhídrico (**Reacción 5**), para contabilizar los moles que reaccionaron con el NaOH. Una vez cuantificados los moles de NaOH que reaccionaron con CO₂, se calculan los moles de CO₂ que se capturaron (**Reacción 6**).



Una vez cuantificados los moles producidos en cada reactor, se sustituyeron los datos en la **Ec. 3.6**, para determinar los moles de CO₂ producidos por el material analizado (C_g)_M.

$$(C_g)_M = (C_g)_{RM} - (C_g)_{RB} \quad \text{Ec.(3.6)}$$

Donde:

(C_g)_M= CO₂ producidos solamente por el material analizado (MnST-PEBD, CoST-PEBD, celulosa o sacarosa), moles

$(C_g)_{RM}$ = CO₂ producidos por el reactor que contiene el material analizado más composta, moles

$(C_g)_{RB}$ = CO₂ producidos por el reactor control o blanco (contiene solo composta), moles

3.6.2 Modelos de la producción de CO₂

La producción de CO₂ en los reactores aerobios se analizó mediante los modelos Gompertz (**Ec. 3.7**), logístico (**Ec. 3.8**) y exponencial (**Ec. 3.9**). Dichos modelos se utilizan para evaluar la producción de CO₂ (**Martinez-Valdez, 2015**). La subrutina Solver Excel se utilizó para obtener el valor mínimo de la suma de cuadrados (**Ec. 3.10**).

$$CO_2 = CO_{2max} \exp(-b \exp(-\kappa_{CO_2}t)) \tag{Ec.(3.7)}$$

Donde:

CO_2 = Producción de CO₂ en el tiempo t, mg/g MSI

CO_{2max} = Producción máxima de CO₂, mg/g MSI

b = Constante

κ = Constante de producción de CO₂, d⁻¹

t = tiempo, d

$$CO_2 = \frac{(CO_{2max})}{1 + \left(\frac{CO_{2max} - CO_{2(0)}}{CO_{2(0)}} \right) \exp(-\kappa_{CO_2}t)} \tag{Ec.(3.8)}$$

Donde:

$CO_{2(0)}$ = Producción de CO₂ en el tiempo cero.

$$CO_2 = (CO_{2(0)}) (e^{\kappa_{CO_2}t}) \tag{Ec.(3.9)}$$

La suma de cuadrados en este trabajo se definió a través de la siguiente ecuación.

$$SC = \sum (Dato_{obs} - Dato_{calc})^2 \tag{Ec.(3.10)}$$

Donde:

SC = Suma de cuadrados

$Dato_{obs}$ = Dato observado

$Dato_{calc}$ = Dato calculado

3.6.3. Carbono total teórico de las películas de polietileno, de la celulosa y de la sacarosa

El carbono total teórico contenido en las muestras de análisis, se estimó considerando su fórmula química, la cantidad en gramos colocada en los reactores y el peso molecular de las películas después de la termo-oxidación. Para el monitoreo de la prueba y comprobación de que la biota existente en la composta resultaba suficiente para la biodegradación del material, se evaluaron dos muestras que son fácilmente biodegradables, celulosa y sacarosa, que se tomaron como controles positivos **Ec.(3.11)**.

$$ThC_{CO_2M} = (M_M)(\%C_M) \quad \text{Ec.(3.11)}$$

ThC_{CO_2M} = Moles de CO₂ teórico que se puede producir por el material analizado (películas, con y sin aditivos, celulosa y sacarosa), g

M_M = Masa del material de análisis agregada al reactor, (películas, con y sin aditivos, celulosa y sacarosa), g

$\%C_M$ = Porcentaje de carbono contenido en el material de análisis calculado mediante la estequiometría

3.6.4 Estimación del porcentaje de biodegradación [BD(%)]

La biodegradación o mineralización de diferentes materiales biodegradables se ha calculado en procesos aerobios mediante la cuantificación de los moles de CO₂, que producen los microorganismos a través de procesos metabólicos, tomando como fuente de carbono los materiales a analizar (Guo et al., 2012).

La biodegradación de diferentes materiales se ha estimado mediante metodologías internacionales como la ASTM D 5338 (para las poliolefinas), en las cuales se utilizan reactores control con composta y reactores con el material a analizar más composta, a los cuales se les mide la producción de CO₂. Posteriormente al CO₂ producido en los reactores que tienen el material a analizar, se les resta el CO₂ producido en los reactores control composta y el resultado se divide entre los gramos de carbono teórico del material a analizar.

En otras investigaciones, en las que se ha cuantificado la biodegradación de otros materiales, se considera el carbono presente en la composta y el carbono presente en el material a analizar. En este trabajo, se analizará la variación en los resultados finales usando las dos metodologías.

3.6.4.1 Estimación de la biodegradación de poliolefinas, según la metodología ASTM D 5338-03

La biodegradación de las películas se determinó comparando el CO₂ producido por las películas y el carbono teórico total (ThC_{CO_2M}) que contiene el material que se colocó en el reactor (**Ec. 3.12**). El ThC_{CO_2M} es la máxima cantidad de carbono que se puede transformar en CO₂, si el material se biodegradara un 100%.

$$BD(\%) = \frac{(C_g)_{RM} - (C_g)_{RB}}{ThC_{CO2M}} \times 100 = \frac{(C_g)_M}{(ThC_{CO2M})} \times 100 \quad \text{Ec.(3.12)}$$

Donde:

$BD(\%)$ = Porcentaje de biodegradación del material a analizar, %

$(C_g)_M$ = Carbono del material de análisis que se convirtió en CO_2 , (películas, con y sin aditivos, celulosa y sacarosa), g

$(C_g)_{RM}$ = Carbono que se convirtió en CO_2 , por el reactor que contiene el material de análisis más composta, g

$(C_g)_{RB}$ = Carbono que se convirtió en CO_2 , por el reactor que contiene el blanco (solo composta), g

ThC_{CO2M} = Carbono teórico calculado del material de análisis, g

Con esta determinación se infiere que todo el CO_2 producido por el material analizado, es el correspondiente a la resta de la cantidad de CO_2 producido en el reactor con material menos la cantidad producida por el reactor control (solo composta). Sin embargo, existen diversos factores como la humedad, la porosidad, la carga microbiana, la relación C/N y el pH, que pueden variar con la presencia de las películas de polietileno con aditivo pro-oxidante, e influir en que el carbono presente en la materia orgánica de la composta se convierta en CO_2 .

3.6.4.2 Estimación de la biodegradación de diferentes materiales biodegradables, considerando lo publicado por Abrusci, et al., 2013.

Se ha reportado que la biodegradación de materiales biodegradables se debe estimar considerando que, el carbono total teórico es la suma del carbono inicial presente tanto en el material a analizar como en la composta. Por lo tanto, la estimación del BD (%) se realiza mediante el cociente de la cantidad de carbono que produjo en CO_2 el reactor con el material entre el carbono total teórico (**Ec. 3.13**).

$$BD(\%) = \frac{(C_g)_{RM}}{ThC_{CO2M} + ThC_{CO2composta}} \times 100 \quad \text{Ec.(3.13)}$$

Donde:

$BD(\%)$ = Porcentaje de biodegradación del material a analizar, %

$(C_g)_{RM}$ = Carbono que se convirtió en CO_2 , por el reactor que contiene el material de análisis más composta; (g).

ThC_{CO2M} = Carbono teórico calculado del material de análisis; (g).

$ThC_{CO2\ composta}$ = Carbono teórico calculado de la composta; (g).

3.7 Obtención del balance de masa del Mn y del Co contenido en los reactores aerobios, mediante especiación química para conocer sus posibles consecuencias ambientales.

3.7.1 Cuantificación de manganeso y cobalto total

Para la determinación de manganeso y cobalto total existente en las muestras de composta y en las películas de polietileno, se hizo una digestión en un horno de microondas marca CEM. La digestión de la composta se realizó mediante el método utilizado por la EPA 3051 y la NOM-147-SEMARNAT/SSA1-2004 y los análisis se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica marca Thermo Scientific, modelo iCE 3000. La cuantificación de los metales totales y especiados en la composta se llevó a cabo mediante aspiración directa por flama para el manganeso y mediante horno de grafito para el cobalto. Se analizó la composta inicial (día 1) y la composta final (día 90), en todos los reactores, para observar si las películas de PEBD con aditivo pro-oxidante, aportaron metal pesado a la composta.

Se cuantificó la cantidad total de Mn y Co contenido en las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD y de los aditivos pro-oxidantes (MnST y CoST). La digestión tanto de las películas como de los aditivos se realizó mediante tres diferentes ciclos en el horno de microondas con HSO_4 , HNO_3 y H_2O_2 .

3.7.2 Extracción secuencial de metales o de Tessier

La muestra de composta se seleccionó mediante el método de cuarteo, cinco gramos de composta de cada reactor se pesaron, secaron, trituraron y tamizaron, de los cuales se seleccionaron tres réplicas de un gramo. En el proceso de la extracción de los metales se llevaron a cabo cinco extracciones de metales en la composta, que fueron secuenciales. Después de realizar la primer extracción, la muestra de composta se centrifugó (3000rpm, durante 20 minutos) y filtró (con papel Whatman 42), para posteriormente realizar la segunda extracción al sólido restante, repitiéndose el proceso después de cada extracción, hasta completar las cinco extracciones (**Anexo E**).

En la **Tabla 3.5** se muestran las condiciones de las cinco extracciones secuenciales para el análisis de especiación química en un gramo en base seca de composta. Las extracciones se realizaron en el orden siguiente: a) intercambiable (soluble), b) acido-soluble (asociada a carbonatos), c) reducible (asociada a óxidos de hierro y manganeso), d) orgánica (asociada a materia orgánica) y e) residual (asociada a redes silicatadas).

Las fracciones solubles y asociadas a carbonatos se mezclaron continuamente una hora a temperatura ambiente. Las fracciones reducibles y orgánicas se realizaron en baño de agua a temperaturas de 96°C y 86°C respectivamente.

Tabla 3. 5. Metodología de la extracción secuencial.

Fracción	Reactivo	pH	Temperatura	Tiempo de agitación
Intercambiable (soluble)	8 ml de MgCl ₂ 1M	7	Ambiente	1 hora, continua
Ácido-soluble (asociada a carbonatos)	8 ml NaAc 1 M	5 ajustado con HAc (25% v/v)	Ambiente	1 hora, continua
Reducible (asociada a óxidos de hierro y manganeso)	20 ml, NH ₂ OH.HCl [0.06 M]	2 ajustado con HAc 25% (v/v)	Baño María a 96°C, tapado.	6 horas, esporádica
	10 ml H ₂ O ₂ 30% (v/v) +	2 ajustado con HNO ₃ 20% v/v	Ambiente	1 hora, continua
	6 ml HNO ₃ 0.02 M +			
	6 ml H ₂ O ₂ 30% (v/v) +		Baño María a 86°C, tapado.	90 minutos, continua
Ligadas a la materia orgánica			Baño María a 86°C. Destapado	Dejar evaporar hasta 1 ml aproximadamente. Intermitente
	Cuarta con 10 ml NH ₄ Ac 3.2 M+	2, ajustado con HNO ₃ 20% v/v	Ambiente	30 minutos, continua
	5 ml de H ₂ O destilada	----		
Residual (asociada a redes silicatadas).	20 ml de HNO ₃ :HCl:H ₂ O 2:5:20 en %v/v	----	Mezclar la solución en baño con hielos	1 hora, continua. Centrifugación en tubos de teflón.

3.7.2.1. Cuantificación de metales pesados

Una vez obtenidas las cantidades de Mn y Co presentes en cada extracto y realizada la conversión de estos valores a mg de metal por kg de composta en base seca (mgkg⁻¹), se determinó el porcentaje de metal contenido en cada fracción, el porcentaje de recuperación de cada metal (en todas las fracciones) y la biodisponibilidad (Φ) de cada metal en la composta de los reactores, a partir de las **ecuaciones 3.14-3.16**. El porcentaje de recuperación (**Ec. (3.14)**) se estimó con la medición de la cantidad total de metal pesado (C_T) obtenida experimentalmente, respecto a la suma de las cinco especies obtenidas (M_T) (**Ec. (3.15)**); la biodisponibilidad (Φ) de cada metal se determinó a través de la (**Ec. (3.16)**).

$$R(\%) = \frac{M_{T,esp}}{C_T} (100)$$

Ec.(3.14)

R(%)= Porcentaje de recuperación, %

M_{T,esp}= Suma de la concentración del metal de las cinco especies, mgkg⁻¹

C_T= Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica, mgkg⁻¹

$$M_{T,esp} = F_{int} + F_{ac-sol} + F_{red} + F_{mo} + F_{res}$$

Ec.(3.15)

F_{int} = Fracción Intercambiable o soluble, mgkg⁻¹

F_{ac-sol} = Fracción Ácido-soluble (asociada a carbonatos), mgkg⁻¹

F_{red} = Fracción Reducible (asociada a óxidos de hierro y manganeso), mgkg⁻¹

F_{mo} = Fracción ligada a la materia orgánica, mgkg⁻¹

F_{res} = Fracción Residual (asociada a redes silicatadas), mgkg⁻¹

$$\Phi = \frac{M_{biod}}{C_T}$$

Ec.(3.16)

(Φ) = Biodisponibilidad del metal

M_{biod} = total de especies biodisponibles ($F_{int} + F_{ac-sol} + F_{red} + F_{mo}$), mgkg⁻¹

C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica, mgkg⁻¹

En este trabajo, también se propone estimar la biodisponibilidad, clasificándola en alta, baja o nula. Para lo cual las fracciones F_{int} y F_{ac-sol} se clasifican como altamente biodisponibles, las fracciones F_{red} y F_{mo} son fracciones bajamente disponibles y la fracción residual se conoce como de nula biodisponibilidad (**Ec. 3.17**).

$$\Phi_{Alta} = \frac{M_{Alta.biod}}{C_T}$$

Ec.(3.17)

Φ_{Alta} = Alta biodisponibilidad

$M_{Alta.biod}$ = Especies altamente biodisponibles

C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica, mgkg⁻¹

3.7.2.2. Balance de metales pesados

Debido a que en el proceso de compostaje se pierde masa a través de la producción de CO₂, la concentración del metal pesado aumenta. Es por ello la importancia de realizar un balance de metal total contenido en la composta. En donde se debe tomar en cuenta, la cantidad de composta en masa seca que tiene el reactor al inicio y al final, además de la concentración del metal total al inicio y al final del experimento (**Figura 3.4**), (**Ec. 3.18 y 3.19**).

$$(C_i)(M_{Ti}) = (C_f)(M_{Tf})$$

Ec.(3.18)

$$(M_{Ti,masa}) = (M_{Tf,masa})$$

Ec.(3.19)

Donde:

C_i : Masa seca inicial de composta, kg.MSI

M_{Ti} : Concentración inicial de metal, g/kg.MSI

C_{Tf} : Masa seca final de composta, kg.MSF

M_{Tf} : Concentración final de metal, g/kg.MSI

$M_{Ti,masa}$ = Masa inicial del metal

$M_{Tf,masa}$ = Masa final del metal

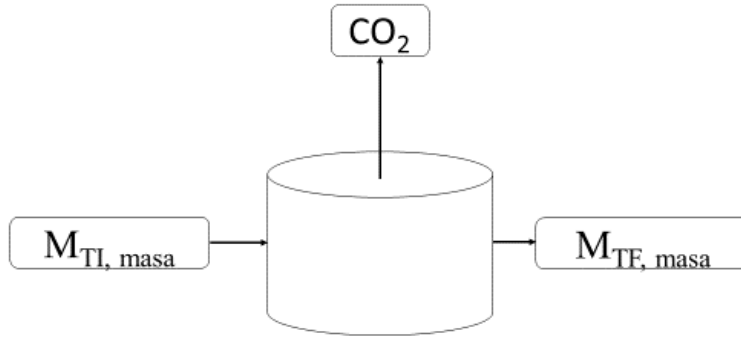


Figura 3.4. Balance de metal pesado en el reactor control (solo composta)

Se estimó el porcentaje de metal pesado (%M) que proporcionaron las películas a la composta (**Figura 3.5**). Por lo cual, fue necesario cuantificar la masa de metal que contiene la composta al iniciar el experimento (*MMCI*), respecto a su MSI (masa seca inicial); y la masa total de metal que contiene la película con aditivo (*MMT-AD-P-PEBD*) que se agregó al reactor. La *MMT-AD-P-PEBD* se consideró como el 100% de metal que la película puede proporcionar a la composta (este porcentaje depende de la cantidad de película que se biodegrade). Con los dos datos anteriores se calculó la masa de metal inicial (*MMI*) (**Ec. (3.20)**).

$$MMI = MMCI + MMT-AD-P-PEBD \tag{Ec.(3.20)}$$

Posteriormente se estimó la masa del metal pesado (*MMF*) que contiene la composta, una vez finalizado el experimento. Esta cantidad de metal es la suma del metal presente en la composta (*MMCF*) y en la película biodegradada (*MM-AD-P-PEBD-BD*) (**Ec. (3.21)**).

$$MMF = MMCF + MMT-AD-P-PEBD-BD \tag{Ec.(3.21)}$$

Con los datos anteriores, se calculó el porcentaje de metal (%M) que proporcionó la película biodegradada a la composta (**Ec. (3.22)**). Este porcentaje debe ser similar al porcentaje de biodegradación de la película con aditivo, obtenido después del experimento de compostaje controlado.

$$\%M = \frac{(MMT-AD-P-PEBD-BD)(100)}{MMT-AD-P-PEBD} \tag{Ec.(3.22)}$$

Donde:

%M= Porcentaje de metal pesado proporcionado por la película biodegradada a la composta, %

MMCI= Masa de metal que contiene la composta al iniciar el experimento, g

$MMT-AD-P-PEBD$ = masa total de metal que contiene la película con aditivo antes de empezar el experimento, g

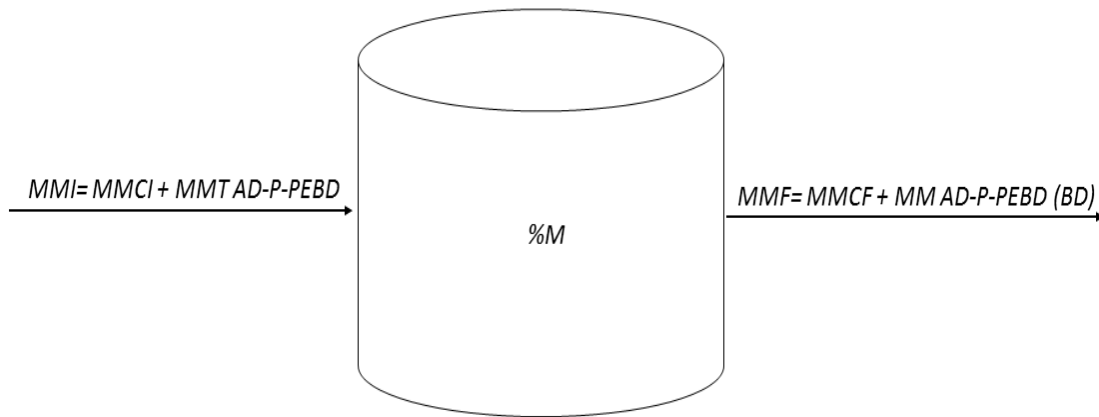
$MMT-AD-P-PEBD-BD$ = Masa de metal que proporciona la película biodegradada a la composta, g

$MMT-AD-P-PEBD-NO-BD$ = Masa de metal que proporciona la película biodegradada a la composta, g

MMI = Masa de metal inicial (composta + película), g

MMF = Masa de Metal Final, la cual considera la que tiene la composta más la película biodegradada.

$MMCF$ = Masa de metal presente solo en la composta al finalizar el experimento.



$$MMT AD-P-PEBD = MM AD-P-PEBD (BD) + MM AD-P-PEBD (NO BD)$$

Figura 3.5. Balance de metal pesado en los reactores con P-PEBD con aditivos.

3.8 Diseño de experimentos y análisis estadístico.

3.8.1 Oxidación por calor

Como se mencionó en el apartado 3.2.2 el ER (%) y el IC fueron cuantificados en función de cuatro temperaturas (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) y sus seis tiempos de exposición. Dichos tiempos son diferentes para cada temperatura, dadas las condiciones de la etapa termofílica del proceso de compostaje, tal y como se observa en las **Tablas 3.6 y 3.7**, en las que también se indica que para cada temperatura y tiempo de exposición se realizaron 10 repeticiones en la medición de ER (%) (**Tabla 3.6**) y cinco repeticiones para el IC (**Tabla 3.7**).

Tabla 3.6. Diseño de experimentos para la variable de respuesta ER (%).

Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	2	4	8	16	24	32
70°C	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	8	16	32	64	96	128
60°C	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	24	48	96	192	288	384
50°C	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	72	144	288	576	864	1152
40°C	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx	xxxxxxx

x= Réplicas

Tabla 3.7. Diseño de experimentos para la variable de respuesta IC.

Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	2	4	8	16	24	32
70°C	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	Xxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	8	16	32	64	96	128
60°C	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	24	48	96	192	288	384
50°C	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx
Temperatura	Tiempo de exposición (horas)					
	72	144	288	576	864	1152
40°C	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx	xxxxx

x= Réplicas

Lo anterior corresponde a un diseño de bloques aleatorios completamente al azar y balanceado (Montgomery, 2012). El tiempo de exposición es un factor fijo que corresponde a la variable independiente y para cada temperatura las variables dependientes (respuesta) son el ER (%) y el IC.

Acorde a lo mencionado anteriormente, se aplicó un análisis de varianza (ANOVA) de una vía al ER (%) y el IC para cada temperatura, a fin de contrastar los valores en función del tiempo de exposición con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0.05$).

3.8.2 Biodegradación aerobia bajo condiciones controladas de compostaje

El porcentaje de biodegradación [BD (%)], como se mencionó en el apartado 3.5, se analizó en dos condiciones diferentes. El primer experimento se realizó con composta madura elaborada a partir de FORSU y con 3% en peso del material a analizar, con una duración de 90 días. En la **Tabla 3.8** se observa un diseño de parceladas subdivididas, en el que cada parcela o tratamiento principal corresponde a cada uno de los reactores MnST-P-PEBD, CoST-P-PEBD, P-PEBD termo-oxidado y sin termo-oxidar, celulosa y composta y cada subparcela corresponde a los días de operación. Así, se tiene un experimento con seis Parcelas completas (tratamientos principales) y n subparcelas. La variable dependiente o respuesta es la producción de CO₂, teniendo en todos los casos triplicados, lo que a la vez corresponde a un experimento balanceado. El diseño de parcelas subdivididas permite considerar el factor tiempo, a diferencia de un diseño de bloques aleatorios, lo cual es necesario ya que la aleatorización se ve restringida entre ejes ortogonales derivados del tiempo de operación (Montgomery, 2012).

Tabla 3.8. Diseño de experimentos de la producción de CO₂ (mg/gMSI) en reactores de 90 días de experimentación.

Material	Tiempo (días)					
	1	2	3	4	...	90
MnST-P-PEBD	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx
CoST-P-PEBD	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx
P-PEBD sin tratamiento	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx
P-PEBD termo-oxidada	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx
Celulosa	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx
Composta	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	Xxx

x= Réplicas

De manera similar, en la **Tabla 3.9** se presenta el mismo diseño de parcelas subdivididas mencionado en el párrafo anterior, pero la variable de respuesta es el BD (%). Las parcelas completas siguen siendo el tipo de material a analizar, pero en este caso se tienen tres parcelas (MnST-P-PEBD, CoST-P-PEBD y celulosa). En este diseño las P-PEBD termo-oxidadas y sin termo-oxidar, no se biodegradaron, por lo que no fueron incluidas, además de que no se cuantifica la biodegradación de la composta. Por otra parte las subparcelas son 90, ya que este experimento se realizó durante 90 días

Tabla 3.9. Diseño de experimentos del BD (%) en 90 días de experimentación.

Material	Tiempo (días)					
	1	2	3	4	...	90
MnST-P-PEBD	xxx	xxx	Xxx	xxx	Xxx	xxx
CoST-P-PEBD	xxx	xxx	Xxx	xxx	Xxx	xxx
Celulosa	xxx	xxx	Xxx	xxx	Xxx	xxx

x= Réplicas

En función del diseño experimental planteado en las **Tablas 3.8 y 3.9**, en especial el factor tiempo, la cantidad de CO₂ y el BD (%) serán analizados a través de un análisis de varianza de medidas repetidas con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0.05$).

El segundo experimento de biodegradación se realizó con composta de poda y 2.9% de películas durante 54 días, también se evaluó como variable de respuesta la producción de CO₂ (mg/ gMSI) y el BD (%). En la **Tabla 3.10** se observa un diseño de parceladas subdivididas, en el que cada parcela o tratamiento principal corresponde a cada uno de los reactores MnST-P-PEBD-CA1, MnST-P-PEBD-CA2, CoST-P-PEBD-t1, CoST-P-PEBD-t2, sacarosa y composta, cada subparcela corresponde a cada uno de los 54 días de operación. Así, se tiene un experimento con 6 parcelas completas (tratamientos principales) y 54 subparcelas. La variable dependiente o respuesta es la producción de CO₂, teniendo en todos los casos duplicados, lo que a la vez corresponde a un experimento balanceado (Montgomery, 2012).

Tabla 3.10 Diseño de experimentos para la producción de CO₂ (mg/g MSI), en 45 días de experimentación

Material	Tiempo (días)					
	1	2	3	4	...	45
MnST-P-PEBD CA₁	xx	xx	xx	xx	xx	xx
MnST-P-PEBD CA₂	xx	xx	xx	xx	xx	xx
CoST-P-PEBD-t₁	xx	xx	xx	xx	xx	xx
CoST-P-PEBD-t₂	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Sacarosa	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Composta	xx	xx	xx	xx	xx	xx

x= Réplicas

También se observa en la **Tabla 3.11** se presenta el mismo diseño de parcelas subdivididas mencionado en el párrafo anterior, pero la variable de respuesta es el BD (%). Las parcelas completas siguen siendo el tipo de material a analizar, pero en este caso se tienen cinco parcelas (MnST-P-PEBD-CA1, MnST-P-PEBD-CA2, CoST-P-PEBD-t1, CoST-P-PEBD-t2 y sacarosa). Por otra parte las subparcelas son 54, ya que este experimento se realizó durante 54 días

Tabla 3.11.Diseño de experimentos para la producción de CO₂, en 45 días de experimentación

Material	Tiempo (días)					
	1	2	3	4	...	45
MnST-P-PEBD CA₁	xx	xx	xx	xx	xx	xx
MnST-P-PEBD CA₂	xx	xx	xx	xx	xx	xx
CoST-P-PEBD-t1	xx	xx	xx	xx	xx	xx
CoST-P-PEBD-t2	xx	xx	xx	xx	xx	xx
Sacarosa	xx	xx	xx	xx	xx	xx

x= Réplicas

Debido a que los reactores aerobios para la evaluación de la biodegradación, fueron tratados en las mismas condiciones de temperatura y aireación y, en función del diseño experimental planteado en las **Tablas 3.8 y 3.9**, en especial el factor tiempo, la cantidad de CO₂ y el BD (%) serán analizados a través de un análisis de varianza de medidas repetidas con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0.05$).

3.8.3 Cuantificación total y especiada de Mn y Co

Como se mencionó en el apartado 3.7, se realizó la cuantificación de la concentración total y de cinco especies químicas del Mn y del Co al final de los 90 días de operación en cada uno de los reactores, para conocer el aporte de metal por parte del aditivo. En el reactor Composta también fueron cuantificados los dos metales en el tiempo cero, por lo que fue utilizado como “blanco” en cuanto a la cantidad de metales pesados. En este mismo orden de ideas, en la **Tabla 3.12** se representa el experimento de la cantidad de metales, por triplicado, en cada reactor (posterior a los 90 días de operación), lo cual corresponde a un diseño de bloques aleatorios, ya que se pueden comparar todos los tratamientos ortogonalmente y aleatoriamente (Montgomery, 2012). Acorde a esto, el contraste entre la cantidad de metales en cada reactor se hizo a través de una ANOVA de una sola vía (un solo factor que es el tipo de reactor) con un intervalo de confianza del 95% ($\alpha=0.05$). Cabe mencionar que el análisis se realizó para cada una de las especies metálicas consideradas (o descritas) en el apartado 3.7 tanto de manganeso como de cobalto.

3.8.4 Software estadístico y pruebas de normalidad

En todos los casos, previo al análisis ANOVA o ANOVA de medidas repetidas se aplicó la prueba de Levene's para corroborar la normalidad y homocedasticidad de los datos. Para todo lo anterior se utilizó el programa Statistic.

4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de caracterización de los aditivos pro-oxidantes y películas, ambos especialmente fabricados para este trabajo, además se reporta información importante acerca de la degradación abiótica y biótica de las películas de polietileno sin aditivo pro-oxidante (P-PEBD) y con aditivos de estearato de manganeso (MnST-P-PEBD) y estearato de cobalto (CoST-P-PEBD). Tanto los aditivos pro-oxidantes como las películas de polietileno con y sin aditivos, fueron fabricadas especialmente para la investigación de este trabajo, con la finalidad de evaluar solamente el efecto del aditivo pro-oxidante en películas de polietileno. En la degradación abiótica las películas se sometieron a tratamientos de oxidación térmica con la finalidad de encontrar las condiciones de termo degradación factibles durante el proceso de compostaje, en el que el PEBD fuera susceptible a biodegradarse. Posteriormente se cuantificó el porcentaje de degradación abiótica [DA(%)] de las películas mediante la termo-degradación de las mismas simulando la etapa termofílica del proceso de compostaje. Las películas se analizaron, antes y después de la termo-oxidación a través del índice de carbonilo (IC), del porcentaje de la elongación a la ruptura [ER(%)], la viscosidad y el peso molecular. A través de estos parámetros se evaluó el efecto de la temperatura y del tiempo de exposición en la degradación abiótica de las películas. En la degradación biótica o biodegradación se cuantificó experimentalmente el CO₂ producido por los materiales analizados, bajo condiciones de compostaje controlado, y se estimó el porcentaje de biodegradación [BD(%)]. Por último, se estudió la biodisponibilidad de los metales pesados Mn y Co, mediante cinco especies químicas, a fin de evaluar las consecuencias ambientales.

4.1 Degradación abiótica.

4.1.1 Caracterización de aditivos pro-oxidantes y de películas de polietileno con y sin aditivos.

En la **Tabla 4.1** se indica el porcentaje de carbono, Mn y Co en los aditivos pro-oxidantes MnST y CoST, destacando que los valores son cercanos a los reportados por **Roy, et al., 2009**.

Tabla 4. 1. Caracterización teórica del carbono y experimental del metal contenido en los aditivos.

Aditivo	Carbono (%)		Contenido metal pesado (%)		
	Teórico	Reportado	Teórico	Reportado	Experimental
CoST		67.62%		9.94%	
	60.09%	(Roy, et al., 2009) 67.24%	9.43%	(Roy, et al., 2009) 9.95%	Patente en trámite MX/a/2015/003791
		(Abrusci, et al., 2013)		(Abrusci, et al., 2013)	
MnST		69.05%		8.41%	
	69.53%	(Roy, et al., 2009) 67.63%	8.44%	(Roy, et al., 2009) 8.86%	Patente en trámite MX/a/2015/003791
		(Abrusci, et al., 2013)		(Abrusci, et al., 2013)	

Después de preparar los aditivos se obtuvo un espectro de ellos mediante FT-IR, con el aditamento de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés Attenuance Reflectanse Difuse). Los espectros obtenidos indican que los compuestos de MnST (**Figura 4.1**) y CoST (**Figura 4.2**) se encuentran presentes en el aditivo, según lo reportado por **Choreño, 2013**.

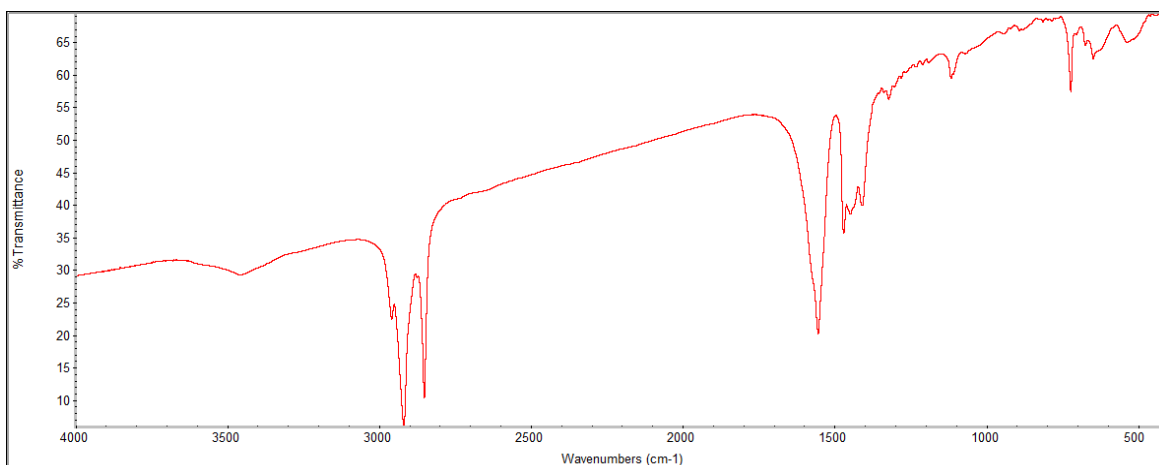


Figura 4.1. Espectro del estearato de manganeso (MnST).

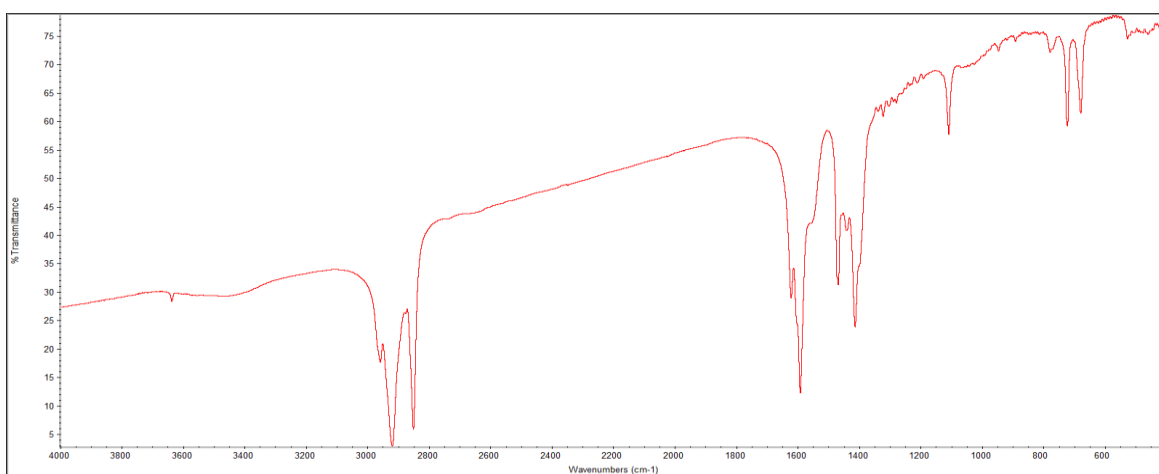


Figura 4.2. Espectro del estearato de cobalto (CoST).

Las películas fabricadas se caracterizaron mediante ER(%), IC y peso molecular, antes de ser sometidas a un tratamiento térmico. Los resultados indicaron que los aditivos de MnST y CoST afectan las propiedades mecánicas de las películas en el momento de la fabricación. Lo anterior se debe a que después de ser fabricadas, las películas con aditivo redujeron su ER(%) un 33% (MnST-P-PEBD) y un 67% (CoST-P-PEBD), respecto a las películas sin aditivo (P-PEBD), antes de ser tratadas térmicamente. Esto indica que un producto elaborado con polietileno y aditivos pro-oxidantes, es menos resistente que uno de polietileno sin aditivos. El ER(%) cambió significativamente ($p=0.003$) dependiendo del tipo de aditivo que se utilizó en la fabricación de las películas.

Lo contrario sucedió con el IC, a pesar de que este aumentó de 0 a 0.20-0.30, no hubo una diferencia significativa ($p=0.070$) de este parámetro, después de fabricadas las películas con los aditivos pro-oxidantes (**Tabla 4.1**). En la **Figura 4.3**. Se observa el espectro de las tres películas, en donde comienza a crecer la banda referente al índice e carbonilo para las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD.

Tabla 4.2. Caracterización de las películas de polietileno antes de la termo-oxidación.

Películas de PEBD	ER(%)	Índice de carbonilo (IC)
MnSt-P-PEBD CA1	348.47% \pm 35%	0.20
MnSt-P-PEBD CA2	168.05% \pm 40%	0.25
CoSt-P-PEBD 0.10 pcr	106.71% \pm 41%	0.30
P-PEBD	521.00% \pm 66%	0.00

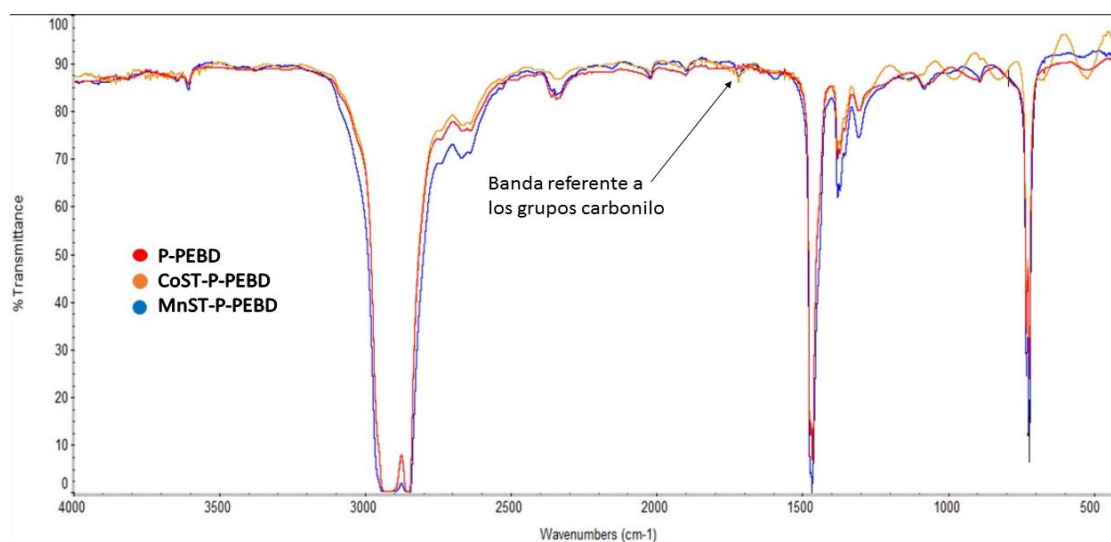


Figura 4.3. Caracterización inicial de las películas P-PEBD, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD (antes del tratamiento térmico).

4.1.2 Evaluación del efecto de la adición de aditivos pro-oxidantes, en la termo-degradación del polietileno, mediante la medición de parámetros físico-químicos y reológicos.

En este apartado se presentan las correlaciones entre los parámetros físico-químicos y reológicos medidos y el FE aplicado después de termo-oxidar las P-PEBD con y sin aditivo. Un punto importante para la realización de las correlaciones, es la utilización de la ecuación Mark-Houwink para relacionar la viscosidad con el peso molecular durante la degradación de las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes.

4.1.2.1 Relación entre viscosidad, porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)], Índice de carbonilo (IC), peso molecular y factor energético (FE).

La relación entre el Factor Energético (FE) y los parámetros medidos (viscosidad, ER(%), IC y PM) se analizó con los tratamientos térmicos expuestos en las **Tablas 3.2 y 4.3**.

Tabla 4.3. Determinación del Factor-Energético

Tratamiento (°C, h)	Factor Energético (J s mol ⁻¹)	Tratamiento (°C, h)	Factor Energético (J s mol ⁻¹)
70°C 2h	2.05E+07	50°C 48h	4.64E+08
70°C 4h	4.11E+07	60°C 64h	6.38E+08
70°C 8h	8.22E+07	50°C 96h	9.29E+08
70°C 16h	1.64E+08	60°C 96h	9.57E+08
50°C 24h	2.32E+08	60°C 128h	1.28E+09
70°C 24h	2.46E+08	50°C 192h	1.86E+09
60°C 32h	3.19E+08	50°C 288h	2.79E+09
70°C 32h	3.29E+08	50°C 384h	3.71E+09

En la **Figura 4.4** se graficó el IC respecto al FE Jsmol⁻¹. El IC se obtuvo de las películas de polietileno con estearato de manganeso (MnST-P-PEBD), termo-oxidadas a cuatro temperaturas (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) y diferentes tiempos de exposición (**Tabla 3.2**). Se observó que todas las combinaciones de temperatura y tiempo de exposición establecidos tuvieron una tendencia ascendente de tipo potencial. Sin embargo, a 40°C y sus seis tiempos de exposición establecidos, la escala es menor que en el resto de las temperaturas, debido a que la velocidad de reacción de degradación del polietileno es menor. También se observó la misma tendencia ascendente de tipo potencial, pero con una escala mayor que la de 40°C y menor que la de 50°C y 70°C, la temperatura de 60°C y 8, 16 y 32 horas (**Figura 4.4**).

En la **Figura 4.5** se observa la variación del ER(%) respecto al FE y una relación inversamente proporcional entre estos dos parámetros; una tendencia descendente de tipo potencial en todas las combinaciones de temperatura y tiempo de exposición, sin embargo, la escala fue diferente para la temperatura de 40°C. No se pudieron relacionar los datos de ER(%) e IC obtenidos de las MnST-P-PEBD termo-oxidadas a 40°C, debido a que presentaron una escala diferente respecto a las demás temperatura.

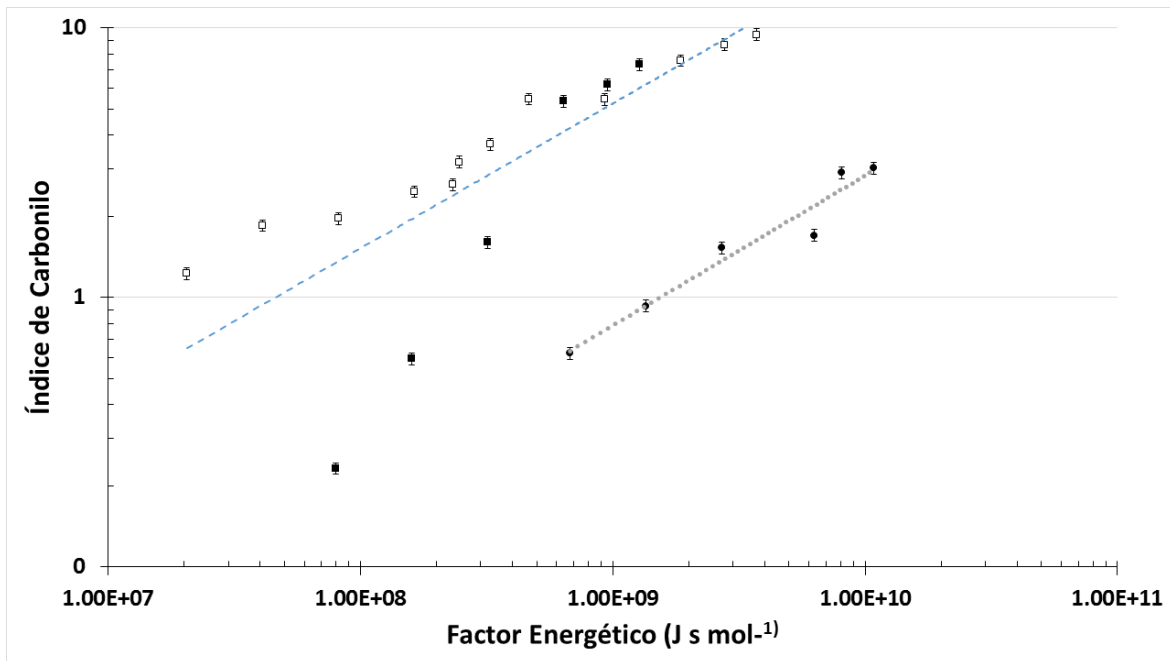


Figura 4.4 Cambio del índice de carbonilo respecto a los factores energéticos. Las MnST-P-PEBD fueron expuestas a 70°C (□), 60°C (■), 50°C (□) y 40°C (●). Línea de tendencia para las muestras termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C ---; Línea de tendencia de muestras termo-oxidadas a 40°C

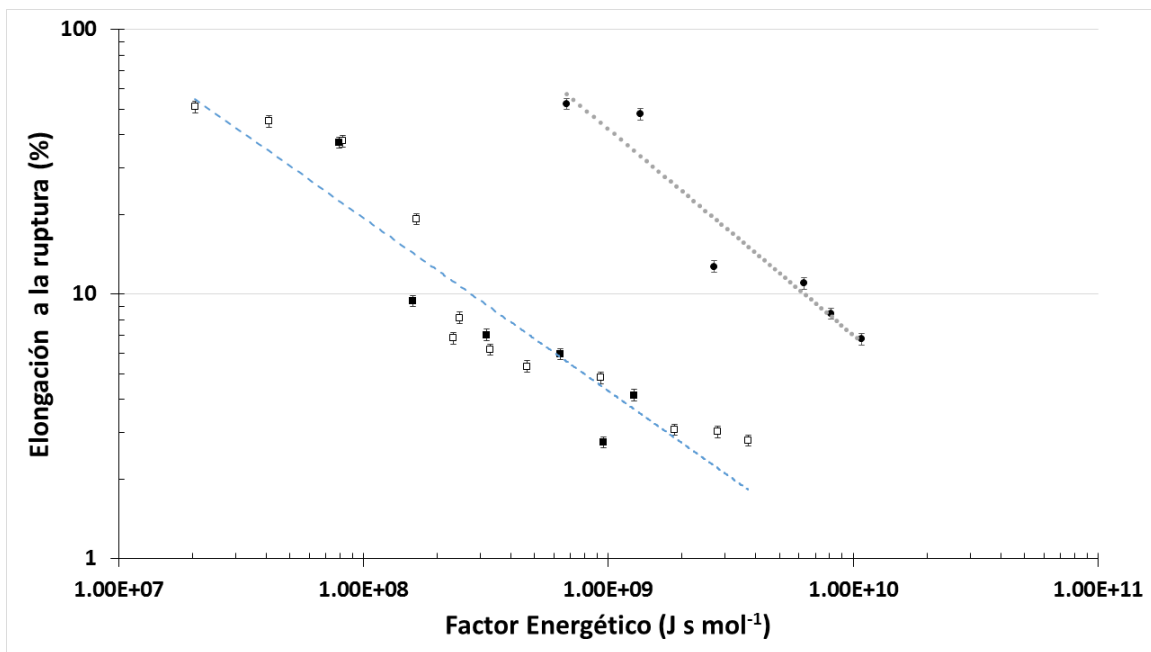


Figura 4.5 Relación del ER(%) respecto al FE de todas las temperaturas del estudio. Donde: MnST-P-PEBD fueron tratadas a 40°C (●), 50°C (□), 60°C(■) y 70°C (□). Línea de tendencia para las muestras termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C ---, y para muestras termo-oxidadas a 40°C

En las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 se observa que en hay una relación directamente proporcional entre la viscosidad y el ER(%) respecto al FE, mientras que el IC es inversamente proporcional al FE. Estas gráficas indican que existe una relación directa entre los parámetros que miden indirectamente la degradación y el FE.

Es importante mencionar que se han llevado a cabo estudios que relacionan la viscosidad con el PM del PEBD y PELBD sin aditivos y sin termo-oxidar, razón por la cual no se ha utilizado un FE para relacionar estos dos parámetros (Song, et al., 2002; Aguilar, et al., 2001; Ansari, et al., 2001). Es por ello que en este trabajo se relacionó la viscosidad con el FE en una gráfica semi-logarítmica (Figura 4.6), en donde se observa que la viscosidad es directamente proporcional al FE. Esta nueva relación es relevante ya que a partir de este parámetro se puede deducir el PM y por consecuencia el potencial de biodegradación del material.

Se observa que Hertel, et al., 2008 reportó los valores de viscosidad para el PEBD (5.45×10^4 Pa-s) y el PELBD Lineal (2.55×10^4 Pa-s) sin termo-oxidar, los cuales resultan menores a los reportados en este trabajo. El valor de viscosidad reportado para el PEBD sin termo-oxidar fue cercano al valor de 6×10^4 Pa-s, el cual fue reportado en la MnST-P-PEBD termo-oxidada a 70°C durante 2 horas equivalente a un FE de 2.05×10^7 J s mol⁻¹.

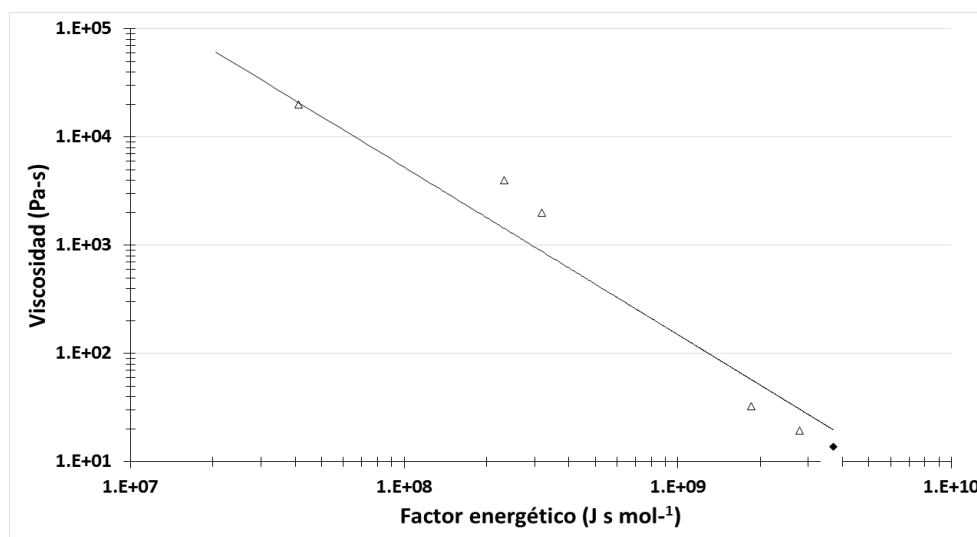


Figura 4.6 Factor energético en función de la viscosidad. (Δ) Datos experimentales de MnST-P-PEBD termo-oxidadas según la Tabla 4.4.

Estudios relacionados con la termo y foto degradación de películas de PEBD con aditivos pro-oxidantes, indican que el ER(%) se reduce conforme aumenta el tiempo del tratamiento a temperatura constante. Además cuando las películas son sometidas a termo-oxidación a temperatura variable y tiempo constante, el ER(%) es menor si la temperatura es mayor (Khabbaz, et al., 1999; Ojeda, et al., 2009; Roy, et al., 2009; Suresh, et al., 2011). Los estudios mencionados reportan el cambio del ER(%) respecto a la temperatura y tiempo de exposición, sin analizar la relación entre estos parámetros, ni considerar el FE como se propone en este trabajo.

La ASTM D 3826-98(2002) indica que las P-PEBD termo-oxidadas deben tener un ER(%) del 5%, para la posterior realización de las pruebas de biodegradación. A pesar de que este parámetro no permite obtener el valor exacto del PM, sí indica que tiene un valor pequeño y que es susceptible de biodegradación. En este trabajo se observa en la Figura 4.7, que las MnST-P-PEBD alcanzan el 5% del ER(%) cuando son expuestas a FE mayores de 9.29×10^8 Jsmol⁻¹.

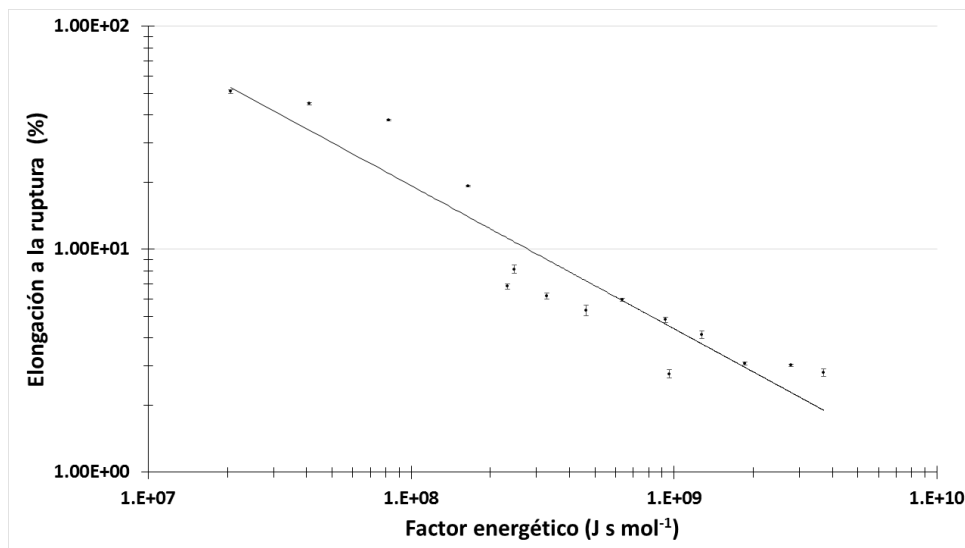


Figura 4.7 Relación del Factor Energético (FE) con el porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)]. Los datos reportados son de MnST-P-PEBD termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C, en diferentes tiempos de exposición.

El Índice de Carbonilo (IC) es directamente proporcional al Factor Energético (FE) (Figura 4.8), lo que indica que a mayor energía expuesta se obtiene mayor producción y concentración de grupos carbonilos (C=O) que se refleja en la reducción del peso molecular (Singh, et al., 2008). Los mecanismos de la termo-degradación del PEBD con aditivos pro-oxidantes son susceptibles a la hidro-peroxidación mediante las reacciones de Norrish (Rabek, 1995). Estos peróxidos rompen las cadenas del PEBD y reducen su peso molecular formando alcoholes, aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos, lo que se refleja en el incremento del IC (Figura 2.7) (Ammalaa, et al., 2011; Albertsson, et al., 1990).

En la Figura 4.8 se observa que en FE mayores de $9.29E+8 \text{ Jsmol}^{-1}$, en los que las MnST-P-PEBD alcanzaron el 5% del ER(%), se obtuvo un IC mayor a 5.45. Los valores del ER(%) y del IC fueron menores a los reportados en las P-PEBD con un PM menor de $5,000 \text{ g mol}^{-1}$, ya que reportaron un 1% del ER(%) y 15.1 de IC. Para valores de PM iguales a $11,000 \text{ g mol}^{-1}$, se reportó un ER(%) de 5% y un IC de 7.9 (Roy, et al., 2006; Vega, et al., 2012; Salmah, et al., 2012).

Roy, et al., 2009 utilizaron mayor FE en la termo-degradación de las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes, extrudidas mediante soplado y termo-oxidadas a temperaturas de 55°C, 70°C y 100°C, con tiempos de exposición de 0, 100, 200, 300, 400, 500 y 600h, las cuales son condiciones de temperatura y tiempo de exposición no factibles en el proceso de compostaje (Sivakumar, et al., 2008). A pesar de que el FE fue mayor al utilizado en esta investigación, se encontró similitud en la relación entre el ER(%) y el IC, ya que las P-PEBD con tres tratamientos diferentes presentaron valores del ER(%) y de IC de 5% y 4, 2% y 8 y, 1% y 14, observándose que cuando se incrementa el IC, los valores del ER(%) disminuyen.

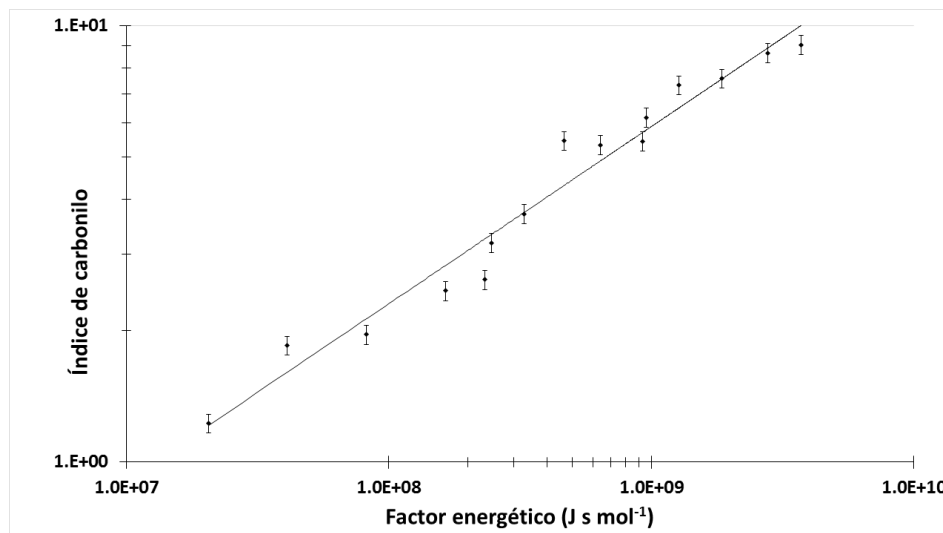


Figura 4.8. Factor Energético en función del índice de carbonilo, de MnST-P-PEBD termo-oxidadas a 50°C, 60°C y 70°C.

Roy, et al., 2006 también reportaron que P-PEBD con aditivos pro-oxidantes termo-oxidadas a 70°C durante 75 horas (mayor FE al utilizado en este trabajo), presentaron valores de IC y ER(%) de 12 y 10% para las de MnST-P-PEBD, y 14 y 5% para las de CoST-P-PEBD.

Los valores obtenidos en esta investigación en las MnST-P-PEBD fueron de 5.45 de IC y 5% de ER(%), así como 9.45 de IC y 2.7% de ER(%). Lo que corrobora la tendencia ya mencionada, cuando el IC aumenta el ER(%) disminuye.

La viscosidad puede relacionarse con el PM si se hace una calibración correcta entre el polímero y las soluciones utilizadas para diluirlo. Generalmente se caracteriza la distribución de fracciones del PM por medios absolutos, los cuales varían respecto a la temperatura y solvente utilizado, y al polímero analizado. El PM se relaciona con la viscosidad intrínseca, o de corte cero, a través de la ecuación Mark-Houwink (**Ec (2.3)**), en donde η_0 es la viscosidad de corte cero; PM es el peso molecular promedio; α es el exponente de la ley de potencia del fluido y k es la constante que depende de la temperatura. El valor de α depende de las características newtonianas, por ejemplo: Si $\alpha < 1$ el fluido es poco viscoso, si $\alpha > 1$ el fluido es muy viscoso y, si $\alpha = 1$ la ecuación toma las características de un modelo newtoniano. El peso molecular crítico (PMc) para el PEBD, está reportado entre 35,000 gmol^{-1} y 85,000 gmol^{-1} (**Michael, 1994**), por lo que en este rango se observan entrecruzamientos físicos entre las cadenas, los cuales hacen que aumenten sus propiedades, como el ER(%).

En esta investigación se utilizó la **Ec. 3.4** para establecer la relación entre la viscosidad y el PM, esta ecuación es válida para polímeros polidispersos con $M_w/M_n > 1.5$ (Nobile & Cocchini, 2000). Se realizaron diferentes cálculos considerando el PMc en el rango de 35,000-85,000 gmol^{-1} , quedando mejor ajustados con el valor de 35,000 gmol^{-1} . Por esta razón, se utilizó el valor de 35,000 gmol^{-1} para el PMc, además de que se consideró que cuando el $\text{PM} > \text{PMc}$ tiene el valor de $\alpha = 3.4$ y cuando el $\text{PM} < \text{PMc}$ el valor de $\alpha = 1$, (**Song, et al., 2002; Aguilar, et al., 2001**) [Figura 4.6 y Tabla 4.4].

Además se utilizaron los datos experimentales (M_n , M_z y M_w) proporcionados por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), donde: M_n es peso molecular número; M_z es peso molecular promedio; y M_w es peso molecular promedio en peso. El valor de k se determinó mediante la función de distribución Flory-Schulz (**Ec. 2.5**), que es la constante de acoplamiento definida como el número de cadenas en crecimiento independiente requeridas para formar una cadena final (**Bastioli, 2005**). La viscosidad se determinó mediante la ecuación Mark-Houwink, en este trabajo se ajustaron los datos a un PM_c de $35,000 \text{ g mol}^{-1}$ en las MnST-P-PEBD, se utilizó $\alpha=3.4$ cuando los valores del PM obtenidos experimentalmente fueron mayores al PM_c , y se utilizó $\alpha=1$ cuando los valores del PM fueron menores del PM_c . En la **Tabla 4.4**, se observa el valor de la relación M_z/M_w , k y α , calculados y propuestos para utilizar la ecuación modificada de Mark-Houwink, de la cual en este trabajo se proponen tres ecuaciones para estimar la viscosidad con el valor del peso molecular (M_w).

Tabla 4.4. Relaciones entre M_z/M_w , k , α , y ecuaciones modificadas de Mark-Houwink

Peso molecular	M_z/M_w	k	α	Ecuación
$PM > PM_c$ $PM_c = 35,000 \text{ g mol}^{-1}$	1.8	0.0027	3.4	$\mu = 0.51 (0.0027) M_w^{3.4} (1.8)^{0.8}$
20,000-34,000 g mol^{-1}	27	0.0027	1	$\mu = 0.51 (0.0027) M_w^1 27^{0.8}$
$< 19,000 \text{ g mol}^{-1}$	20	0.0065	1	$\mu = 0.51 (0.0065) M_w^1 (20)^{0.8}$

En la **Figura 4.9** se observa una correlación logarítmica entre la viscosidad y el peso molecular, la cual está reportada por la ecuación modificada de Mark-Houwink (**Ec. 2.3**) y por otras investigaciones realizadas (**Pengpeng, et al., 2012; Stadler, et al., 2006; Wasseman, et al., 1996**). Además se graficaron los datos experimentales de viscosidad y PM de las MnST-P-PEBD termo-oxidadas (Δ), los cuales se corroboraron y complementaron con los reportados por **Michael, 1994** (\square). También se determinó la viscosidad a partir de las mediciones de GPC, de las películas termo-oxidadas con aditivos pro-oxidantes de estearato de manganeso [MnST(\blacktriangle)] y de cobalto [CoST(\blacklozenge)]. Los resultados presentaron una correlación de $R^2=0.9882$ para los valores mayores del PM_c y una correlación de $R^2=0.969$ para los valores menores del PM_c . Los datos concuerdan con lo reportado por diferentes autores que trabajaron con la ecuación de Mark-Houwink para diferentes P-PEBD.

El FE se estimó con la viscosidad en la **Figura 4.6**, una vez conocido el valor del peso molecular correspondiente a la viscosidad en la **Figura 4.9**, fue posible conocer el valor del FE correspondiente al peso molecular y así elaborar la **Figura 4.10**.

En la **Figura 4.10** se observa una correlación semi-logarítmica e inversamente proporcional entre el PM de la película de MnST-P-PEBD y el FE, esto muestra el efecto que tiene el aditivo pro-oxidante en la degradación de la película de PEBD bajo condiciones de termo-oxidación. Por lo anterior se observa que a mayor FE utilizado en la termo-oxidación, el peso molecular de la película es menor. Además, a partir de un FE de $2.79E+9$ se observa un peso molecular cercano a los $6,000 \text{ g mol}^{-1}$, requisito esperado en el tratamiento térmico de las películas para su posterior análisis de biodegradación.

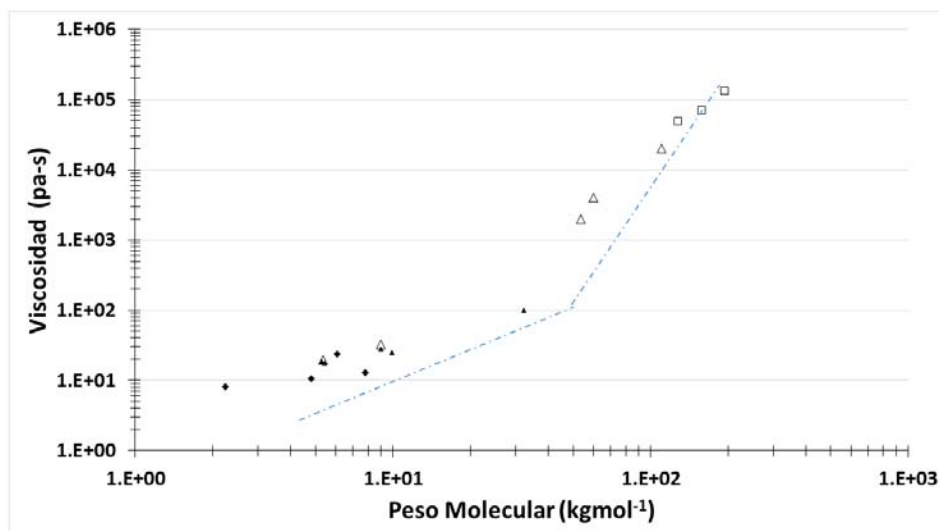


Figura 4.9. Relación entre el PM y la viscosidad, mediante la ecuación modificada de Mark-Houwink. Datos experimentales reportados por Michael, 1994 (\square) datos experimentales de este trabajo (Δ), viscosidad calculada en MnST-P-PEBD (\blacktriangle) y CoST-P-PEBD (\blacklozenge).

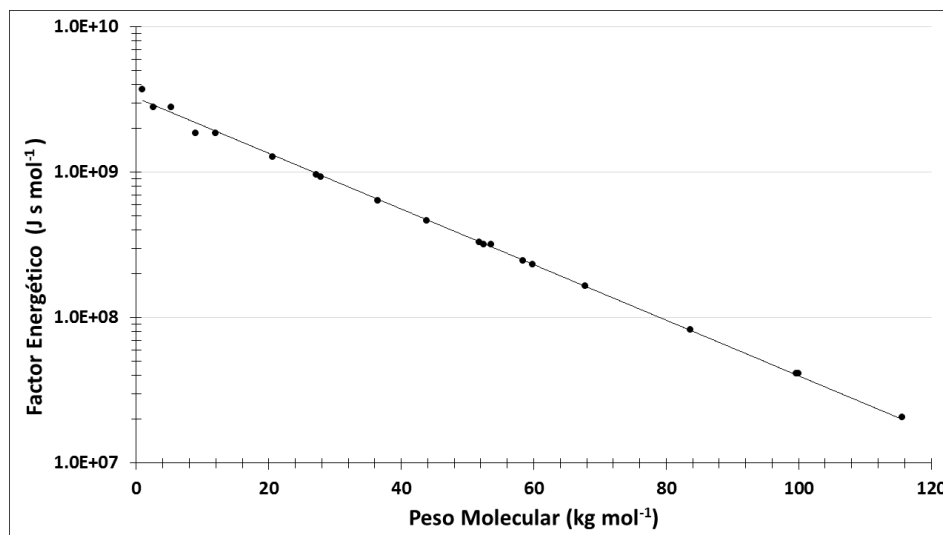


Figura 4.10. Peso molecular en función del factor energético, datos experimentales de MnST-P-PEBD termo-oxidadas en las condiciones de la Tabla 4.4.

Los valores de las **Figura 4.7** (ER(%) en función del FE) y **4.10** (PM en función del FE), se tomaron en cuenta para graficar en la **Figura 4.11** la relación entre el PM y el ER(%). Además los valores de la **Figura 4.8** (FE en función del IC) y de la **Figura 4.10** (PM en función de FE), se tomaron en cuenta para elaborar la gráfica de la **Figura 4.12**, en la que se consigna la correlación semi-logarítmica entre el peso molecular y el IC.

En la **Figura 4.11** se observa una relación lineal entre el ER(%) y el PM. A pesar de ser lineal, esta relación cambia de pendiente en tres ocasiones. Los cambios se observan entre valores del PM de 84,000-120,000 gmol^{-1} , 60,000-84,000 gmol^{-1} , <60,000 gmol^{-1} ; con valores de ER(%) de 38%-52%, 8%-38%, y 2%-8% respectivamente (**Tabla 4.5**). La pendiente entre el PM (60-84 kgmol^{-1}) y el ER(%) (8 y 38%), se debe a las reacciones de entrecruzamiento físico (**Smedberg, et al., 1997; Sánchez- Solís, et al., 1996**) que se dan con el PMc reportado entre 35-85 kgmol^{-1} para el PEBD (**Vega, et al., 2012**).

Respecto a las condiciones requeridas para el análisis de biodegradación de esta investigación se observa que cuando las MnST-P-PEBD tienen un peso molecular menor a $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ después de ser termo-oxidadas, presentan valores de ER(%) del 3% aproximadamente.

Tabla 4.5 Relación entre el PM y el ER(%) de MnST-P-PEBD termo-oxidadas.

Peso molecular (gmol^{-1})	ER(%)	Comentarios
84,000-120,000	38%-52%,	El cambio en el PM y el ER(%) es significativo
60,000-84,000	8%-38%,	Reacciones de entrecruzamiento físico
<60,000	2%- 8%	El cambio en el PM es significativo, sin embargo, el cambio del ER(%) no es significativo

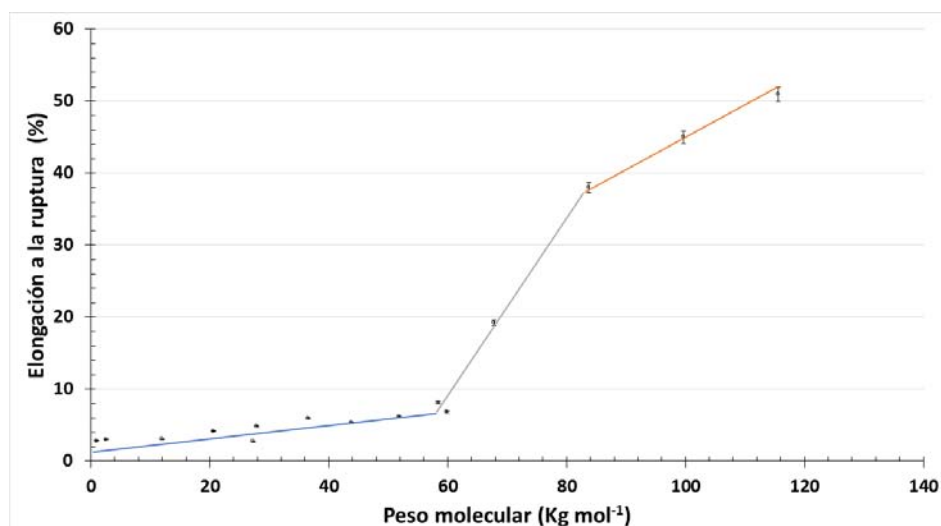


Figura 4.11 Relación entre el PM y el ER (%) de MnST-P-PEBD termo-oxidadas.

En investigaciones realizadas por **Chiellini, et al., 2006** se puso de manifiesto una correlación entre el PM y el IC calculado en las bandas del espectro del FT-IR ($1640\text{-}1840 \text{ cm}^{-1}$ y 1463 cm^{-1}), los cuales presentaron valores diferentes a los calculados en este trabajo; pero con la misma tendencia. Es decir a un peso molecular de $160,000 \text{ gmol}^{-1}$ correspondió un IC de 0.25 y a un peso molecular de $4,400 \text{ gmol}^{-1}$ un IC de 4.4.

En estudios previos a esta investigación, se observa que a valores de PM mayor de $115,000 \text{ gmol}^{-1}$ y menores de $10,000 \text{ gmol}^{-1}$ corresponden valores de IC de 1.23, y mayores de 7.6, respectivamente; además hay reportes que indican que películas de polietileno con aditivo pro-oxidante extrudidas mediante soplado, termo-oxidadas a 60°C y 100°C durante 14 días, dan como resultados valores de peso molecular de $190,000 \text{ gmol}^{-1}$ y $9,000 \text{ gmol}^{-1}$, y de IC de 1.2 y 8, respectivamente (**Khabbaz, et al., 1999**). En el presente trabajo se observó que a peso molecular menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$ correspondió un IC mayor a 8.5, datos que tienen semejanza con los reportados por **Khabbaz, et al., 1999**.

Para alcanzar las condiciones establecidas en los estándares internacionales, que indican que el PEBD es susceptible a la biodegradación, se requirió un FE mayor de $2.79\text{E}+09 \text{ Jsmol}^{-1}$, que degrada las películas MnST-PEBD, hasta tener un peso molecular menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$; ER(%) menor del 3%; IC mayor de 8.67 y viscosidad menor de $17.56 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Así mismo se observó que debajo del 10% del ER(%), el peso molecular fue menor a $60,000 \text{ gmol}^{-1}$, por lo que la reducción del ER(%) no resultó significativa respecto al peso molecular en ese rango ya que, a valores del 2-3% de ER(%), el peso molecular se encontró entre 9 y 2 kgmol^{-1} . La investigación arrojó que el 3% de ER(%) se obtiene a partir de 8.99 kgmol^{-1} , con un IC de 7.58 y un FE de $1.86\text{E}+09 \text{ Jsmol}^{-1}$, por lo que el 5% de ER(%) en las películas termo-oxidadas (valor establecido como susceptible a biodegradación), puede dejar un peso molecular mayor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$, por ello la importancia del contenido de las gráficas (**Figura 4.3-4.9**), en las que se puede corroborar el peso molecular, mediante tres parámetros (IC, ER(%) y viscosidad).

El porcentaje de degradación abiótica [DA(%)] se puede observar en la (**Figura 4.9**) y en la (**Tabla 4.6**). La MnST-P-PEBD sin termo-oxidar sufrió una degradación termo-mecánica durante el proceso de extrusión, ya que su PM inicial fue de $118,000 \text{ gmol}^{-1}$ y su IC de 1.22. Este PM se tomó como base cero para determinar el DA(%).

Tabla 4.6 Relación entre el peso molecular, índice de carbonilo y el porcentaje de degradación abiótica.

Peso molecular (kgmol^{-1})	Índice de carbonilo después del tratamiento térmico ($\text{IC}_{\text{C=O}}$)	Porcentaje de degradación abiótica DA(%) ($\text{IC}_{\text{C=O}}/\text{IC}_{\text{max}}$)
115.66	1.23	13.46
99.71	1.85	20.25
100.00	1.85	20.25
58.46	3.18	34.80
51.84	3.71	40.61
27.94	5.45	59.65
11.98	7.58	82.96
8.99	7.80	85.37
5.36	8.67	94.89

Respecto al valor de un peso molecular $<6,000 \text{ gmol}^{-1}$, reportado como susceptible a biodegradación, se estimó que tiene un 94.89% de degradación abiótica y un IC de 8.67. El menor FE que se utilizó en este trabajo fue de $2.05\text{E}+07 \text{ Jsmol}^{-1}$, el cual degradó la película de MnST-P-PEBD un 13.46% llegando a un peso molecular de $115,660 \text{ gmol}^{-1}$ y un IC de 1.23.

Estos datos indican que conforme el FE aumenta, el PM disminuye y el IC aumenta, debido a la cantidad de moléculas más pequeñas con grupos carbonilo. Por lo anterior el DA(%) y la susceptibilidad a biodegradarse se incrementan debido a la formación de grupos carbonilos (**Figura 2.7 y 4.12**). Estos datos son consistentes con los reportados por **Chiellini, et al., 2003** quienes indican que, a un peso molecular de $6,720 \text{ gmol}^{-1}$, las películas de PEBD se biodegradan entre 45 y 60% en suelo y en composta, respectivamente, después de 600 días (1.7 años). **Jakubowicz, 2003** termo-oxidó películas a 60°C durante 4 semanas, con un peso molecular aproximado de $3,000 \text{ gmol}^{-1}$, las cuales se biodegradaron un 60% en 200 días. En ambos estudios los resultados presentaron una tendencia a que el material es susceptible de seguirse biodegradando.

La MnST-P-PEBD termodegradada con el menor FE, tiene un DA(%) aproximadamente del 2%. En este valor se observa que el aditivo tiene un efecto acelerador de la degradación. Si se compara este DA(%) como susceptible a biodegradación, es congruente con lo reportado por (Khabbaz, et al., 2011) quienes afirman que el polietileno sin aditivo se biodegrada menos del 0.5%, en 100 años, y que si este se expone dos años al sol, la susceptibilidad a la biodegradación se incrementa en 1%.

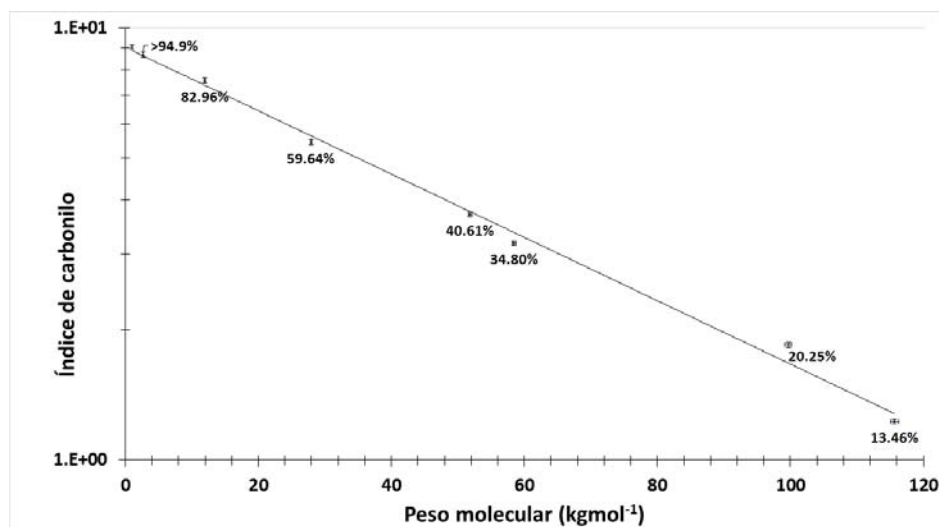


Figura 4. 12. Relación entre el peso molecular y el índice de carbonilo, durante la termo-oxidación de MnST-P-PEBD, porcentaje de degradación abiótica.

4.1.2.2 Evaluación de la susceptibilidad de biodegradación mediante la termo-degradación de las películas de PEBD con y sin aditivos pro-oxidantes, simulando las condiciones de la etapa termofílica del proceso de compostaje.

Una película de polietileno (P-PEBD) se considera susceptible a biodegradación con un porcentaje de elongación a la ruptura [ER(%)] menor del 3%, un índice de carbonilo (IC) mayor de 8.67, y un peso molecular menor de 6,000 g/mol. Con estas condiciones se buscó el tratamiento térmico (las combinaciones de temperatura y tiempo de exposición) factible en la etapa termofílica del proceso de compostaje para evaluar la susceptibilidad de la biodegradación de las P-PEBD, con y sin aditivo pro-oxidante, durante el proceso de compostaje.

4.1.2.2.1 Evaluación a temperatura constante.

Las P-PEBD sin aditivo pro-oxidante se termo-oxidaron a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C con diferentes tiempos de exposición. El ER(%) se redujo a través del tiempo a temperatura constante, con una tendencia de tipo exponencial a 70°C, y una tendencia de tipo lineal a 40°C, 50°C, y 60°C. La película termo-oxidada a 40°C durante 1152 horas de exposición (48 días) alcanzó un ER(%) del 7%; a 50°C con 348 horas de duración un 49%; a 60°C con 128 horas de tratamiento un 47% y, a 70°C con 32 horas un 44% (Figura 4.13). En ninguno de los casos anteriores se alcanzó el 8.67 de IC que se requiere para iniciar el proceso de degradación abiótica y la formación de grupos carbonilo facilitadores de la biodegradación del material (Figura 4.14). El valor máximo obtenido de IC fue de 0.08, a los 50°C durante 16 días, lo que indica una degradación abiótica de 0.045%.

Los resultados obtenidos en esta investigación son congruentes con lo reportado por **Allbertson, 1990** y **Ohtake, 1998**. En el primer caso, las P-PEBD sin aditivo se enterraron en suelo durante 10 años. Unas películas se foto-oxidaron 16 días y las otras no tuvieron tratamiento. Las películas foto-oxidadas perdieron 0.5% de carbono en peso, y las películas que no se trataron fotolíticamente perdieron el 0.2%.

Por otro lado **Ohtake, 1998** enterró en suelo películas de PEBD de 60 μm de grosor. Estas películas se degradaron parcialmente en 32 años, con lo que se dedujo que en estas condiciones, las películas tardarán 300 años en degradarse el 100%.

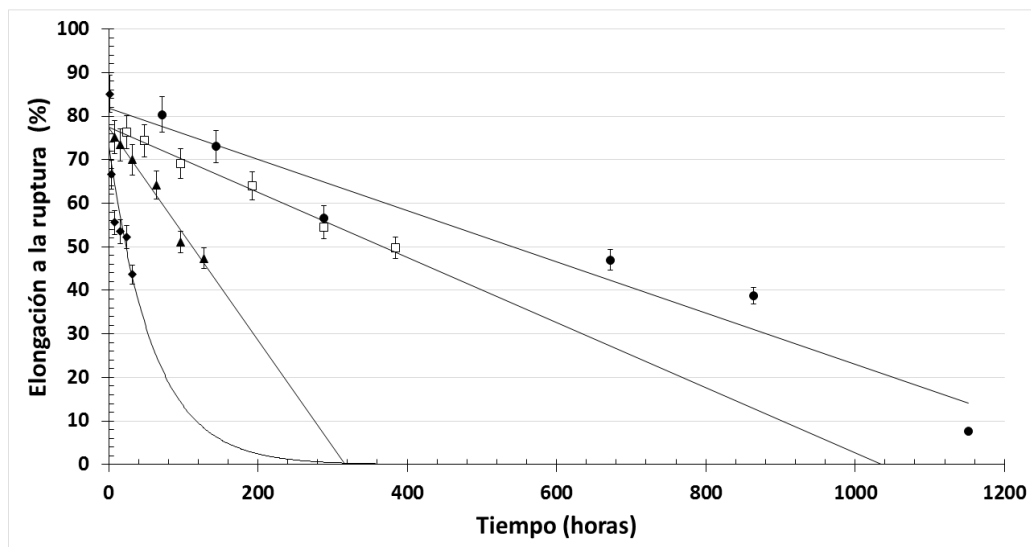


Figura 4.13. Cambios en el porcentaje de elongación a la ruptura de películas de polietileno sin aditivo pro-oxidante, termo-oxidadas a 40°C (●), 50°C (□), 60°C (▲) y 70°C (◆).

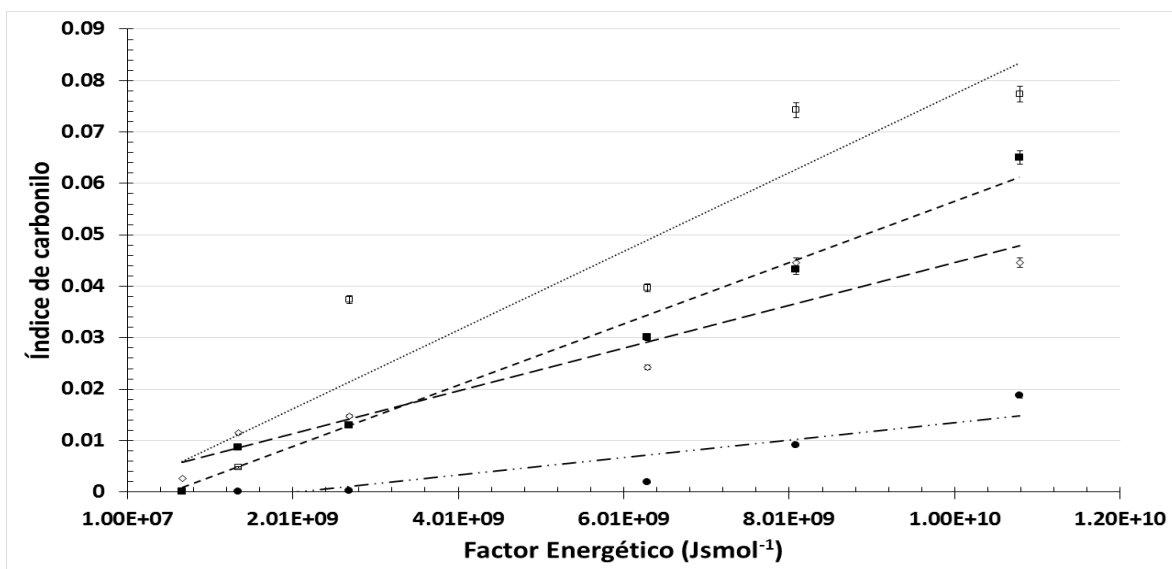


Figura 4.14. Cambios del índice de carbonilo de películas de polietileno sin aditivo pro-oxidante, termo-oxidadas a 40°C (●), 50°C (□), 60°C (■) y 70°C (◇). Líneas de tendencia de la producción del índice de carbonilo a 40°C (---), 50°C (---), 60°C (----) y 70°C (.....).

Durante el desarrollo de la investigación las películas sin aditivo ($p=0.035$) y con MnST-PEBD ($p=0.023$) tratadas térmicamente presentaron diferencia significativa en el ER(%), cuando fueron sometidas a temperatura constante y tiempos variables, y a temperatura variable y tiempo constante.

Para el caso de IC se observó lo contrario, ya que las películas de PEBD sin aditivo pro-oxidante termo-oxidadas, no presentaron diferencia significativa ($p=0.1034$) entre los tratamientos térmicos (Temperatura y tiempo). Sin embargo, las películas MnST-P-PEBD termo-oxidadas presentaron diferencias significativas ($p=0.012$) en el IC después de ser sometidas a diferentes Factores Energéticos (FE).

La MnST-P-PEBD recién fabricada sin tratamiento térmico obtuvo un ER(%) del 348.47% y un IC de 0.2. Después de termodegradar las MnST-P-PEBD a 70°C durante 32 horas, ER(%) se redujo un 87% y el IC alcanzó un valor máximo de 3.71 (Figuras en patente en trámite MX/a/2015/003791). Los parámetros medidos en las MnST-P-PEBD termo-degradadas (70°C y 32h) no alcanzaron los valores de susceptibilidad de biodegradación, ya que el porcentaje de degradación abiótica DA(%) máximo que se alcanzó fue de 40.59%, mientras que los valores mínimos de ER(%) y PM fueron de 6.18% y 51,841 gmol^{-1} (Tabla 4.7).

Las MnST-P-PEBD se termo-oxidaron a 60°C durante 6, 16, 32, 64, 96 y 128 horas, simulando la etapa termofílica del proceso de compostaje. A las 64 horas de tratamiento se obtuvieron 5.9% de ER(%), 5.34 de IC, 36,567 gmol^{-1} de peso molecular y 58.4% de DA(%). El DA(%) alcanzado en 128 horas fue del 80.1%, con un peso molecular de 20,612 gmol^{-1} , un ER(%) de 4.15% y un IC de 7.32 (Figuras en patente en trámite MX/a/2015/003791). Lo anterior indica que las MnST-P-PEBD no alcanzaron las condiciones para ser susceptibles de biodegradación, como el $\text{PM} < 6,000 \text{ gmol}^{-1}$ reportado por Reddy, et al., 2009 (Tabla 4.7).

Las MnST-P-PEBD se termo-oxidaron a 50°C durante 1, 2, 4, 8, 12 y 16 días y se caracterizaron después del tratamiento. A partir de los doce días las películas alcanzaron las condiciones de susceptibilidad de biodegradación, ya que tuvieron un $\text{PM} < 6,000 \text{ gmol}^{-1}$, con $\text{IC} > 8.67$, un ER(%) menor de 3.02% y DA (%) mayor del 94.9% (Figuras en patente en trámite MX/a/2015/003791).

Las MnST-P-PEBD se termodegradaron térmicamente a 40°C durante 3, 6, 12, 28, 36 y 48 días, con la finalidad de simular la etapa termofílica del proceso de compostaje. Las películas caracterizadas después de la termo-degradación, indicaron que después de someterse a 40°C durante 48 días, estas no alcanzan las condiciones de susceptibilidad de biodegradación. Lo anterior se deduce ya que las películas tuvieron un DA(%) de 33.04%, un ER(%) de 6.76%, un IC de 3.02 y un peso molecular de 58,000 gmol^{-1} (Figuras en patente en trámite MX/a/2015/003791).

Tabla 4.7. Resumen de los tratamientos térmicos y evaluación de la susceptibilidad de biodegradación.

Tipo de película	Tratamiento térmico	PM (gmol ⁻¹)	DA (%)	ER (%)	IC	Susceptibilidad de biodegradación
MnST-P-PEBD	Sin tratamiento	>120,000	0.0113%	348.47%	0.200	No
	40°C 1152h	58,000	33.0400%	6.76%	3.020	No
	50°C 384h	<6,000	94.9000%	3.02%	8.670	Si
	60°C 128h	20,612	80.1000%	4.15%	7.320	No
	70°C 32h	51,841	40.5900%	6.18%	3.720	No
P-PEBD	Sin tratamiento	>120,000	0.0000%	521.00%	0.000	No
	40°C 1152h	<60,000	0.0110%	7.00%	0.018	No
	50°C 384h	100,000	0.0450%	49.00%	0.080	No
	60°C 128h	95,000	0.0338%	47.00%	0.065	No
	70°C 32h	90,000	0.0220%	44.00%	0.045	No

Los datos son congruentes a lo reportado por **Álvarez, 2015**, quien realizó el proceso de compostaje con CoST-P-PEBD, y analizó el índice de carbonilo durante dicho proceso. Lo importante a destacar es que este proceso tuvo una temperatura máxima de 35°C durante cinco días. A pesar de que estas películas se fragmentaron, no alcanzaron las condiciones de susceptibilidad de biodegradación, ya que a los 35 días presentaron valores de IC 1.34 ± 0.102 y a los 90 días se redujo a $IC=0.993 \pm 0.291$. Por lo anterior, se infiere que esta reducción de IC en las películas se debe a que los microorganismos presentes en el proceso de compostaje, consumen el carbono del grupo carbonilo. Sin embargo, las películas después de los 90 días, se observan a simple vista y fragmentadas, por lo que no se puede aseverar una completa biodegradación. En esta investigación se observó que si las películas duran 48 días a 40°C durante el proceso de compostaje, tienen un $IC=3$ y tampoco alcanzan las condiciones de susceptibilidad de biodegradación.

La **ASTM D 3826-02**, indica que las películas de PEBD deben tener un 5% de ER(%), para posteriormente evaluar su biodegradación. Siguiendo esta indicación se obtuvieron seis tratamientos térmicos (70°C, 32 h; 60°C, 98h; 60°C, 126 h; 50°C, 8 y 12 días) en los que las MnST-P-PEBD alcanzaron el 5% de ER(%) en corte transversal. Debido a que la resistencia a la ruptura es mayor en el corte longitudinal, se verificó que las películas tratadas con estas seis combinaciones de temperatura y tiempo de exposición, tuvieran un 5% de ER(%) en el corte longitudinal, de las cuales solo la combinación de 50°C, 12 días, presentó el 5% de ER(%).

El PEBD debe tener un IC mayor de 0.1 para garantizar el inicio de la degradación abiótica y de 8.67 para favorecer las condiciones de susceptibilidad de biodegradación. Las P-PEBD-TO termo-oxidadas a 40, 50, 60 y 70°C no se degradaron, ya que presentaron un aumento no significativo de IC con valores de 0 a 0.08. Sin embargo, las MnST-P-PEBD termo-oxidadas a las temperaturas ya mencionadas, tuvieron un aumento significativo del IC con valores de 0.1 a 9. El incremento del IC fue directamente proporcional al Factor Energético (FE), es decir, al aumento de la temperatura y del tiempo de exposición.

Los datos experimentales presentaron una sola combinación de temperatura y tiempo de exposición que alcanzó los parámetros establecidos para susceptibilidad de biodegradación (peso molecular $< 6,000 \text{ g mol}^{-1}$, ER (%) $= < 5\%$, é IC mayor a 0.1), fue de 50°C , 12 días.

Fue necesario determinar el tiempo de exposición que requieren las MnST-P-PEBD a las temperaturas de 70°C y 60°C , para obtener las condiciones de susceptibilidad de biodegradación (IC de 8.7 y ER(%) menor del 3%). La determinación se realizó por medio de las ecuaciones de tendencia indicadas en la patente en trámite MX/a/2015/003791, lo que dio como resultado que si la etapa termofílica del proceso de compostaje dura 70°C , 97 horas o 60°C , 138 horas, se alcanza un DA(%) del 95%, y un peso molecular menor de $6,000 \text{ g mol}^{-1}$.

Jakubowicz; 2003 evaluó el efecto de la cantidad de oxígeno (5% y 10%) en el flujo de aire en la termo-oxidación (50°C , 60°C y 70°C) de MnST-P-PEBD, sin detectar diferencia significativa en las mediciones de peso molecular. También evaluó el efecto de la temperatura, en donde sí encontró diferencia significativa en las mediciones del PM, ya que a los 8 días de tratamiento obtuvo valores de $4,000 \text{ g mol}^{-1}$ a 70°C ; $13,000 \text{ g mol}^{-1}$ a 60°C y $30,000 \text{ g mol}^{-1}$ a 50°C .

Roy, et al., 2006 indicaron que P-PEBD foto-oxidadas durante 25 días, en concentraciones de 0.1 pcr (partes por cien de resina), 0.15 pcr y 0.2 pcr de CoST, reducen su PM en $11,000 \text{ g mol}^{-1}$, $10,000 \text{ g mol}^{-1}$ y $7,000 \text{ g mol}^{-1}$ respectivamente.

Roy, et al., 2009 termo-oxidaron CoST-P-PEBD y MnST-P-PEBD utilizando concentraciones de 0.5% w/w durante 75h, a 70°C , con valores de IC de 14 y 11 respectivamente, mientras que a las 150 horas ya no se pudo cuantificar por la destrucción de la película. Confrontando la información obtenida con los resultados de las películas estudiadas se observa que estas se degradaron en menor tiempo, ya que a 50°C , 8 días, se obtuvieron valores de $9,000$ y $8,000 \text{ g mol}^{-1}$ aproximadamente. En esta investigación se utilizaron diferentes concentraciones de aditivos pro-oxidantes, las cuales se denominarán CA1 y CA2, para las MnST-P-PEBD, dichas concentraciones están especificadas en la patente en trámite MX/a/2015/003791. Cabe mencionar que CA1 es menor de CA2 y diferente de 0.1pcr que es la concentración utilizada para las CoST-P-PEBD (**Tabla 4.8**).

En la **Figura 4.15** se observa que la degradación abiótica de las películas presenta una tendencia de tipo potencial en las cuatro temperaturas estudiadas (40°C , 50°C , 60°C y 70°C). La velocidad de degradación fue menor a los 40°C debido a que después de 48 días presentó un 33% de degradación abiótica. A 50°C se presentó una degradación mayor del 95%, a los 16 días; a 60°C , 128 horas (5.3 días) se tuvo un DA(%) del 80%, mientras que a los 70°C , 32 horas, las películas se degradaron 41%.

Tabla 4.8. Valores de PM y tratamientos térmicos de las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD.

Tipo de material	Tratamiento térmico	Concentración de aditivo (pcr)	PM (gmol ⁻¹)	Mn
MnST-P-PEBD	60°C 32 h	CA1	53,612	17,286
	60°C 32h	CA1	54,957	11,097
	50°C 8 días	CA1	8,990	3,247
	50°C 12 días	CA1	5,444	2,034
	50°C 12 días	CA1	5,285	2,143
	50°C 16 días	CA1	3,226	971
	50°C 16 días	CA2	3,963	904
CoST-P-PEBD	50°C 8 días	0.10	7,785	1,684
	50°C 12 días	0.10	2,235	889
	50°C 16 días	0.10	6,085	2,628
	50°C 21 días	0.10	4,805	1,234

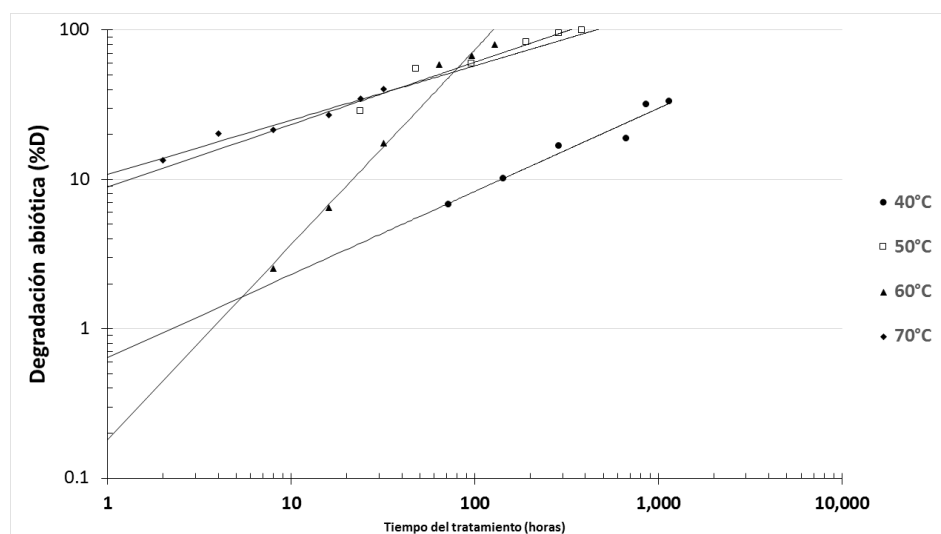


Figura 4.15. Degradación abiótica de las MnST-P-PEBD a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.

4.1.2.2.2 Evaluación a temperatura variable.

Para evaluar teóricamente la susceptibilidad de biodegradación de las MnST-P-PEBD en casos reales de compostaje, se analizaron las rampas de temperaturas de procesos de compostaje en nueve casos de estudios reportados en la literatura. En estos casos de estudio donde las materias primas fueron diferentes mezclas de residuos orgánicos o de lodos de aguas residuales, se les cuantificó el tiempo que dura cada temperatura (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) en los perfiles de temperatura de cada uno de los nueve procesos de compostaje reportados. Con las ecuaciones del DA (%) de la patente en trámite MX/a/2015/003791, se cuantificó el IC con el tiempo que dura cada temperatura. Con el IC calculado y la **Ecuación 3.4** se estimó el DA (%), con lo anterior en la **Tabla 4.10** se observan los cálculos de IC y DA (%) obtenidos para cada temperatura de la rampa de temperaturas del proceso de compostaje.

En la **Tabla 4.9**, se presentan los valores del índice de carbonilo (IC) y del porcentaje de degradación abiótica DA (%) que tendrían las MnST-P-PEBD, si estuvieran en esos procesos de compostaje a las temperaturas y tiempos indicados en la misma tabla. Se observa que en los nueve casos de estudio se obtendría un 8.3% de DA (%) máximo a la temperatura de 40°C. En tres casos de estudio se alcanza la temperatura de 50°C en periodos entre 480h y 1536h, en estas condiciones las películas tienen un DA(%) mayor del 99% en las primeras 480h, cabe mencionar que en estos casos, no se alcanzan los 70°C del proceso de compostaje. Por otro lado, en los seis casos de estudios restantes la temperatura de 50°C dura entre 24 y 240 horas, el DA(%) osciló entre 34 y 87%, y el proceso de compostaje alcanza los 70°C.

Para el caso de estudio citado por **Sikora, et al., 2004**, el proceso completo duró 1920h (80días). En las primeras 624h las películas se pueden degradar abióticamente más del 99%, el tiempo restante de 1296 h (54 días) se llevaría a cabo la biodegradación.

Wilson, et al., 2008 reportó un proceso de compostaje de 1380h, donde en las primeras 540h se estimó, que las MnST-P-PEBD se degradaron más del 99%, quedando 35 días del proceso para que se llevara a cabo la biodegradación.

Lacoboni, et al., 2007 reportó procesos de compostaje con las cuatro temperaturas de la etapa termofílica (40°C, 50°C, 60°C y 70°C). Se estimó que las películas alcanzaron más del 90% de DA(%) al finalizar el periodo donde la temperatura fue de 60°C, por lo que restaron entre 264h (11días) y 576h (24 días) para que el material se biodegradara.

Con lo anterior, se observa que es posible alcanzar el DA(%) mayor del 95% (condición encontrada en esta investigación como susceptible de biodegradación), cuando la rampa de temperatura llega a los 50°C o 60°C, por lo que es posible iniciar la biodegradación de las MnST-P-PEBD después de ese tiempo.

Tabla 4.9. Evaluación de la degradación abiótica y susceptibilidad de biodegradación de las películas de polietileno con estearato de manganeso en procesos reales de compostaje.

Autor	40°C			50°C			60°C			70°C		
	Tiempo (h)	IC	DA (%)	Tiempo (h)	IC	DA (%)	Tiempo (h)	IC	DA (%)	Tiempo (h)	IC	DA (%)
Sikora, et al.,2004	144	0.8	8.3	1536	16.9	184	240	15.2	166	0	0	0
Wilson, et al., 2008	72	0.6	6.5	960	14.0	153	360	22.7	249	0	0	0
Lacoboni, et al., 2007	12	0.4	4.9	120	6.0	66	216	13.6	149	264	22	235
	24	0.5	5.2	72	4.9	54	48	3.0	33	576	45	494
	24	0.5	5.2	24	3.2	35	72	4.5	50	576	45	494
Haug, 1993	120	0.7	7.7	24	3.2	35	576	36.4	398	0	0	0
	60	0.6	6.1	480	10.6	116	0	0.0	0	0	0	0
	144	0.8	8.3	240	8.0	87	600	37.9	415	0	0	0
	72	0.6	6.5	144	6.5	71	840	53.1	581	0	0	0

4.1.2.2.3. Degradación abiótica de CoST-P-PEBD.

Las CoST-P-PEBD se prepararon con una concentración de 0.05pcr, 0.10pcr y 0.15pcr de CoST. Estas películas se termo-oxidaron a 50°C durante 24h, y se obtuvo un IC de 0.25, 0.8 para las concentraciones de 0.05pcr y 0.1pcr, las películas con 0.15pcr se destruyeron después de la prueba por lo que resultaron ser un material no factible para cualquier uso, en lugares con temperatura ambiental mayores de 50°C.

Las CoST-P-PEBD con 0.05pcr y 0.10pcr termo-oxidadas a 50°C después de 96 horas, tuvieron un IC de 0.26 y 2.12 respectivamente, motivo por el cual, se decidió utilizar la concentración de 0.10 pcr de CoST en las películas de polietileno (**Figura 4.16**).

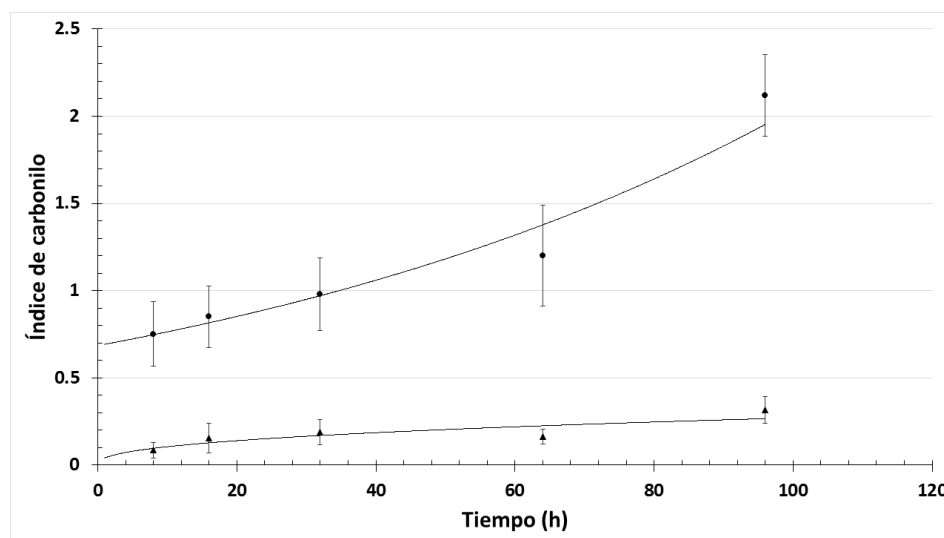


Figura 4.16. Evaluación de la degradación a 60°C mediante el índice de carbonilo, en películas de polietileno con estearato de cobalto. Aditivo con concentración de 0.1 pcr (●) y 0.05 pcr (▲).

Está reportado que el CoST degrada más el PEBD que el MnST (**Magagula; 2009**), por esta razón se analizó la degradación de las películas de CoST-P-PEBD mediante el IC, en tiempos de una hasta 52 horas, y temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. Lo anterior permitió observar que durante las primeras horas del tratamiento, las CoST-P-PEBD tienen una velocidad de degradación menor que las de MnST-P-PEBD (70°C,6h; 60°C,10h; 50°C, 24h; y 40°C,22h). Posterior a esos tiempos las CoST-P-PEBD tuvieron mayor producción de IC que las MnST-P-PEBD. Lo anterior permitió comprobar experimentalmente que el CoST tiene mayor efecto de degradación en las P-PEBD que el MnST (**Figuras 4.17, 4.18, 4.19**).

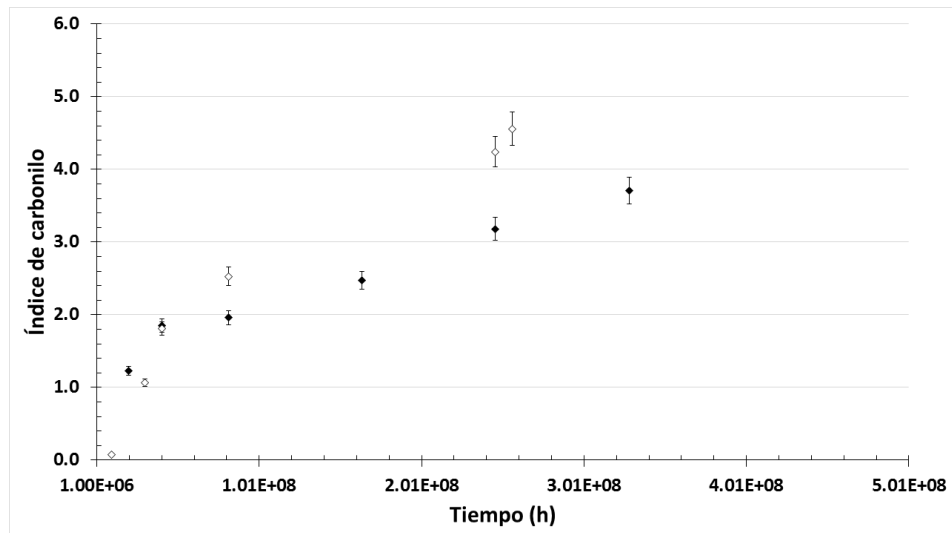


Figura 4.17. Termo-degradación a 70°C de las películas MnST-P-PEBD (◆) y CoST-P-PEBD (◇).

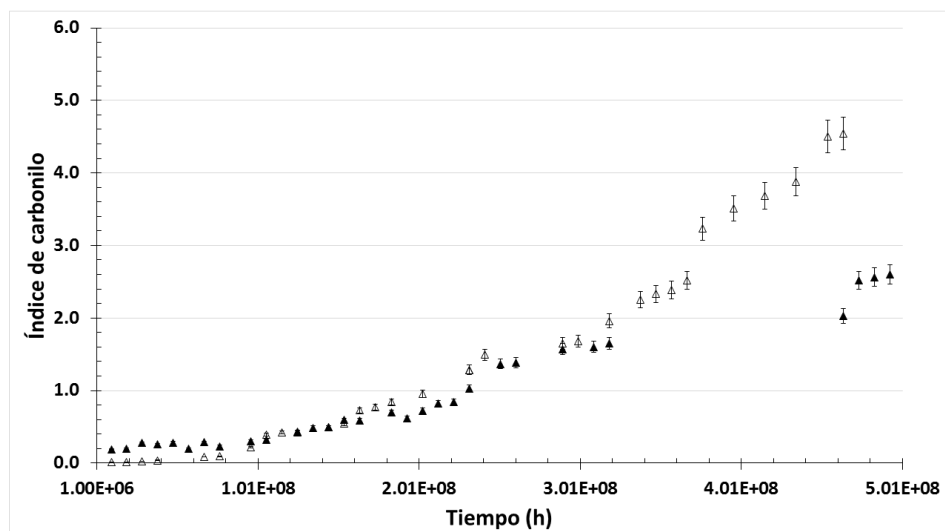


Figura 4.18. Películas termo-oxidadas a 60°C, MnST-P-PEBD (▲) y CoST-P-PEBD (△)

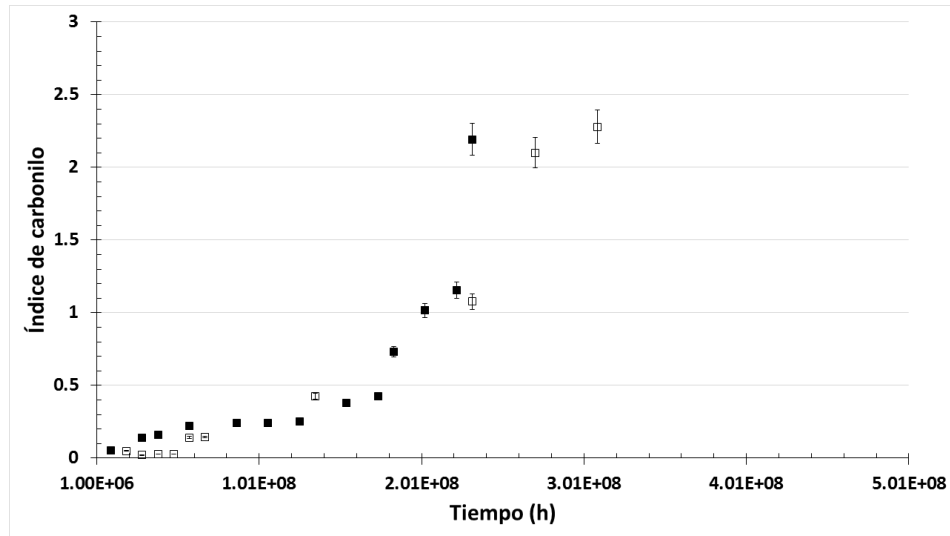


Figura 4.19. Incremento del IC en función del tiempo en películas termo-oxidadas a 50°C, donde MnST-P-PEBD (■) y CoST-P-PEBD (□).

En la **Figura 4.20** se observa que las MnST-P-PEBD y las CoST-P-PEBD termo-oxidadas a 40°C durante 50h, tuvieron un IC de 0.438 y 0.97 respectivamente. En los estudios previos en esta investigación en los que se relacionó el FE con el IC (**Figura 4.4 y 4.8**), las MnST-P-PEBD tuvieron un IC de 0.45 cuando se termo-oxidaron a 40°C durante 72 horas.

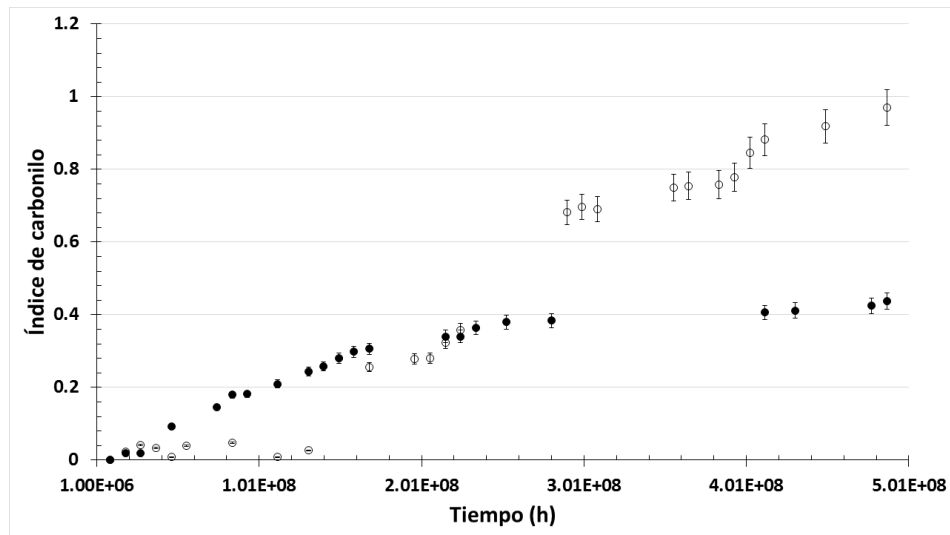


Figura 4.20. IC en función del tiempo, al termodegradar a 40°C las MnST-P-PEBD (●) y CoST-P-PEBD (○).

4.1.3 Selección de las condiciones óptimas de temperatura y tiempo de exposición para que las películas de PEBD con aditivos pro-oxidantes, sean susceptibles a la biodegradación.

La combinación de 50°C con 12 días de tratamiento en las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD, alcanzó los parámetros establecidos para la susceptibilidad de biodegradación (PM<6,000gmol⁻¹, ER(%)=<3%, e IC mayor a 8.67). Este tratamiento es factible en el proceso de compostaje, si se considera que este proceso alcanza temperaturas máximas de 50°C en un tiempo máximo de 16 días, en temporadas de invierno (Sivakumar, et al., 2008).

En esta investigación las MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD se sometieron a dos condiciones diferentes para el análisis de biodegradación. Para la primera experimentación se utilizó composta elaborada a partir de RSU, y las películas se termo-oxidaron a 50°C durante 12 días a 50°C, con una concentración CA1 para las MnST-P-PEBD con un peso molecular de 5,444 gmol⁻¹ y de 0.1 pcr para las CoST-P-PEBD con un peso molecular 2,235 gmol⁻¹.

En la segunda experimentación se utilizó composta elaborada a partir de residuos de poda. Se elaboraron las MnST-P-PEBD con dos concentraciones (CA1 y CA2), las cuales se termo-oxidaron 16 días a 50°C. Para las CoST-P-PEBD se utilizó 0.10 pcr de concentración de CoST, y se aumentó el tiempo de tratamiento a 16 y 21 días a 50°C, por lo que se obtuvieron valores de PM de 6,085 gmol⁻¹ y 2,235 gmol⁻¹ respectivamente.

En la segunda experimentación se espera disminuir el peso molecular de las películas (Tabla 4.10), con el aumento en el tiempo de exposición del tratamiento térmico de las películas, y por consecuencia aumentar el porcentaje de biodegradación.

Tabla 4.10. Características de las películas sometidas a las pruebas de biodegradabilidad.

Aditivo en película	Tratamiento térmico	Concentración de aditivo (pcr)	Peso molecular (gmol ⁻¹)	IC	ER(%)	Tipo de composta	Tiempo (días)
MnST	50°C 12 días	CA1	5,444	8.67	<5%	RSU	90
MnST	50°C 12 días	CA1	5,285	8.67	<5%	RSU	90
MnST	50°C 16 días	CA1	3,226	9.01	<5%	Poda	45
MnST	50°C 16 días	CA2	3,963	9.20	<5%	Poda	45
CoST	50°C 12 días	0.10	2,235	9.53	<5%	RSU	90
CoST	50°C 16 días	0.10	6,085	8.60	<5%	Poda	45
CoST	50°C 21 días	0.10	4,805	8.45	<5%	Poda	45

4.2 Degradación biótica

4.2.1 Reactores con composta de RSU.

4.2.1.1 Cuantificación CO₂ (moles producidos).

Durante el periodo comprendido del 4 de Septiembre al 3 de Diciembre de 2013, se colocaron 300g de composta MSI (Materia Seca Inicial) y 4g de material de análisis en cada uno de los 18 reactores utilizados. La cantidad de plástico que se agregó al reactor corresponde al 1.3% de peso de MSI de composta, porcentaje que es representativo en las plantas de composta, ya que la FORSU se dispone en bolsas de plástico (**Anexo F**).

En las **Figuras 4.21 y 4.22** se observa que en los primeros tres días la producción de CO₂ es constante y de baja concentración (<20 mg/gMSI) en todos los reactores. A diferencia del día 4 al 45 el incremento de la producción de CO₂ tuvo una tendencia logarítmica en el rango de 20mg/gMSI a 340mg/gMSI. A partir de este punto en el tiempo y hasta el día 90 (último día de operación de los reactores) se siguió observando en todos los casos un comportamiento directamente proporcional de la producción de CO₂ respecto al tiempo, pero con una disminución en la rapidez de producción de CO₂. En efecto en las **Figuras 4.21 y 4.22**, se observó que en el día 45 existe un cambio de pendiente (de primer orden a orden cero) en todos los reactores. Todo lo anterior podría relacionarse con la curva característica de crecimiento bacteriano, que a la vez establece el comportamiento de sus productos catabólicos como en este caso el CO₂ (**Madigan, et al., 2011**).

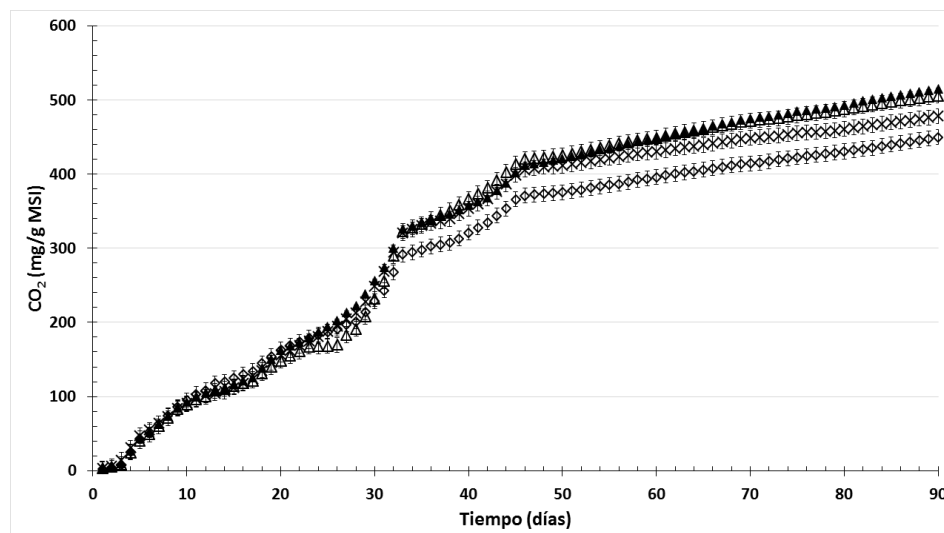


Figura 4.21. Producción de CO₂ en los reactores con composta elaborada de FORSU. Reactor composta (◇), CoST-P-PEBD (△), MnST-P-PEBD (▲), Celulosa (X).

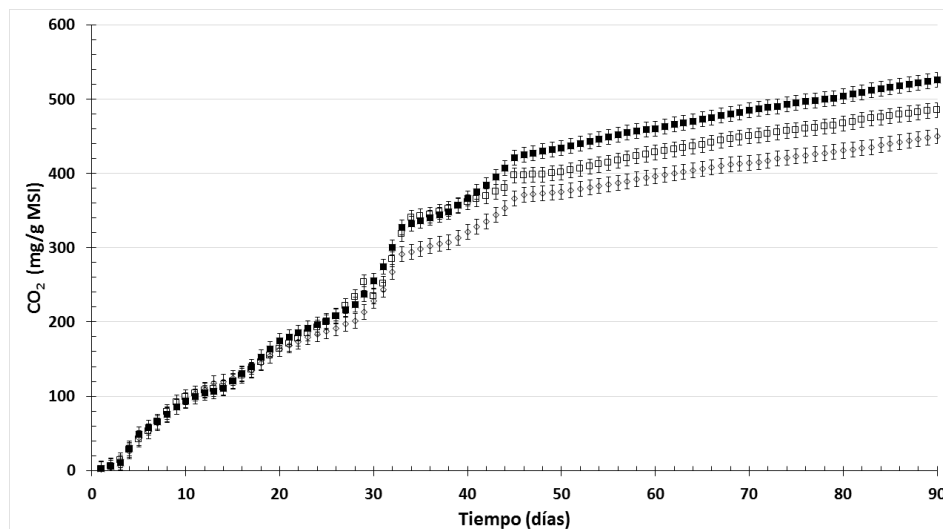


Figura 4.22. Producción de CO₂ en los reactores con composta elaborada de FORSU. Reactor Composta (∇), P-PEBD-ST (\blacksquare), P-PEBD-TO (\square).

En este trabajo, la producción promedio de CO₂ (mg.gMSI⁻¹) fue significativamente mayor ($p < 0.05$) en los reactores con material de análisis, que en el promedio de los reactores control (solo composta); como ejemplo, se observó un incremento entre el 19-30% de producción de CO₂ respecto al control [celulosa (6.3%), P-PEBD-ST (16.9%), P-PEBD-TO (7.9%), MnST-P-PEBD (14.19%) y el CoST-P-PEBD (12.8%)] (Tabla 4.12).

Estos resultados difieren a lo reportado por Selke, et al., 2015, ya que no encontraron diferencia significativa en la producción de CO₂ entre películas de polietileno conformada por un 70% de PEBD y 30% de PELBD con y sin aditivos pro-oxidantes, sometidas a condiciones de compostaje controlado. Sin embargo, se observó la misma tendencia en el incremento de la producción de CO₂ que la presentada en este trabajo. El cambio de pendiente se reportó en el día 60 y la experimentación duró 140 días. La diferencia entre los resultados de los dos trabajos, se infiere a que en Selke, et al., 2015, se utilizaron películas foto-oxidadas con pesos moleculares mayores a 30,000 gmol⁻¹, y este trabajo las películas fueron termo-oxidadas a pesos moleculares entre 2,500 y 6,000 gmol⁻¹.

Barrena, et al., 2011 reportaron una clasificación de la biodegradabilidad de materiales orgánicos a través de medidas de respiración microbiana. Según su índice de respiración, ellos sugirieron que la biodegradabilidad de la materia orgánica se clasifica en tres categorías: Alta biodegradación ($> 5 \text{ mg O}_2 \text{ g Materia Orgánica}^{-1} \text{ h}^{-1}$), media biodegradación ($2 \text{ to } 5 \text{ mg O}_2 \text{ g Materia Orgánica}^{-1} \text{ h}^{-1}$), y baja biodegradación ($2 \text{ mg O}_2 \text{ g Materia Orgánica}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

Tomando en cuenta que en esta investigación se obtuvieron índices de respiración entre 0.15-0.19 mg O₂gMSI⁻¹h⁻¹ (Tabla 4.11), las CoST-P-PEBD y las MnST-P-PEBD se clasifican como materiales de baja biodegradación. Sin embargo, se observa que este índice de respiración es cinco veces menor al reportado por Chiellini, et al., 2003, quienes en 600 días obtuvieron una producción de CO₂ de 1,500 mg/gMSI, el cual es equivalente a un índice de respiración de 0.842 O₂.gMSI⁻¹h⁻¹.

Tabla 4. 11 Producción de CO₂ (mg/gMSI) e Índice de respiración en reactores.

Reactor	Producción acumulada de CO ₂ (mg/gMSI)			Índice de respiración O ₂ (mgMSI ⁻¹ h ⁻¹)
	33 días	43 días	90 días	
CoST-P-PEBD	323.08 ± 19.42	392.13 ± 82.01	507.7 ± 109.10	0.170
MnST-P-PEBD	326.06 ± 31.79	378.07 ± 24.24	514.89 ± 89.70	0.173
P-PEBD-TO	318.55 ± 28.04	345.10 ± 42.28	485.54 ± 36.32	0.163
P-PEBD-ST	326.80 ± 41.91	395.47 ± 40.26	525.78 ± 55.69	0.177
Celulosa	320.43 ± 25.19	376.61 ± 69.34	478.15 ± 106.07	0.160
Composta	291.55 ± 62.70	344.16 ± 19.79	449.69 ± 29.65	0.150

La celulosa y las películas con aditivo no se apreciaron a simple vista después de un mes (**Figura 4.14**). Las P-PEBD sin aditivo quedaron completas después de los 90 días del experimento de biodegradación, esto indica que no se biodegradaron a pesar de que los reactores correspondientes a estas películas produjeron más CO₂ que los reactores control (**Tabla 4.11**) y (**Figura 4.22**). Lo anterior se corroboró ya que finalizado el experimento de biodegradación se sacaron de los reactores las P-PEBD sin aditivo, las cuales se lavaron, se secaron al vacío y se pesaron, lográndose una recuperación del 95%±1% en peso de los 4g iniciales (**Figura 4.23**). **Selke, et al., 2015**, también reportaron que la película de polietileno sin aditivo presentó mayor producción de CO₂ que el control y que la película con aditivo (foto-oxidada 152 h), mismo comportamiento que se obtuvo en este trabajo.

La porosidad es una variable crítica para el diseño de las pilas estáticas de compostaje, ya que su objetivo es tener un nivel constante de oxígeno en la masa de composta sin necesidad de voltear la pila, por lo que para su diseño se debe considerar un 30% de porosidad (**Haug, 1993**). Por lo anterior se infiere que las P-PEBD sin aditivo tuvieron un efecto de agente voluminizador que dio porosidad a la composta, hecho que concuerda con lo reportado por **Maulini-Duran, et al., 2014**, quienes colocaron diferentes agentes voluminizadores (madera y tubos de polietileno) en residuos orgánicos durante el proceso de compostaje. Los reactores con tubos de polietileno, presentaron mayor duración y temperatura en la etapa termofílica, mayor flujo de aireación, índice de respiración y porcentaje de oxígeno, que los que tenían madera y el control con solo residuos. Todo lo anterior se infirió a la porosidad que proporcionaron los tubos de polietileno (**Maulini-Duran, et al., 2014**).

Por lo anteriormente expuesto, en esta investigación no es posible comparar el reactor control (composta), con los reactores P-PEBD-TO y P-PEBD-ST, ya que no tienen las mismas condiciones de porosidad. Las películas P-PEBD-TO y P-PEBD-ST proporcionaron mayor porosidad a la composta, lo que provocó que el aire y oxígeno tuvieran mayor contacto con la masa de la composta acelerando con ello el proceso de biodegradación del carbono presente en la materia orgánica de la composta.

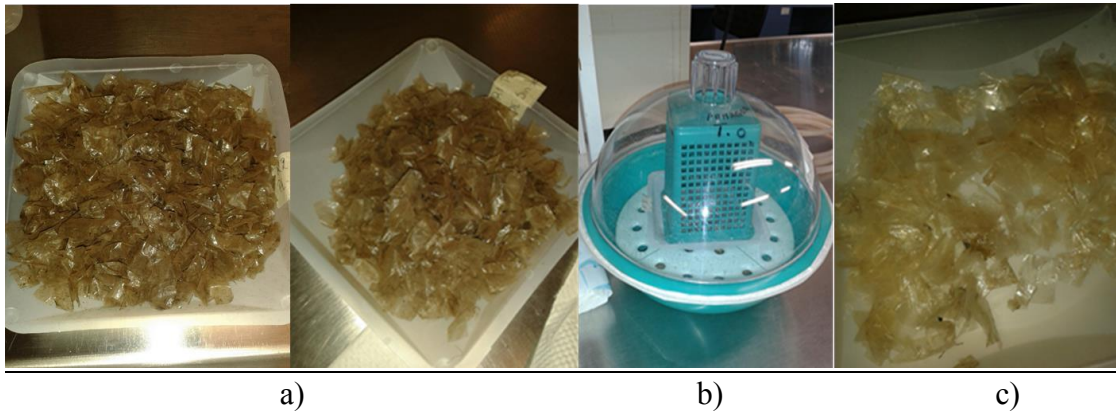


Figura 4.23. a) Películas de polietileno sin aditivo sin lavar, después de 90 días del proceso de compostaje, b) Secado de películas al vacío, c) Películas sin aditivo lavadas y secadas.

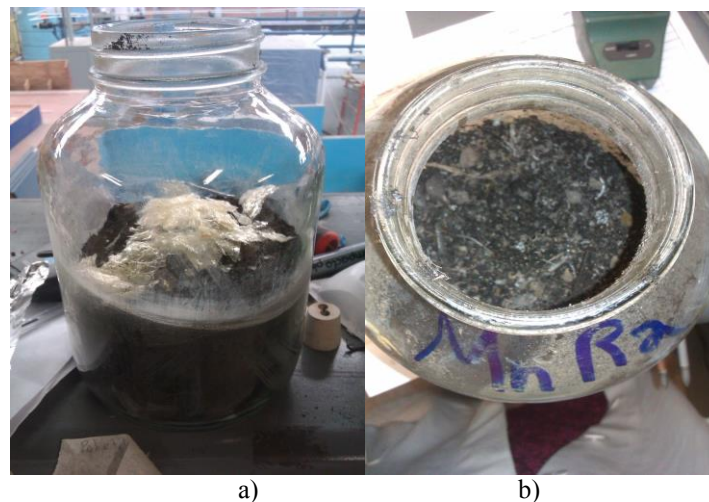


Figura 4.24. a) Reactores (día 0), b) Reactores con MnST-P-PEBD (30 días).

Chiellini, et al., 2003, colocaron películas de polietileno con aditivo TDPA termo-oxidadas con un peso molecular de $6,720 \text{ g mol}^{-1}$, papel filtro como control positivo y composta madura como control, en un proceso de compostaje controlado. Se observó la misma tendencia que la reportada en este trabajo, pero con mayor concentración en la producción de CO₂ y menor rapidez. Ya que la producción de CO₂ fue constante y de baja concentración los primeros 150 días en todos los reactores control y con películas (200mg), mismos días en los que no hubo diferencia significativa en la producción de CO₂ entre reactores. Por otro lado, el reactor que contiene el control positivo (papel filtro) tuvo esta fase en diez días y presentó diferencia significativa en la producción de CO₂ (mg/g MSI), respecto a los demás reactores, a partir del día once.

Al igual que lo reportado por Chiellini, et al., 2003, en este trabajo se realizó un análisis de varianza de medidas repetidas, el cual indicó que a partir del día 30 se observó una diferencia significativa ($p=0.004$, con un nivel de confianza del 95%) en la producción de CO₂ entre todos los reactores (P-PEBD-ST, P-PEBD-TO, MnST-P-PEBD, CoST-P-PEBD, celulosa y composta) (Figura 4.31 y 4.22).

Por otra parte, se aplicó el Modelo de Gompertz referente a la producción de CO₂ (Martínez-Valdez, et al., 2015). Los valores obtenidos de la constante de mineralización k (<0.612) para cada reactor indican que el proceso es de lenta degradación (Tabla 4.12), según lo reportado por Rodríguez-Fernández, et al., 2011 ($k=0.024-0.120$), Ponsá, et al., 2011 ($k=0.024-0.120$), Komilis, 2006 ($k= 0.005-0.060$). Esto significa que independientemente de la producción de CO₂ que se alcance, la rapidez de esta es baja en comparación con otros procesos biológicos como el reportado por Martínez-Valdez, et al., 2015 quienes reportaron valores de k de 2.9-3.53 para procesos de rápida mineralización de FORSU.

En cuanto a la producción de CO₂ cuantificada a los 90 días de esta investigación (449.15-574.54 mg/gMSI), es considerablemente menor que las reportadas por Selke, et al., 2015 (16,000-19,000 mg/gMSI). Aunque cabe destacar que los autores hacen alusión que su material no presentó degradación alguna, fenómeno que si se suscitó en este trabajo, haciendo mención que es el objetivo principal de esta investigación.

Además de lo anterior, la Tabla 4.12 presenta el coeficiente de correlación de la aplicación del modelo Gompertz a los datos. En todos los casos fue >0.9 y en el caso de la celulosa prácticamente 0.9, lo cual permite predecir con certeza la producción de CO₂, cuya importancia radica en conocer con certidumbre, el tiempo necesario para que se lleve a cabo el consumo total del carbono presente tanto en la composta como en el plástico.

Se comparó el valor de la constante de mineralización k entre los seis reactores y se obtuvo una desviación estándar de 0.0026 entre ellos, sin embargo, se puede observar que la celulosa tiene un valor de k mayor que la composta y que las CoST-P-PEBD y las MnST-P-PEBD. Esto indica que la velocidad de biodegradación de los materiales se realizó en este orden: celulosa $>$ CoST-P-PEBD $>$ MnST-P-PEBD $>$ Composta (Tabla 4.12).

Tabla 4.12. Valores de las constantes del Modelo Gompertz (reactores con composta de RSU).

Reactor	Modelo Gompertz				
	CO ₂ Max mg/g MSI	B	κ d ⁻¹	SC mg/g MSI	R ²
CoST-P-PEBD	574.54	3.62	0.0573	0.409	0.977
MnST-P-PEBD	558.45	3.25	0.0552	1.015	0.917
P-PEBD-TO	456.10	3.07	0.0541	1.808	0.917
P-PEBD-ST	527.71	3.42	0.0554	2.359	0.921
Celulosa	495.83	3.36	0.0612	3.626	0.891
Composta de RSU	449.15	3.08	0.0549	1.451	0.913

*Ver punto 3.6.2

En las figuras del Anexo G se puede apreciar a detalle el ajuste del modelo Gompertz a cada uno de los reactores. En todos los casos se observó un tiempo entre 3 y 5 días de producción de CO₂ baja y constante. Posteriormente se observó un incremento en la rapidez de la producción de CO₂ entre los días 4-45 para el CoST-P-PEBD (Figura G.1), 4-42 para el MnST-P-PEBD (Figura G.2), 3-45 para la celulosa (Figura G.3), 5-44 para la composta (Figura G.4), 3-44 para el P-PEBD-TO (Figura G.5), y entre 4-34 días para el P-PEBD-ST (Figura G.6). Después la rapidez de producción de CO₂ se mantiene constante hasta finalizar el experimento.

4.2.1.2. Carbono total teórico de películas de polietileno, de celulosa y de composta.

Antes del tratamiento térmico, se calculó que las P-PEBD con y sin aditivo tuvieron entre 85.69% y 85.71% de Carbono y el papel bond tuvo un 40% de celulosa, la cual tuvo un 44.44% de carbono, el carbono presente en la composta inicial fue el 58% de la materia orgánica. La cantidad de carbono utilizada para estimar el BD (%), partiendo de los cuatro gramos de muestra que se colocaron en los reactores, se reporta en la **Tabla 4.13**. Los resultados del porcentaje de carbono en las películas de polietileno, son similares a los reportados por **Tchobanoglous, 1993**, mediante el análisis elemental que se le realizó al polietileno (85.2%).

Tabla 4.13. Valores del porcentaje de carbono y masa de carbono teórico de cada material.

Reactores con composta de RSU			
Material de análisis	C _t (%)	Masa en el reactor (g)	Carbono teórico (g)
CoST-P-PEBD (0.10 pcr)	85.70	4	3.42800
MnST-P-PEBD (CA₁)	85.69	4	3.42760
P-PEBD-ST	85.71	4	3.42840
P-PEBD-TO	85.71	4	3.42840
Papel bond	40% de celulosa	4	0.71104
Promedio celulosa	44.44	1.6	0.71104
Composta RSU	20.29	304	61.69400

CA₁= Concentración de estearato de manganeso patentada.

4.2.1.3 Estimación del porcentaje de biodegradación

Al utilizar la **Ec. 3.12** referente a la metodología propuesta por la ASTM D 5338, se obtuvo un 100% de biodegradación de la celulosa al día 21, de las CoST-P-PEBD al día 38 y de las MnST-P-PEBD al día 75 (**Figura 4.25**). En los tres casos se obtuvieron valores mayores al 100% de biodegradación al día 90 del experimento.

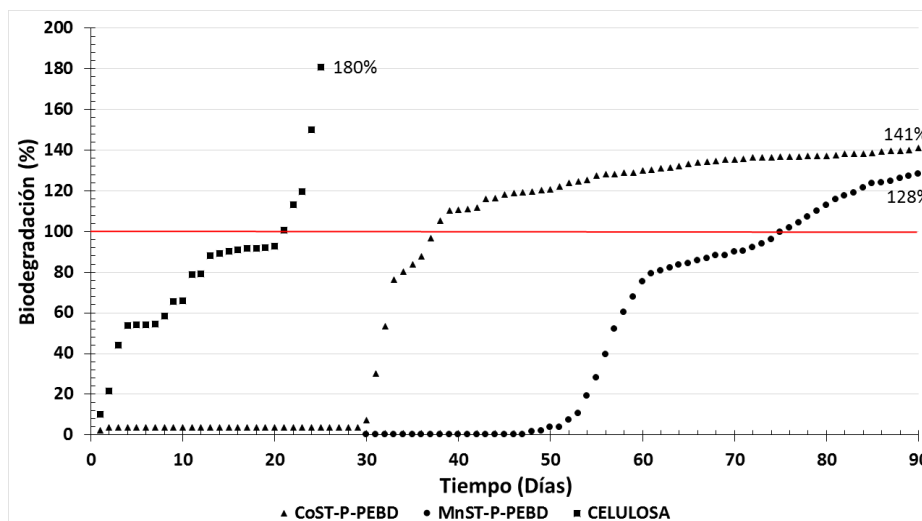


Figura 4.25. Cálculo del BD(%) realizado con la metodología de la ASTM (Ec. 3.12).

Lo anterior pudo ocurrir debido a que el cálculo de la ASTM D 5338, considera que la diferencia entre la producción de CO₂ del reactor control (solo composta) y la del reactor con la película con aditivo (CoST-P-PEBD ó MnST-P-PEBD), es correspondiente a la producción de CO₂ exclusivamente de la película. Sin embargo, cuando la película con aditivo comienza a biodegradarse, el metal pesado se desprende y queda en la composta, inhibiendo o aumentando el crecimiento de los microorganismos, lo cual, se reflejará en la degradación de la composta y de las películas.

Esto pudo ocasionar que los microorganismos tomen como micronutrientes el Mn y Co aportado por la película, y favorezca la degradación del carbono orgánico presente en la composta (**Kumar, 2010**). Por lo que, la estimación realizada con la **Ec. 3.12** que solo considera el carbono teórico de la película, sobrepasa el 100%, ya que la composta presente en el reactor con película produce más CO₂ que la composta presente en el reactor control.

Como se explicó en el punto 4.2.1.1.1 a partir del día 30 se observó una diferencia significativa en la producción de CO₂ (mg/g MSI) entre los reactores control y los que contenían los materiales a analizar. Por esta razón se determinó nuevamente el BD(%) siguiendo la ASTM D 5338, considerando como día 0 el carbono convertido en CO₂ a partir del día 30 (**Figura 4.26**). Con estas nuevas estimaciones se obtuvo en el día 90, un BD(%) del 100% para la celulosa, del 74.25% para las MnST-P-PEBD y del 62.74% para las CoST-P-PEBD.

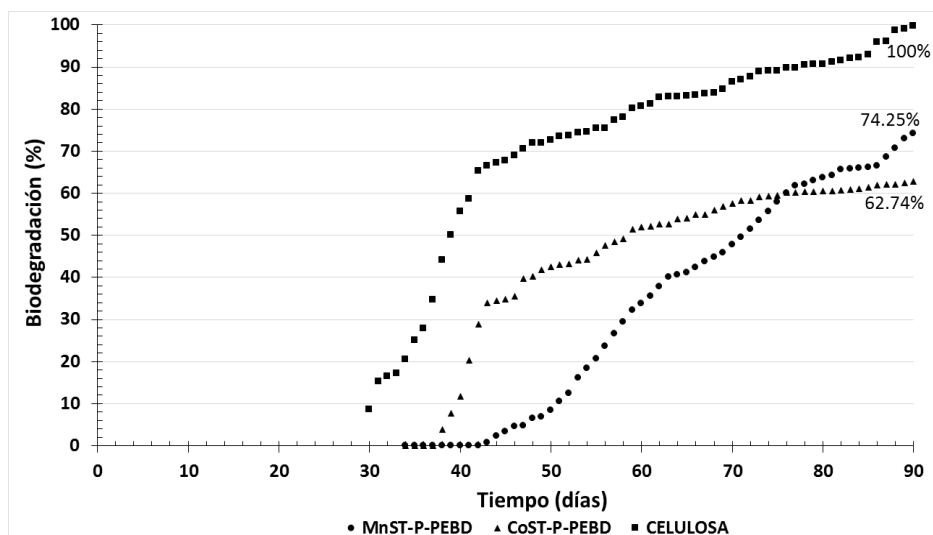


Figura 4.26. Cálculo del BD(%) realizado con la metodología de la ASTM (Ec. 3.12).

Estos BD(%) son mayores a los reportados por Selke, et al., 2015, los cuales fueron estimados con la metodología propuesta por la ASTM D 5338 y en un ambiente controlado de compostaje. Ellos obtuvieron un 30% de biodegradación en su control positivo (celulosa), lo que indica que la biota no fue suficiente para biodegradar el material de análisis y, por consecuencia, las películas de polietileno con y sin aditivo con las que trabajaron no se biodegradaron más del 5%. Otro aspecto importante, es que las películas tenían pesos moleculares mayores de $30,000 \text{ gmol}^{-1}$, por lo que no eran susceptibles de biodegradación.

Al utilizar la Ec. 3.13, que considera el carbono teórico tanto del material como de la composta, se obtuvo en el día 90 una biodegradación de 77% para la celulosa, 64.39% para las CoST-P-PEBD, y 65.56% para las MnST-P-PEBD (Figura 4.27).

Los porcentajes de biodegradación de las Figuras 4.26 y 4.27 son similares, pero en menor tiempo, a los reportados por Chiellini, et. al., 2003, quienes obtuvieron 60% de biodegradación en 600 días, en las películas de polietileno con aditivo TDPA y termodegradada hasta obtener un peso molecular de $6,720 \text{ gmol}^{-1}$. Cabe mencionar que en esta investigación se utilizaron las MnST-P-PEBD con un peso molecular de $5,444 \text{ gmol}^{-1}$ y las CoST-P-PEBD con un peso molecular de $2,225 \text{ gmol}^{-1}$, estos valores influyen en que la biodegradación se lleve más rápido.

Considerando que la MnST-P-PEBD tuvo un PM de $5,444 \text{ gmol}^{-1}$ y la CoST-P-PEBD uno de $2,235 \text{ gmol}^{-1}$, se esperaba mayor biodegradación en la CoST-P-PEBD que en la MnST-P-PEBD. Sin embargo, el metal pesado de cobalto pudo haber tenido un efecto de inhibición en el crecimiento de los microorganismos, que consumen como micronutrientes elementos como el boro, calcio, cloro, cobalto, hierro, manganeso, magnesio, molibdeno, selenio, sodio y zinc. Estos compuestos son indispensables en cantidades mínimas, aunque cuando se encuentran en cantidades mayores a las estrictamente necesarias, puede resultar tóxico para los microorganismos implicados en el compostaje, observándose una disminución de la microbiota y por consecuencia en la degradación del material.

Lo anterior explica la posible causa de que las CoST-P-PEBD se biodegradaron menor que las MnST-P-PEBD, a pesar de que tienen menos peso molecular, pero con la posibilidad de que el Cobalto resultara tóxico para los microorganismos.

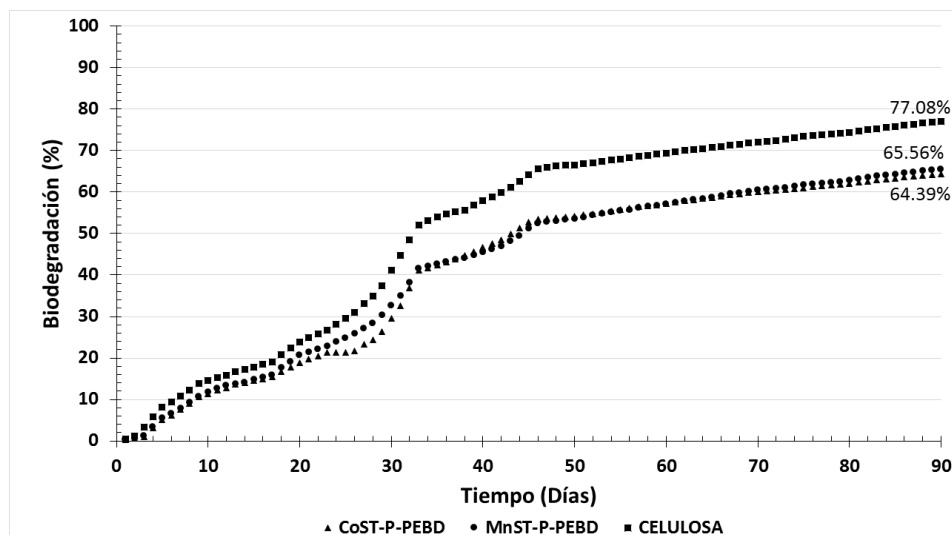


Figura 4.27. Cálculo del porcentaje de biodegradación realizado con la Ec. 3.13.

Selke, et al., 2015, realizaron un experimento de análisis de la biodegradación de películas de polietileno con y sin aditivo en condiciones de compostaje durante 140 días. Estas películas se pretrataron fotolíticamente durante 152h con una irradiancia de 0.80 W/m^2 , las películas con aditivo se degradaron hasta tener $M_w=31,000 \text{ g/mol}$, $M_n=5,520 \text{ g/mol}$, índice de polidispersidad de 5.7, $ER(\%) < 25\%$ y un $IC=0.5$. Como ya se mencionó en el punto 4.1.3, estas condiciones no son susceptibles de biodegradación, por lo que resulta congruente que hayan obtenido $< 5\%$ de $BD(\%)$, a los 140 días del experimento de biodegradación.

Se comprueba que a pesos moleculares menores de $6,000 \text{ g/mol}$, se obtienen mayores biodegradaciones de las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes, ya que Ojeda, et al., 2009, analizaron bolsas de polietileno oxobiodegradables con aditivo d_2w que contiene cobalto y su PM inicial fue de $183,000 \text{ g/mol}$. Estas bolsas estuvieron a la intemperie durante 7 y 30 días, reduciendo su PM a un valor mayor de $28,000 \text{ g/mol}$ (no se especifica el valor exacto). Posteriormente se cuantificó la biodegradación en medio de compostaje y se tuvo como resultado que después de tres meses, se biodegradaron 6% la tratada 30 días y 2 % la tratada 7 días. Sin embargo, el polietileno sin aditivo se biodegradó 0.5 y 1% (7 y 30 días a la intemperie). Por otro lado, películas con aditivo d_2w que estuvieron a la intemperie durante un año, fueron sometidas a un medio de compostaje controlado a 25°C y 58°C consiguiendo una biodegradación del 5% y 12% respectivamente.

En otros estudios, también se ha analizado la biodegradación de plásticos con aditivos marca Willow Ridge plastics (plástico A) y Ecosafe Plastic (plástico B), bajo condiciones controladas de compostaje, se utilizó una bolsa composteable como control positivo, siguiendo la ISO-14855-1,2004. En 55 días hubo una producción de 400mgCO₂ para el plástico A, 1200mgCO₂ el material de referencia, 200 mgCO₂ plástico b; obteniendo en 55 días 70% de biodegradación el material de referencia, 20% de biodegradación el plástico A y 0% de biodegradación el plástico B. En este estudio realizaron análisis de regresión mediante el modelo de crecimiento logístico, para obtener la correlación entre el CO₂ producido por el inóculo y el material analizado, utilizando el software Sigma-Plot 9 (Mohee, et al., 2007).

Con las dos estimaciones, se obtuvieron BD(%) mayores del 60% en 90 días. Estos porcentajes son mayores a los reportados por **Ojeda, et al., 2009; Chiellini, et al., 2003, 2006 y 2009; y Reddy, et al., 2005**. Cabe mencionar que el tiempo de 90 días utilizado para esta investigación es factible en el proceso de compostaje y menor que los tiempos realizados en otras investigaciones.

La estimación realizada con la **Ec. 3.12**, sigue la metodología propuesta por los estándares internacionales, por esta razón, se pueden comparar los resultados con otras investigaciones. Con la **Ec. 3.13**, se propone aplicar este nuevo método para la estimación de la biodegradación, el cual considera el carbono de la composta y de la película, por lo que se elimina el error de no considerar el efecto que aportan los aditivos al proceso de compostaje.

4.2.1.4 Parámetros de control y monitoreo de los reactores, relación entre la masa de la composta y las películas, antes y después del proceso de biodegradación.

Los requerimientos iniciales de la composta establecidos por la ASTM D 5338 se cumplieron, ya que se requiere una producción de CO₂ entre 64 y 149 mg.g MSI⁻¹ durante los primeros 10 días, un pH inicial entre 7 y 7.3, relación C/N alrededor de 10.

La composta elaborada a partir de RSU presentó homogeneidad en el tiempo cero (antes de ser colocada en los reactores), ya que los parámetros presentados en la **Tabla 4.14**, no presentaron diferencia significativa en el ANOVA; debido a que el porcentaje de nitrógeno osciló entre 1.9%-3.1% (p=0.34), el porcentaje de materia orgánica entre 35%-37% (p=0.9368), el pH entre 7.1-7.3 (p=0.4), la humedad entre 48%-50% (p=0.35) y la relación C/N entre 6.1–10.7. En todos los casos las pruebas de Bartlett y de Levene presentaron valores de p mayores de 0.90 lo que indica que los datos presentan una distribución normal. La homogeneidad en la composta inicial, indica que la diferencia de producción de CO₂ en las pruebas de biodegradación, corresponderá a la biodegradación del material y la influencia que tenga este en la composta.

La humedad de la composta en los reactores se mantuvo entre 40-60% en promedio. Este parámetro es de suma importancia para el transporte de sustancias y nutrientes que son tomados por los microorganismos.

Tabla 4.14. Caracterización inicial de la composta en los reactores

Reactor	pH	C/N	Desv std	MO (%)	Desv std	N (%)	Desv std
P-PEBD-ST	7.15	7.03	±0.75	36.46	±1.23	3.01	±0.25
P-PEBD-TO	7.23	6.14	±0.61	36.13	±0.91	3.41	±0.31
MnST-P-PEBD	7.18	10.55	±1.77	36.96	±0.55	2.03	±0.41
CoST-P-PEBD	7.26	6.91	±1.06	37.28	±0.67	3.13	±0.38
Celulosa	7.30	6.78	±0.57	36.17	±2.58	3.10	±0.32
Composta	7.25	10.68	±1.90	34.99	±2.43	1.90	±0.13

Después de los 90 días del experimento de biodegradación, se observó una reducción del N% y el MO% en cada uno de los reactores, es decir, estos parámetros tuvieron una diferencia significativa con respecto al tiempo (N%, p=0.003, MO%, p=0.005). Esto se debe al proceso de biodegradación de la composta y de las películas. Además entre reactores también se observó una diferencia significativa en los parámetros entre reactores (N%, p=0.023, MO%, p=0.007), lo que indica que las películas de polietileno con y sin aditivo tuvieron un efecto en la composición final de la composta (**Tabla 4.15**).

Las MnST-P-PEBD se biodegradaron 74% y en mayor proporción que las CoST-P-PEBD, lo que se ve reflejado en la **Tabla 4.15**, ya que presentan los menores valores de N% y MO%. Respecto al pH se observó que los tres materiales que se biodegradaron (celulosa, MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD), influyeron en un pH diferente en la composta respecto al control.

Tabla 4.15. Caracterización al final del proceso de compostaje

Reactor	pH	C/N	Desv std	MO (%)	Desv std	N (%)	Desv std
P-PEBD-ST	8.90	3.35	±0.03	17.04	±1.38	2.95	±0.24
P-PEBD-TO	8.94	4.41	±0.85	17.39	±0.79	2.29	±0.05
MnST-P-PEBD	9.48	5.35	±1.56	16.78	±0.70	1.82	±0.39
CoST-P-PEBD	8.80	3.44	±0.68	16.90	±0.91	2.85	±0.47
Celulosa	9.00	3.58	±0.30	17.48	±1.08	2.83	±0.07
Composta	8.91	3.35	±0.27	17.59	±0.90	3.04	±0.08

Los reactores con películas P-PEBD-ST y P-PEBD-TO, finalizaron con menor MO% y N% que el reactor control (solo composta), lo que se debe a que estas películas dieron mayor porosidad a la composta y por consecuencia hubo mayor degradación de la composta. Respecto al pH no hubo diferencia significativa entre los reactores P-PEBD-ST, P-PEBD-TO y Composta, por lo que se infiere que las películas de polietileno sin aditivo solo funcionaron como un material inerte que dio porosidad a la composta.

El proceso de compostaje se lleva a cabo mediante microorganismos que requieren nutrientes en forma disponible para degradarlos. Estos nutrientes se clasifican en macronutrientes y micronutrientes. Los macronutrientes son el carbono, nitrógeno, fósforo y potasio. Entre los micronutrientes se encuentran el boro, calcio, cloro, cobalto, hierro, manganeso, magnesio, molibdeno, selenio, sodio y zinc.

El carbono se considera la fuente principal de energía para los microorganismos, por lo que en el proceso de compostaje toman el carbono orgánico. En el caso de las películas de polietileno, los microorganismos toman el carbono de los ácidos carboxílicos, que se formaron durante la degradación abiótica. El nitrógeno contribuye a la síntesis de proteínas y al crecimiento microbiano.

La relación C/N es importante a nivel metabólico y durante el proceso de división celular, composta inicial tuvo valores C/N alrededor de 10, lo cual contribuye a que los microorganismos consuman el carbono de las películas de polietileno con pesos moleculares considerados bajos (menores de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$). En la **Tabla 4.15** se observa una reducción en la relación C/N en todos los reactores, lo que indica que hubo una degradación de composta, películas y celulosa.

4.2.1.5 Balance de masa en los reactores.

La estimación del carbono inicial y final en la composta es similar al carbono capturado en forma de CO_2 , lo cual sustenta la fase experimental relacionada con la biodegradación. En el punto 4.2.1.3 se reportó que las MnST-P-PEBD se biodegradaron más que las CoST-P-PEBD (74% y 62% respectivamente), esto coincide con que los reactores con MnST-P-PEBD fueron los que más carbono liberaron respecto al reactor control y al CoST-P-PEBD (**Tabla 4.16**).

También se observa el efecto que tienen las P-PEBD-ST y las P-PEBD-TO en la degradación del carbono presente en la composta, ya que como se explicó en el punto 4.2.1.1 estas películas no se biodegradaron, pero si tuvieron un efecto de dar mayor porosidad a la composta, por lo que la materia orgánica presente en la composta se degradó entre 3 y 5% más que en el reactor control (Tabla 4.16).

En la Figura 4.28 se presenta el balance del carbono en el reactor CoST-P-PEBD, en el cual se observa que se agregaron 300g de composta y 4 g de la película, de los cuales 37.28% es materia orgánica. Al finalizar el experimento la masa seca se redujo aproximadamente 44g, de los cuales entre 40 y 42g son carbonos que se convirtieron en CO₂.

Tabla 4.16. Balance de carbono durante el proceso de compostaje controlado.

Reactores	Día 0					C liberado(g)	
	MSI(g)	MO(%)	C(%)	MO (g)	C(g)	Calculado	Cuantificado mediante CO ₂
P-PEBD-ST	304	36.46	21.15	110.84	64.29	0	0
P-PEBD-TO	304	36.13	20.96	109.84	63.7	0	0
MnST-P-PEBD	304	36.96	21.44	112.36	65.17	0	0
CoST-P-PEBD	304	37.28	21.62	113.33	65.73	0	0
Celulosa	304	36.17	20.98	109.96	63.77	0	0
Composta	304	34.99	20.29	106.37	61.69	0	0

Reactores	Día 90					C liberado(g)	
	MSI (g)	MO (%)	C (%)	MO (g)	C(g)	Calculado	Cuantificado mediante CO ₂
P-PEBD-ST	262.38	17.04	9.88	44.71	25.93	38.36	43.59
P-PEBD-TO	262.24	17.39	10.09	45.6	26.45	37.25	40.21
MnST-P-PEBD	262.99	16.78	9.73	44.13	25.6	39.57	42.69
CoST-P-PEBD	260.41	16.90	9.8	44.01	25.53	40.21	42.09
Celulosa	255.08	17.48	10.14	44.59	25.86	37.91	39.64
Composta	267.24	17.59	10.2	47.01	27.26	34.43	37.28

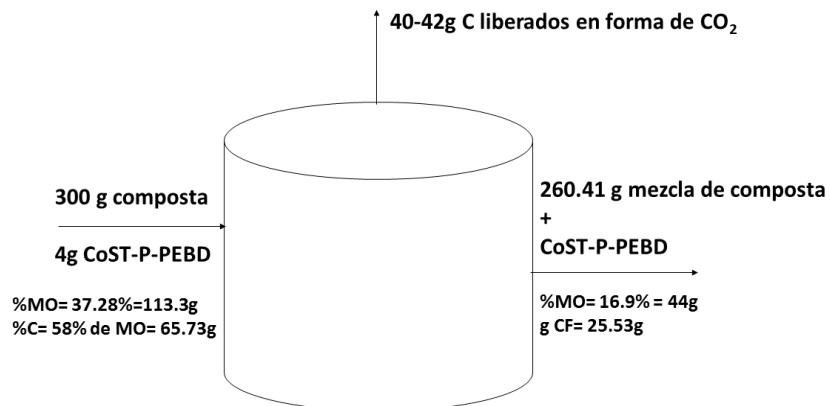


Figura 4.28. Balance de carbono en los reactores con CoST-P-PEBD

4.2.2.1 Cuantificación CO₂ producido (moles)

En este experimento se incrementó a 2.9% el porcentaje de película con respecto a la MSI de composta, con la finalidad de aumentar la diferencia de moles producidos de CO₂ entre los reactores control y los reactores con el material de análisis. Para el periodo comprendido entre los meses de abril y mayo de 2014, se colocaron 200g de composta MSI (Materia Seca Inicial) elaborada de residuos de poda, más 6g de material de análisis correspondiente al 2.9% de peso de MSI, en cada uno de los 12 reactores utilizados.

Como se explicó en la **Tabla 4.10** se utilizaron dos películas MnST-P-PEBD con dos concentraciones y tratamientos térmicos diferentes, y la misma concentración de aditivo se utilizó en la película CoST-P-PEBD, con dos tratamientos térmicos diferentes. La producción promedio de CO₂ fue mayor en los reactores con material de análisis (películas y sacarosa).

En la **Figura 4.29** se observa que en los primeros cinco días la producción de CO₂ es constante y de baja concentración (<14 mg/gMSI) en todos los reactores. A partir del día cinco se observa una diferencia significativa ($p=0.014$) en la producción de CO₂ en los reactores que contienen material de análisis respecto al control. A partir del día 5 hasta el día 40, el reactor con sacarosa presentó una diferencia mayor en la producción de CO₂ con respecto al control, lo que se observa un incremento en la producción de CO₂ 14 a 130 mg/gMSI con una tendencia lineal ascendente. El mismo comportamiento se observó en los demás reactores en concentraciones menores de CO₂ (14-100 mg/MSI). A partir del 40, se obtuvo el mismo comportamiento reportado en las **Figuras 4.21 y 4.22**, en la que se observa en todos los casos un cambio de pendiente (de primer orden a orden cero) y un comportamiento directamente proporcional de la producción de CO₂ respecto al tiempo, pero con una disminución en la rapidez de producción de CO₂. Lo que puede relacionarse con la curva característica de crecimiento bacteriano, que a la vez establece el comportamiento de sus productos catabólicos como en este caso el CO₂ (**Madigan, et al., 2011**).

No hubo diferencia significativa en la producción de CO₂ en las MnST-P-PEBD con las dos concentraciones de MnST (CA1 y CA2) y el mismo tratamiento térmico (50°C, 16 días), lo que se puede relacionar con el peso molecular debido a que su valor es similar en los dos casos (3,226 y 3,963 gmol⁻¹ [**Tabla 4.10**]).

Tampoco se observó diferencia significativa en la producción de CO₂ entre los reactores con las CoST-P-PEBD. En este caso los valores de peso molecular se encontraron entre 4,805 y 6,085 gmol⁻¹, por lo que se puede inferir a valores menores de peso molecular de 6,000 gmol⁻¹, no hay diferencia significativa en la biodegradación del material (**Tabla 4.10**).

Sin embargo, si se observó diferencia significativa entre las películas MnST-P-PEBD y las CoST-P-PEBD. A pesar de que las películas CoST-P-PEBD tuvieron mayor peso molecular que las MnST-P-PEBD, estas tuvieron mayor producción de CO₂.

Las CoST-P-PEBD (t1 y t2) y las MnST-P-PEBD (CA1 y CA2) quedaron fragmentadas después de los 54 días del experimento de biodegradación, esto indica que hubo una parcial biodegradación en las películas a pesar de tener un peso molecular menor de 6,000 g mol⁻¹ y la sacarosa no se apreció a simple vista después del experimento (**Figura 4.30 y 4.31**).

Al determinar el índice de respiración por medio de la producción de CO₂, se observaron en todos los casos valores de O₂ menores a 2 mg.gMSI⁻¹ lo que indica que son materiales de lenta biodegradación. En el caso de la composta al ser madura, el material fácilmente biodegradable ya se convirtió en compuestos húmicos, los cuales son clasificados de lenta biodegradación (**Tabla 4.17**).

El índice de respiración obtenido en esta parte de la investigación es diez veces menor al reportado por **Chiellini, et al., 2003**, quienes obtuvieron una producción de CO₂ de 1,500 mg/gMSI en 600 días (índice de respiración de 0.842 O₂.gMSI⁻¹h⁻¹).

Tabla 4.17. Resumen de valores de las constante de los modelos de la producción de CO₂

Material en el reactor (2.9% en peso seco)	Producción acumulada de CO ₂ (mg/gMSI)				Índice de respiración (O ₂ .mgMSI ⁻¹ h ⁻¹)
	10 días	Desv std	54 días	Desv std	
Sacarosa	29.97	±1.64	194.23	±20.68	0.109
Composta	11.09	±0.11	126.53	±5.63	0.071
MnST-P-PEBD-CA1	23.44	±1.24	135.79	±5.01	0.076
MnST-P-PEBD-CA2	18.37	±5.84	135.93	±0.73	0.076
CoST-P-PEBD-t1	20.05	±0.68	150.52	±3.93	0.084
CoST-P-PEBD-t2	21.07	±3.43	153.48	±4.34	0.086

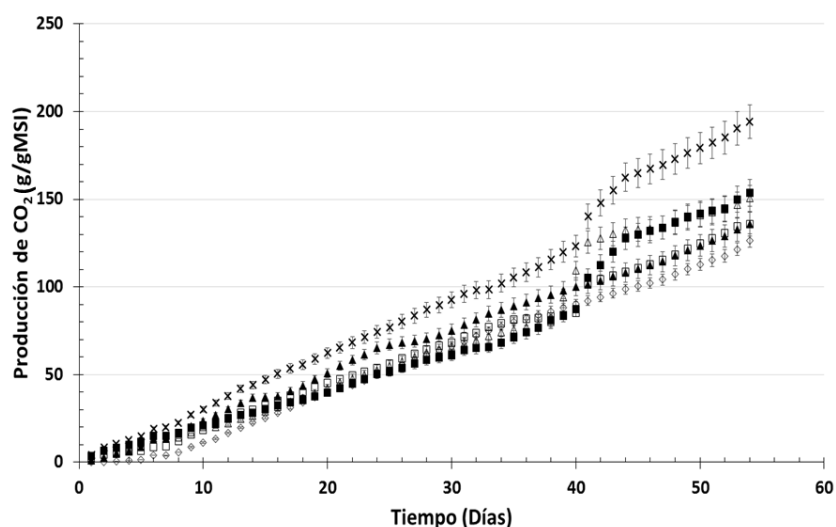


Figura 4.29. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en los reactores con composta elabora de poda. Composta (◇), CoST-P-PEBD-t1 (△), MnST-P-PEBD-CA1 (▲), Celulosa (X) CoST-P-PEBD-t2(■), MnST-P-PEBD-CA2 (□).



Figura 4.30. Reactor con MnST-P-PEBD- CA₁ y MnST-P-PEBD CA₂



Figura 4.31 Reactor con CoST-P-PEBD-t₁ y CoST-P-PEBD-t₂

Además, se aplicó el Modelo de Gompertz en todos los casos (**Martínez-Valdez, et al., 2015**), por lo que se obtuvieron los valores de la constante de mineralización k con valores menores de 0.056 (excepto la sacarosa) lo que indica que el proceso es de lenta degradación (**Tabla 4.18**), según lo reportado por **Rodríguez-Fernández, et al., 2011** ($k=0.024-0.120$), **Ponsá, et al., 2011** ($k=0.024-0.120$), **Komilis, 2006** ($k= 0.005-0.060$). Las figuras que representan este modelo se pueden apreciar en el **Anexo E**.

Tabla 4.18. Resumen de valores de las constante de los modelos de producción de CO₂ 45 días de experimentación

Reactor	Modelo Gompertz				
	CO ₂ Max mg/g MSI	B	κ d ⁻¹	SC mg/g MSI	R ²
Sacarosa	448.12	3.528	0.0269	1,653.39	0.990
Composta	144.03	4.22	0.056	376.83	0.996
MnST-P-PEBD-CA2	212.99	3.44	0.037	779.15	0.991
MnST-P-PEBD-CA1	161.45	3.18	0.048	554.55	0.994
CoST-P-PEBD-t2	200.08	3.518	0.041	23,642.00	0.962
CoST-P-PEBD-t1	336.09	3.97	0.031	2,402.76	0.979

*Ver punto 3.6.2

4.2.1.2.2. Carbono total teórico de las películas de polietileno, de la celulosa y del azúcar

Al cuantificar teóricamente la cantidad de carbono que contienen las P-PEBD con aditivos pro-oxidantes en diferentes concentraciones y sin tratamiento térmico, se obtuvo en promedio un 85.7025% de Carbono $\pm 0.01258\%$ (**Tabla 4.19**). Estos resultados son similares a los reportados por **Tchobanoglous, 1993**, quien hizo un análisis elemental al polietileno y obtuvo un 85.20% de carbono.

Tabla 4.19. Valores del porcentaje de carbono y masa de carbono teórico de cada material.

Reactores con composta de poda			
Material de análisis	Ct (%)	Masa (g)	Ct (g)
MnST-P-PEBD (CA ₁)	85.69	6	5.1414
MnST-P-PEBD (CA ₂)	85.72	6	5.1432
CoST-P-PEBD (0.10 pcr)	85.70	6	5.1420
CoST-P-PEBD (0.10 pcr)	85.70	6	5.1420
Azúcar C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	42.11	6	2.5266
Composta de poda	22.88	200	47.1300

4.2.2.3 Estimación del porcentaje de biodegradación

Se estimó el BD (%) mediante la metodología propuesta por la ASTM D 5338, por lo que se obtuvo a los 54 días, un porcentaje de biodegradación del 100% para la sacarosa, un 96.13% para la CoST-P-PEBD-t1 y un 95.12% para la CoST-P-PEBD-t2. Las MnST-P-PEBD CA1 y CA2 se biodegradaron 37.11% y 37.65%. Quedaron restos de todas las películas, por lo que se observó fragmentación y deterioro en las mismas (**Figura 4.32**). Estas películas se recolectaron, lavaron y secaron al vacío, recuperándose en el caso de las CoST-P-PEBD 1g ±0.5g y en el caso del Mn 1.8g ± 0.7g de los 6 g iniciales. Cabe resaltar que no se pudo recuperar toda la película no biodegradada, ya que algunas partes no se pueden ver a simple vista.

La fragmentación es un fenómeno lítico, es decir, es la descomposición del polímero por medio de una rotura en los enlaces químicos, a través de mecanismos llamados hidrólisis, fotólisis, termólisis. Se debe dar primero la fragmentación, a fin de reducir el tamaño del peso molecular de la película, para posteriormente iniciar la asimilación o biodegradación del material. El deterioro es una degradación superficial que modifica las propiedades químicas, físicas y mecánicas del material, el cual se puede llevar a cabo por factores abióticos (humedad, temperatura, UV) y por factores bióticos (bacterias, algas y hongos), el segundo caso también se conoce como biodeterioro (**Lucas, et al., 2008**).

Cuando se estimó el BD(%) mediante la **Ec. 3.13**, que considera el carbono teórico tanto del material como de la composta, se obtuvieron los siguientes BD(%) en el día 54 de la experimentación: celulosa 80.58%, CoST-P-PEBD-t1 59.12%, CoST-P-PEBD-t2 59.32%, MnST-P-PEBD-CA1 (53.11%) y MnST-P-PEBD-CA2 (53.57%) (**Figura 4.33**).

Estimar la biodegradación mediante la metodología ATSM D 5338 sirve para comparar los resultados con otras investigaciones. Sin embargo, se puede considerar parte del carbono liberado por la composta a la película, lo que se puede refleja en un mayor porcentaje de biodegradación. Por otro lado, el cálculo propuesto por Abrusci, 2003, no se ha realizado para el proceso de compostaje, por lo que en este trabajo se utilizó esos cálculos incluyendo el carbono de composta y película. Se observa que los porcentajes de biodegradación realizados con la **Ec. 3.13** se apegan más a la realidad, ya que quedó película fragmentada.

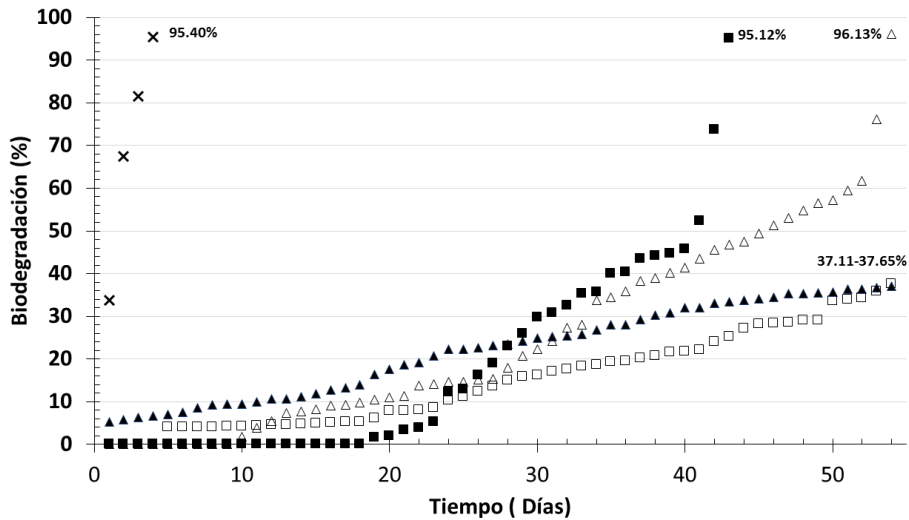


Figura 4.32. Porcentaje de biodegradación según la ASTM D 5338. Celulosa (X), CoST-P-PEBD-t1 (Δ), MnST-P-PEBD-CA1 (▲), CoST-P-PEBD-t2 (■), MnST-P-PEBD-CA2 (□).

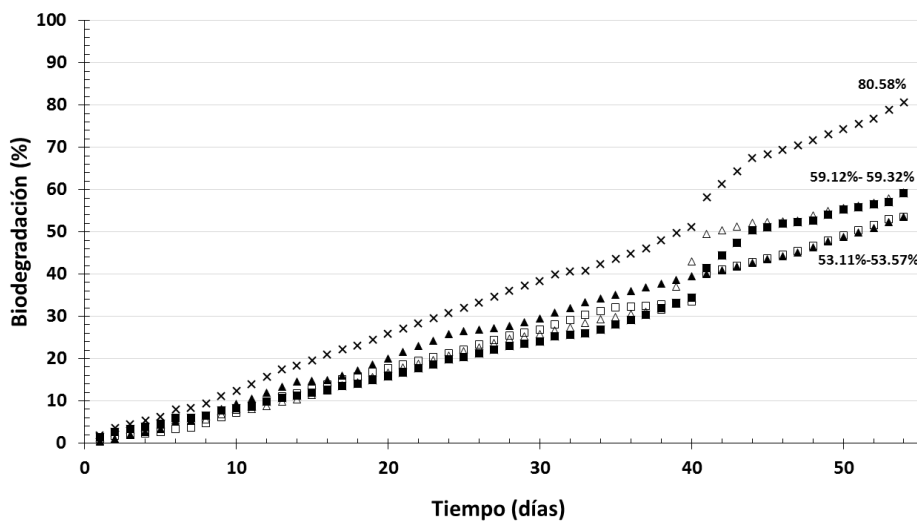


Figura 4.33 Porcentaje de biodegradación según la Ec. 3.13.

Con estos resultados obtenidos, es posible inferir que un peso molecular menor de $6,000 \text{ gmol}^{-1}$, no es significativo para incrementar la biodegradación del material, pero el aditivo que contenga la película, puede influir en inhibir o aumentar la biodegradación de éstas, debido a la aportación del metal pesado en la composta.

4.2.2.4 Parámetros de control y monitoreo de los reactores, relación entre la masa de la composta y las películas, antes y después del proceso de biodegradación.

Al inicio del experimento se mostró homogeneidad en los parámetros de pH y relación C/N. Después de los 54 días las películas CoST-P-PEBD-t1 y t2 presentaron homogeneidad en pH y C/N entre ellas y diferencias significativas respecto a los demás reactores. Esto se infiere a que ambas películas presentaron valores similares de biodegradación. El mismo comportamiento se observó con las MnST-P-PEBD-CA1 y CA2.

Se observó un incremento en el pH de 7.5 al inicio del proceso hasta 8.5 después de 54 días (**Tabla 4.20**). El porcentaje de materia orgánica, de carbono y de nitrógeno disminuyeron durante el proceso de compostaje controlado (**Tabla 4.21**).

Tabla 4.20. pH en reactores con composta elaborada a partir de residuos de poda

Reactores/ pH	Día 0	Día 15	Día 30	Día 45	Día 55
CoST-P-PEBD-t1	7.52	7.7-7.7	8.19-8.32	8.10-8.42	8.32-8.97
CoST-P-PEBD-t2	7.48	7.7-7.8	8.34-8.57	8.38-8.42	8.61-8.65
MnST-P-PEBD-CA1	7.54	7.7-7.8	8.36-8.64	7.97-8.11	8.29-8.51
MnST-P-PEBD-CA2	7.30	7.7-7.8	8.12-8.32	8.35-8.52	8.26-8.58
Sacarosa	7.45	7.8-7.9	8.05-8.47	8.24-8.66	8.18-8.53
Composta	7.50	7.8-7.9	7.97-8.45	8.24-8.36	8.28-8.52

Tabla 4.21. Porcentaje de materia orgánica en reactores con composta de residuos de poda

Reactor	Día 0			Día 54		
	C (%)	N (%)	C/N	C (%)	N (%)	C/N
CoST-P-PEBD-t1	37.27	13.29	2.80	11.51	2.51	4.59
CoST-P-PEBD-t2	37.27	10.73	3.47	14.16	3.2	4.43
MnST-P-PEBD-CA1	37.27	12.41	3.00	11.42	3.04	3.76
MnST-P-PEBD-CA2	37.27	13.45	2.77	11.7	2.8	4.18
Sacarosa	36.00	11.66	3.09	10.2	2.2	4.64
Composta	35.82	14.06	2.55	12.6	2.55	4.94

4.2.2.5 Balance de masa en los reactores.

La determinación del carbono en la composta de cada reactor durante la prueba de biodegradabilidad, indicó que se perdieron entre 35 y 56 g de carbono, de los 206g de composta MSI, lo que es equivalente a una reducción entre el 28 y 33%. Estos datos son congruentes con los gramos de carbonos que se midieron mediante la cuantificación de CO₂ por medio de la titulación, ya que en 54 días los reactores de solo composta produjeron 41g, los de sacarosa 38.75g y los CoST-P-PEBD entre 41 y 43 g y los de MnST-P-PEBD entre 25 y 27g (Tabla 4.22).

Tabla 4.22. Balance de carbono en los reactores con composta elaborada con residuos de poda

Composta poda	Día 0					Carbono liberado (g)	
	MSI (g)	MO(%)	C (%)	MO (g)	C(g)	Calculado	cuantificado mediante CO ₂
CoST-P-PEBD-t1	206	57.58	37.27	118.61	76.78	0	0
CoST-P-PEBD-t2	206	59.30	37.27	122.15	76.78	0	0
MnST-P-PEBD-CA1	206	65.06	37.27	134.02	76.78	0	0
MnST-P-PEBD-CA2	206	64.95	37.27	133.79	76.78	0	0
Sacarosa	206	44.24	36.00	91.14	74.17	0	0
Composta	206	61.76	35.82	127.23	73.79	0	0
Composta poda	Día 54					Carbono liberado (g)	
	MSI	%MO	%C	MO g	C(g)	Calculado	Cuantificado mediante CO ₂
CoST-P-PEBD-t1	158.86	33.87	11.51	53.80	18.29	58.49	41.05
CoST-P-PEBD-t2	160.18	41.64	14.16	66.70	22.68	54.10	41.86
MnST-P-PEBD-CA1	178.90	33.60	11.42	60.10	20.43	56.35	37.03
MnST-P-PEBD-CA2	176.37	34.41	11.70	60.68	20.63	56.15	37.07
Sacarosa	165.33	30.00	10.20	49.60	16.86	57.30	52.97
Composta	160.37	37.05	12.60	59.42	20.20	53.59	34.51

4.3 Cuantificación de metales pesados.

4.3.1 Metales totales y especiación química

La concentración de los metales pesados (Mn y Co) aumentó en todos los reactores después de los 90 días del proceso de compostaje controlado, debido a que la materia orgánica de la composta se transforma en CO₂ y H₂O (**Anexo F**). A pesar de que la concentración de metales es mayor después de los 90 días del proceso, la masa del metal no presentó diferencia significativa entre los reactores Composta, Celulosa, P-PEBD-TO, P-PEBD-ST, y si presentó diferencia significativa en los reactores MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD debido a que la película biodegradada aporta el metal pesado hacia la composta (**Tabla 4.23**).

En la **Figura 4.34**, se observa el balance de masa del Mn y Co en el reactor composta (control sin película). Este balance indica que no hay diferencia significativa en la masa de los dos metales al inicio y después de los 90 días del proceso, el mismo comportamiento se observó en los reactores Celulosa, P-PEBD-TO y P-PEBD-ST. En la **Tabla 4.23** se observa que la concentración de Co aumentó significativamente en el reactor CoST-P-PEBD y la de Mn también aumentó significativamente en el reactor MnST-P-PEBD, en ambos casos las muestras se tomaron los días 0 y 90 del experimento (**Anexo F**).

Tabla 4.23. Concentración total de Mn y Co en todos los reactores a los 90 días del proceso.

Reactor	Mn total (mg/kg)	Mn (mg en reactor)	Co total (mg/kg)	Co (mg en reactor)
Composta 100% t=0*	178.500	54.264	3.124	0.950
Composta 100% t=90**	202.300	54.063	3.949	1.055
MnST-P-PEBD	245.800	63.908	3.511	0.913
CoST-P-PEBD	217.700	56.691	4.287	1.116
P-PEBD-TO	204.700	53.681	3.513	0.921
P-PEBD-ST	200.900	52.712	3.306	0.867
Celulosa	214.716	54.770	3.766	0.961

*t=0, día 0 de experimentación; **t=90, día 90 del experimento

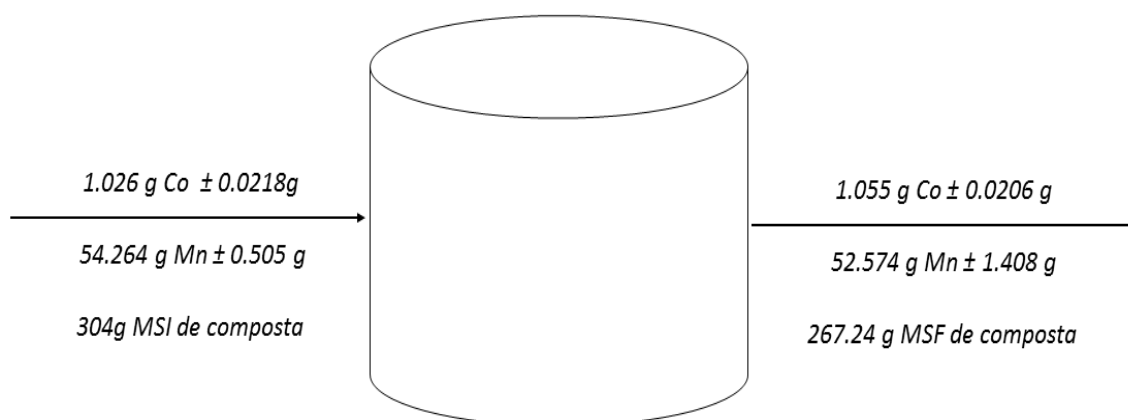


Figura 4.34 Balance de masa del Mn y Co en el reactor composta.

Se realizaron los balances de Mn y Co en los reactores MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD. Hay un incremento en el metal pesado de la composta al final del proceso de compostaje controlado, el cual equivale al 70% del Co que contiene la película CoST-P-PEBD y al 74.21% del Mn que contiene la película MnST-P-PEBD, estos datos son cercanos a los porcentajes de biodegradación estimados con la metodología ASTM D 5338, en los cuales se obtuvo un 62.74% de biodegradación para las CoST-P-PEBD y 74.25% para las MnST-P-PEBD. Lo anterior confirma que las películas se biodegradaron y el metal que contenían éstas quedó en la composta (**Figura 4.35**).

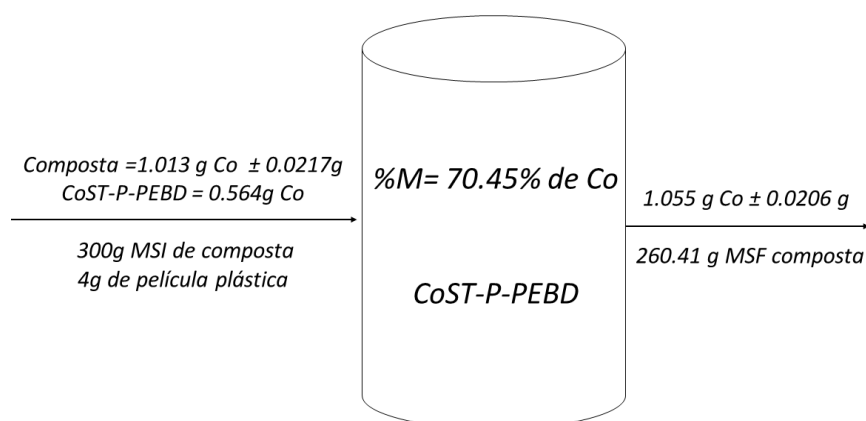


Figura 4.35 Balance de masa de Co en los reactores CoST-P-PEBD

La importancia de la especiación del Mn y Co es dar información respecto al comportamiento de los metales pesados (biodisponibilidad). La especiación química del Mn y Co, mediante la extracción secuencial de **Tessier, 1979**, consiste en extraer el metal en cinco fracciones: intercambiable, asociada a la materia orgánica, asociada a óxidos de Fe y Mn, y la residual (**Tisdell, et al., 1995; Liu, et. al., 2007**) (**Tabla 4.24**).

Tabla 4.24. Características de cada fracción en la especiación química (Sánchez, 2014).

FRACCIÓN INTERCAMBIABLE O SOLUBLE	FRACCIÓN ÁCIDO -SOLUBLE	FRACCIÓN REDUCIBLE	FRACCIÓN OXIDABLE	FRACCIÓN RESIDUAL
–Metales inestables	–Metales ligados a carbonatos	–Tres fracciones	–MO y sulfuros	–Formas químicas estables
–Débilmente adsorbidos por interacciones electrostáticas	–Altamente biodisponible	–Óxidos de Mn	–Oxidante severo	–Ácidos fuertes
–Mayormente biodisponibles	–Potencialmente tóxico	–Óxidos de Fe amorfos	–Baja biodisponibilidad	–Nula biodisponibilidad
		–Óxidos de Fe cristalinos		
		–Menor biodisponible		

En lo que respecta a la especiación química del Mn, el reactor control en el día 0 del experimento (Composta t=0), tuvo mayor concentración de Mn en las especies químicas asociada a carbonatos (45.73%) y asociada a la materia orgánica (42.08%) (**Tabla 4.25**). La fracción asociada a carbonatos, se conoce también como la fracción ácido-soluble, la cual tiene las características de ser altamente biodisponibles y potencialmente tóxicos. Esto se reflejó en las pruebas de toxicidad realizadas en el proyecto **PAPIIT-UNAM IN101413**, cuya composta resultó tóxica para germinación semillas de lechuga (*L. sativa L.*) y lombriz de tierra (*Eisenia foetida*) (**Jiménez, 2015**). El Mn presente en la fracción asociada a la materia orgánica es altamente oxidante y de baja biodisponibilidad.

En todos los reactores después de los 90 días, se redujo la concentración de Mn en las especies químicas asociadas a carbonatos en un promedio de 21.71% ± 1.32% y la asociada a la materia orgánica en 20.28% ± 4.14%, mientras que la especie química asociada a óxidos de Fe y Mn incrementó su concentración a un promedio de 43.29% ± 5.81% (**Tabla 4.25**). El Mn presente en la fracción asociada a carbonatos (alta biodisponibilidad), se transfirió a la fracción reducible, en la que se encuentran los óxidos de Mn y óxidos de Fe en forma cristalina y amorfa, compuestos que son de baja disponibilidad. También el Mn presente en la especie química asociada a la materia orgánica, es altamente oxidable, por lo que también se transfirió a la fracción reducible. Esto se puede ver reflejado en una disminución de toxicidad de la composta.

Tabla 4.25. Cantidad Mn mg por kg de composta base seca

Reactor	F_{int}	F_{ac-sol}	F_{red}	F_{mo}	F_{res}	$M_{T,esp}$	C_T	%R
Composta 100% t=0	1.31	81.62	15.48	75.11	4.87	178.39	178.50	99.94
Composta 100% t=90	2.93	44.64	91.32	50.79	2.60	192.28	202.30	95.05
MnST-P-PEBD	2.10	49.00	89.44	45.89	4.39	190.81	245.80	77.63
CoST-P-PEBD	4.62	44.57	91.58	29.56	3.61	173.94	217.70	79.90
P-PEBD-TO	3.10	47.33	107.03	46.79	4.52	208.77	204.70	101.99
P-PEBD-ST	2.68	45.60	89.45	42.21	4.71	184.64	200.90	91.91
Celulosa	2.90	45.83	81.68	42.35	0.00	172.75	214.72	80.46

F_{int} = Fracción Intercambiable o soluble

F_{ac-sol} = Fracción Ácido-soluble (asociada a carbonatos)

F_{red} = Fracción Reducible (asociada a óxidos de hierro y manganeso)

F_{mo} = Fracción ligada a la materia orgánica

F_{res} = Fracción Residual (asociada a redes silicatadas).

C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica

(Φ)= Biodisponibilidad del metal

%R= Porcentaje de recuperación

$M_{T,esp}$ = Suma de la concentración del metal de las cinco especies

C_T = Contenido total del metal, cuantificado mediante absorción atómica

Lo anteriormente expuesto, se corrobora con la estimación de la biodisponibilidad del Mn. A pesar de que la biodisponibilidad del reactor control (Composta t=90) disminuyó 0.03 después de los 90 días, se observó que la alta biodisponibilidad disminuyó y la baja biodisponibilidad aumentó (**Tabla 4.26**).

Estos resultados concuerdan con lo reportado por **Pere-Cid, et al., 1999**, quienes procesaron ocho tipos de composta a partir de estiércol de cerdo. La caracterización de especiación de metales pesados indicó que la fracción intercambiable tuvo el 13% de Mn, 2% de Zn y <4% de Cu. En la fracción orgánica se encontró cobre en un rango de 47-55%. La fracción de óxidos de Fe y Mn se encontró entre el 30-40% de todos los metales. Seis de las ocho compostas tuvieron 37-59% de Mn en la fracción asociada a óxidos de Fe y Mn, dos de las 8 compostas tuvieron la mayor concentración de Mn en la fracción carbonatada. En promedio el Mn se cuantificó el 48% en la fracción de óxidos de Fe y Mn, 29% en la fracción carbonatada, el 13% en la fracción orgánica y el 6% en la fracción intercambiable.

Tabla 4.26. Biodisponibilidad del Mn y Co en la composta, después de la biodegradación de las películas.

Reactor	Mn				Co			
	Φ	Φ_{Alta}	Φ_{Baja}	Φ_{Nula}	Φ	Φ_{Alta}	Φ_{Baja}	Φ_{Nula}
Composta 100% t=0	0.97	0.46	0.51	0.03	0.52	0.08	0.45	0.10
Composta 100% t=90	0.94	0.24	0.70	0.01	0.41	0.06	0.35	0.06
MnST-P-PEBD	0.76	0.21	0.55	0.02	0.40	0.06	0.34	0.07
CoST-P-PEBD	0.78	0.23	0.56	0.02	0.56	0.12	0.44	0.07
P-PEBD-TO	1.00	0.25	0.75	0.02	0.38	0.06	0.33	0.14
P-PEBD-ST	0.90	0.24	0.66	0.02	0.55	0.10	0.45	0.09
Celulosa	0.80	0.23	0.58	0.00	0.53	0.08	0.45	0.11

El análisis de la especiación química del cobalto indica que al inicio del experimento, en el reactor control (composta en el día 0, t=0), la concentración de Co tuvo mayor porcentaje en la fracción oxidable o asociada a la materia orgánica (59.43%), y en la fracción residual o asociada a redes silicatadas (15%) (Tabla 4.27). Lo que indica que existe una alta posibilidad oxidación de compuestos orgánicos con Co y, los cuales tienen baja disponibilidad; y de compuestos con cobalto asociados a redes silicatadas de nula biodisponibilidad. En este caso el cobalto no tiene efecto en la toxicidad de la composta.

Después de los 90 días del proceso, la concentración de Co se redujo de 59.43% a 34.03% \pm 5.24% en la especie asociada a la materia orgánica, y de 15% a 8.95% \pm 3.02% la especie residual. El Co se transformó a la fracción reducible, formando compuestos de menor biodisponibilidad que la asociada a la materia orgánica. Por lo anterior, se observó que en el reactor con las CoST-P-PEBD, la concentración de cobalto se incrementó en las especies soluble (5.57%) y en la asociada a carbonatos (6.45%), con respecto a los demás reactores (Tabla 4.27).

En los reactores control (solo composta) la biodisponibilidad del cobalto se redujo de 0.52 a 0.41 del tiempo cero a los 90 días. Sin embargo, al comparar la biodisponibilidad de todos los reactores en el día 90, el reactor CoST-P-PEBD incrementó su biodisponibilidad a 0.56 con respecto al reactor control composta que tuvo 0.41. Por otra parte se observó un incremento en la alta y baja biodisponibilidad en el reactor CoST-P-PEBD, hecho que puede incrementar la toxicidad de la composta (Tabla 4.26).

Tabla 4.27. Co calculado mg/kg de composta

Reactor	F _{int}	F _{ac-sol}	F _{red}	F _{mo}	F _{res}	M _{T,esp}	C _T	%R
Composta 100% t=0	0.084	0.154	0.126	1.268	0.320	1.952	3.124	62.468
Composta 100% t=90	0.089	0.154	0.190	1.194	0.246	1.873	3.949	47.431
CoST-P-PEBD	0.239	0.276	0.246	1.632	0.301	2.695	4.287	62.868
MnST-P-PEBD	0.076	0.154	0.152	1.128	0.251	1.760	3.766	46.742
P-PEBD-TO	0.058	0.136	0.169	0.975	0.494	1.832	3.511	52.193
P-PEBD-ST	0.171	0.177	0.199	1.382	0.315	2.244	3.513	63.872
Celulosa	0.100	0.160	0.221	1.283	0.355	2.120	3.306	64.117

Además **Liu, et al., 2007**, también estudiaron el cambio de las especies químicas del Cd, Cr, Pb, Zn, Cu y Ni, durante el proceso de compostaje de lodos de aguas residuales durante 300 horas y observaron que para el Zinc las fracciones Zn-Fred y Zn-Fmo se incrementaron y la Zn-Fres disminuyó durante el proceso de compostaje. La fracción residual se transformó en las fracciones Fint, Fac-sol, Fred, y Fmo y la biodisponibilidad (ϕ) del Zn aumentó de 0.38 a 0.92 durante el proceso de compostaje (**Liu, et al., 2007**).

Para el Cu y el Ni, se incrementaron las fracciones Cu-F_{int}, Cu-F_{ac-sol} y Cu-F_{red}, Ni-F_{int}, Ni-F_{ac-sol} y Ni-F_{red}. La fracción residual se mantuvo constante para el Cu, mientras que para el Ni aumentó un poco. En cuanto a la fracción Cu-F_{mo} fue la predominó en todo el proceso. La biodisponibilidad del Cu inicial fue de 0.84 al final del proceso aumentó a 0.88, mientras que para el Ni la biodisponibilidad se incrementó de 0.5 a 0.6. En el caso del Pb la fracción residual se convirtió a la fracción ligada a la materia orgánica por lo que la biodisponibilidad aumentó, de 0.5-0.78, mientras que las fracciones Pb-F_{int}, Pb-F_{ac-sol} y Pb-F_{red} permanecieron constantes. El Cr se obtuvo en las fracciones orgánicas y residuales en mayor proporción y su biodisponibilidad aumentó de 0.60-0.88 (**Liu, et al., 2007**).

Por ejemplo, **Sawhney, et al., 1996** estudiaron la lixiviación de metales en la composta se estudió en Ar, Ni, Pb, Cr y Cd. Al inicio del experimento observaron una velocidad en la lixiviación del arsénico mayor que en la del Cd, Cr, Ni y Pb, la cual disminuyó antes de que lixiviera el arsénico total. Este comportamiento se debió a que parte del arsénico se encontraba en mayor cantidad en la fracción soluble e intercambiable con respecto a los otros metales y el resto del arsénico estaba en especies que para lixiviar requieren pH ácidos, ya que el proceso de liberación del material resulta lento.

Petruzzelli, 1989 realizó una extracción secuencial de Cu, Pb, Cr, Cd, Ni, en dos compostas elaboradas con la fracción orgánica de los RSU. La especiación soluble en agua, intercambiable (KNO₃), y la adsorbida (DTPA) o complejada por la materia orgánica, fueron las tres reportadas como biodisponibles. Con estos extractantes se obtuvo el 6% del contenido total de todos los metales, con excepción del Cd que fue de 11%.

Por lo anteriormente expuesto, se observó que la concentración de los metales aumentó durante el proceso de compostaje controlado. Además, la fracción biodegradada de las películas con aditivos proporcionaron metal pesado a la composta, ya que el porcentaje que se biodegradó la película, es similar al porcentaje de metal adicionado de la película a la composta.

Respecto a la especiación química del Mn, se observó disminuyó su biodisponibilidad en todos los reactores después de los 90 días del proceso, mientras que el cobalto aumentó su biodisponibilidad, hecho que puede repercutir en la toxicidad de la composta. Un dato importante a destacar, es que la composta elaborada a partir de la FORSU, tomada de la planta de composta de Bordo Poniente, resultó tóxica para la germinación de semillas de lechuga (*L. sativa* L.) y lombriz de tierra (*Eisenia foetida*) (Jiménez, 2015; proyecto PAPIIT-UNAM IN101413).

Esta toxicidad se infiere a que el Mn presentó una biodisponibilidad de 0.97, de la cual 0.46 es alta biodisponibilidad y 0.51 es baja biodisponibilidad. Sin embargo, después de los 90 días del proceso de compostaje controlado, esta biodisponibilidad se redujo considerablemente, lo que puede reducir el efecto tóxico de la composta por el Mn.

4.3.2 Relación entre la biodegradación de las películas y biodisponibilidad de los metales pesados.

Se analizó la relación entre la densidad microbiana, el porcentaje de biodegradación y la biodisponibilidad de los metales Mn y Co, durante los 90 días de la experimentación. Este análisis se hizo en los reactores con composta madura elaborada de FORSU y que contenían las películas MnST-P-PEBD, CoST-P-PEBD, P-PEBD-ST, P-PEBD-TO y celulosa. Cabe mencionar que los datos de densidad microbiana, se tomaron de la investigación realizada en el proyecto **PAPIIT-UNAM IN101413**. Se hizo un conteo de bacterias en placas tanto mesofílicas como termofílicas. En esta investigación se dividió la producción de CO₂ (mg.gMSI⁻¹), entre la suma de las UFC/ml de bacterias mesofílicas y termofílicas, en cada uno de los reactores analizados con la composta elaborada de FORSU.

Al respecto, en las figuras 4.49-4.51, se observa que la producción de CO₂ por UFC.ml⁻¹ se incrementó con respecto al tiempo en todos los reactores, ya que a pesar de que las películas sin aditivo no se biodegradaron (punto 4.2.11), la composta conformada por la FORSU, siempre es susceptible de degradarse por acción microbiana (**Madigan, et al., 2011**).

Por otra parte, las MnST-P-PEBD presentaron significativamente mayor producción de CO₂ (mg.gMSI⁻¹/UFCml⁻¹) y mayor biodegradación que las CoST-P-PEBD (**Figura 4.36**). Este fenómeno se puede deber al Mn presente en la composta y el aportado de las MnST-P-PEBD hacia la composta, el cual se observó en su cuantificación total, disminuyó su biodisponibilidad de 0.94 a 0.76, y se observó que se redujo considerablemente la fracción ácido-soluble, considerada como potencialmente tóxica. Respecto al cobalto, se observó que también se incrementó la cantidad total de cobalto en la composta, sin embargo, la biodisponibilidad aumentó de 0.41 a 0.56 (**Figura 4.37**).

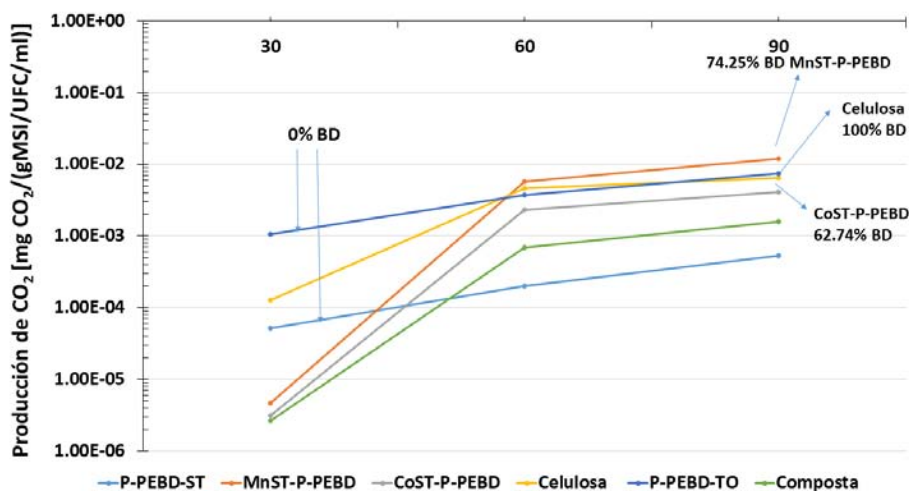


Figura 4.36. Relación entre la producción de CO₂/UFCml⁻¹ y la biodegradación de los materiales.

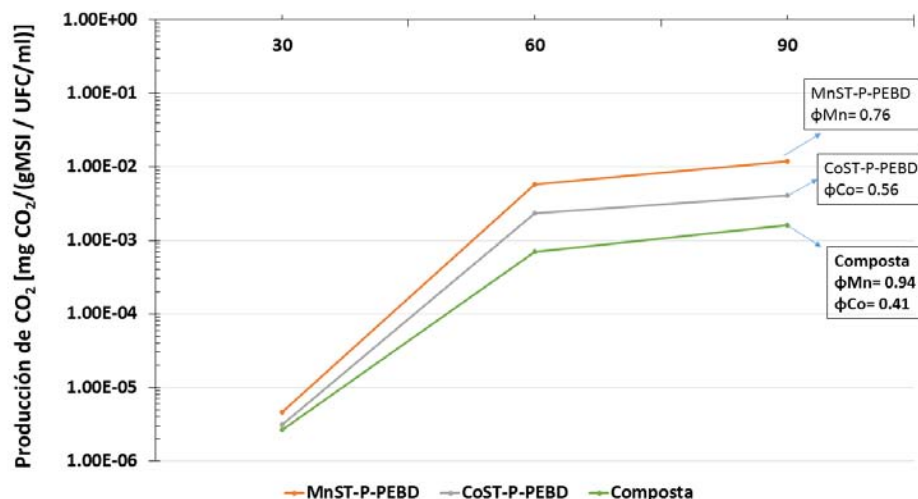


Figura 4.37. Relación entre la producción de CO_2 ($\text{mg}/\text{UFCml}^{-1}$) y la biodisponibilidad de metales en la composta con películas sin aditivo.

A pesar de lo anterior, los reactores con películas sin aditivo, con y sin tratamiento térmico (P-PEBD-TO y P-PEBD-ST) presentaron significativamente mayor producción de CO_2 ($\text{mg}\cdot\text{gMSI}^{-1}/\text{UFC}\cdot\text{ml}^{-1}$), lo cual probablemente se encuentre relacionado con la mayor porosidad que provoca la presencia del material, que a la vez se manifiesta en lo reportado por **Maulini-Duran, et al., 2014; Selke, et al., 2015; y Haug, 1993 (Figura 4.51)**.

El reactor control (solo composta), después de los 90 días presentó biodisponibilidad de $\phi_{\text{Mn}}=0.94$ y $\phi_{\text{Co}}=0.41$, los reactores con polietileno sin aditivo, con y sin tratamiento (P-PEBD-TO y P-PEBD-ST) presentaron un aumento en la biodisponibilidad de los dos metales con respecto al control. Cabe mencionar que estos reactores presentaron una mayor producción CO_2 con respecto al control. Respecto al reactor celulosa también se presentó un aumento en la producción de CO_2 y en la biodisponibilidad del cobalto con respecto al control y sin diferencia significativa con respecto al P-PEBD-ST, sin embargo, la biodisponibilidad del manganeso en el reactor celulosa disminuyó con respecto al control y al P-PEBD-ST (**Figura 4.38**).

La película de polietileno sin aditivo y termo-degradada, presentó un aumento en la producción de CO_2 ($\text{mg}\cdot\text{UFCml}^{-1}$) con respecto a los tres reactores ya mencionados, y disminuyó la biodisponibilidad en los dos metales, en los dos casos, presentó mayor concentración de los metales en la fracción ligada a la materia orgánica (**Figura 4.51**).

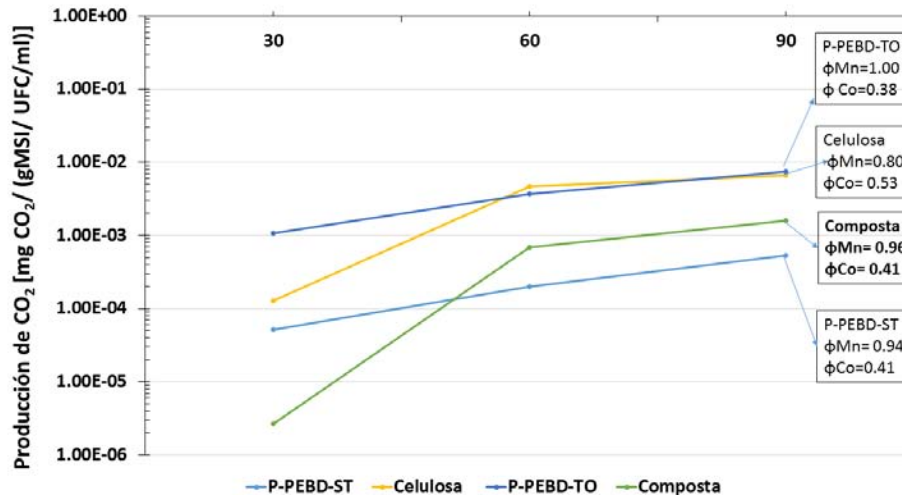


Figura 4.38. Relación entre la producción de CO₂/UFCml⁻¹ y la biodisponibilidad de metales en la composta con películas sin aditivo.

4.3.3 Consecuencias ambientales de los metales pesados.

Por lo anterior, es importante realizar un ejercicio, sobre las posibles consecuencias ambientales que los materiales oxo-biodegradables pueden ocasionar. Considerando un escenario de varios supuestos, se presentan a continuación las consideraciones siguientes:

- Se hace el supuesto de que las bolsas de plástico están elaboradas con el material fabricado en este trabajo, las cuales tienen las características de las MnST-P-PEBD-CA₁ y CoST-P-PEBD.
- Se considera que por cada kilogramo de FORSU llega una bolsa de plástico que pesa 6g. Se tomaron las dimensiones de la pila de composta establecidos en el anexo F, en el que consideran que la pila tiene 348.12kg bolsas de plástico, equivalente a 58,020 bolsas de plástico y al 1% de masa seca.
- Si Bordo Poniente recibe 3,000ton de residuos orgánicos con bolsas de plástico, se están recibiendo 18,000 kg de bolsas/día y 6.57 millones de kg de bolsas/año.
- Se realizó una proyección de residuos orgánicos a 20 años, considerando las especificaciones del punto anterior y una tasa de crecimiento de generación de 1.75% (**Figura 4.39**). Los resultados indican que en 20 años se generarán $2.74 \times 10^{+57}$ toneladas de residuos orgánicos, los cuales necesitarán procesarse y utilizarse en el Distrito Federal. Si estos residuos orgánicos llegan en bolsas se utilizarán en 20 años $1.64 \times 10^{+55}$ toneladas de bolsas de plástico. Si todas estas bolsas se fabricaran con aditivo de estearato de cobalto, se acumularían en la composta $1.55 \times 10^{+51}$ toneladas de cobalto o si todas las bolsas tuvieran estearato de manganeso como aditivo, se acumularían $2.18 \times 10^{+51}$ toneladas de manganeso en 20 años.

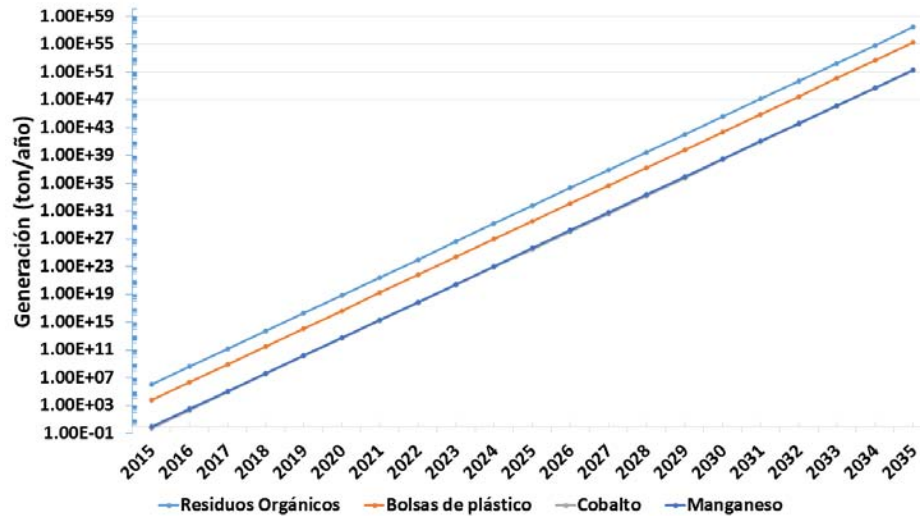


Figura 4.39 Proyección de residuos orgánicos y de Mn y Cobalto que quedarán en la composta.

- Al tomar en cuenta los datos de especiación química obtenidos, se puede estimar el posible destino final de los metales. En la **Figura 4.40**, se observa el porcentaje de cada especie química que tendría la composta, si se le agrega CoST-P-PEBD o MnST-P-PEBD, en las proporciones ya mencionadas.

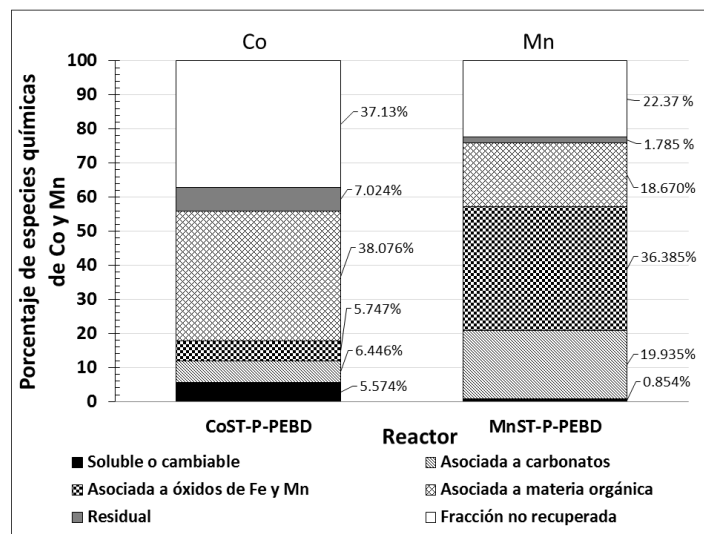


Figura 4.40. Porcentajes de las especies químicas de Co y Mn que se formaron al finalizar el experimento de biodegradación.

En el primer año se aportarán 620 kg de cobalto, y si se considera que el 12% de cobalto (74.2 kg) está en la fracción soluble y la asociada a carbonatos, fracciones que se lixivian a los mantos acuíferos del DF (6,700 millones de m³/año), y que de ellos se toma para consumo 35m³/s, se estima que el agua llega con una concentración de Co de 1.11x10⁻⁵mg/l. Considerando que una persona bebe 2 litros de agua al día, estará consumiendo 2.21x10⁻⁵mg/l de Co y durante el primer año consumirá 8.08x10⁻³mg/l de Co. Esta concentración no sobrepasa el valor establecido para las aguas residuales en Canadá, Ecuador y Honduras que es 0.05 mg/l para el cobalto y 0.2 mg/l para el manganeso.

Otro dato importante a considerar es que de la cantidad de metal pesado que se consume, cada metal tiene un porcentaje de absorción por el cuerpo humano. Por ejemplo, El Mn se absorbe el 6% y el Cobalto 70%, y todo el metal absorbido en exceso, se acumula en los órganos del cuerpo del ser humano.

La concentración de cobalto consumida, puede aumentar con el tiempo, sin embargo esto dependerá de la cantidad de agua que contengan los acuíferos. Cabe mencionar que la lixiviación de metales se promueve en pH ácidos, por lo que en caso de que los suelos se acidifiquen, se corre el riesgo que la cantidad total del cobalto lixivie y llegue a los acuíferos.

El 38% de la concentración de cobalto, quedó en la especie química asociada a la materia orgánica, esta especie química es absorbida por las plantas. Por lo que se debe cuidar que la composta esté distribuida en todo el D.F y mezclada con suelo para evitar una toxicidad con cobalto. Como lo indica **Jiménez, 2015** y el proyecto **PAPIIT-UNAM IN101413**, en los que se hicieron pruebas de toxicidad con la composta elaborada de poda (de los mismos reactores que se trabajaron en esta investigación) que resultó tóxica para uso de sustratos en viveros y sustituto de tierra para maceta, para agricultura ecológica y reforestación y para paisaje, áreas verdes urbanas y reforestación.

4.4 Comparación de la biodegradabilidad de películas termo-oxidadas (con y sin aditivo) en composta elaborada a partir de residuos orgánicos y de poda.

En la **Tabla 4.28**, se observa un resumen de las características de todos los reactores, tipo de composta, peso molecular de las películas, porcentaje de biodegradación calculado y las características visuales de las películas al final del proceso de compostaje controlado.

Tabla 4.28. Resumen de BD (%) de películas con sus respectivos valores de peso molecular

Película de polietileno con estearato de manganeso (MnST-P-PEBD)							
Tratamiento térmico	Concentración de aditivo	PM (gmol⁻¹)	Mn (gmol⁻¹)	Tipo composta	Tiempo (días)	BD(%) ASTM D 5338	BD(%)
50°C 12 días	CA1	5,444	2,034	RSU	90	74.25%	65.56%
50°C 16 días	CA1	3,226	971	Poda	54	37.11%	53.11%
50°C 16 días	CA2	3,963	904	Poda	54	37.65%	53.57%
Película de polietileno con estearato de cobalto (CoST-P-PEBD)							
Tratamiento Térmico	Concentración de aditivo	PM (gmol⁻¹)	M_n (gmol⁻¹)	Tipo composta	Tiempo (días)	BD(%) ASTM	BD(%)
50°C 12 días	0.10 per	2,235	889	RSU	90	62.74%	64.39%
50°C 16 días	0.10 per	6,085	2,628	Poda	54	96.13%	59.32%
50°C 21 días	0.10 per	4,805	1,234	Poda	54	95.12%	59.12%
Control Positivo							
Material	Fórmula química	PM (gmol⁻¹)	Tipo composta	Tiempo (días)	BD(%) ASTM	BD(%)	

Celulosa	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	(162) _n	RSU	90	100%	77.08%
Sacarosa	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	Sacarosa	45	100%	80.58%

Se observa que la composta elaborada a partir de FORSU, fue adecuada para llevar a cabo el proceso de biodegradación de las películas MnST-P-PEBD y CoST-P-PEBD, esto se infiere a que la relación C/N fue de 10, por lo que los microorganismos se vieron forzados a consumir el carbono de las películas. Esta composta tuvo una producción de CO₂ de 450 mg/gMSI a los 90 días de la experimentación, contrastando estos datos con lo reportado por **Komilis, 2006**, se observó que la composta madura elaborada de FORSU tuvo una producción de CO₂ de 375 mg/gMSI en 90 días, y su estudio sobre la clasificación del carbono contenido en dicha composta, indicó que esta tiene 14% de carbono fácilmente hidrolizable, 44% medianamente hidrolizable y 31% lentamente hidrolizable. Lo anterior confirma que los microorganismos se vieron forzados a consumir el carbono de las películas.

Respecto al peso molecular, a pesar de que las MnST-P-PEBD tuvieron mayor valor, se biodegradaron 11.51% más que las CoST-P-PEBD con la estimación de la biodegradación de acuerdo a la técnica de la ASTM, y con la otra estimación hubo una diferencia del 1%. Lo anterior indica que teniendo el peso molecular menor de 6,000 gmol⁻¹, se favorecen las condiciones de biodegradación, por lo que no es significativa la diferencia en el porcentaje de biodegradación si este peso molecular se disminuye.

Esto resulta importante, ya que el tratamiento propuesto de 50°C durante 12 días es el mínimo requerido para que estas dos películas alcancen un peso molecular menor de 6,000 gmol⁻¹, por lo que no es necesario aumentar el tiempo de exposición del tratamiento.

En el caso de la composta de poda, se obtuvieron menores porcentajes de biodegradación, debido a que la relación C/N es de 2.5-3.5, por lo que dicha composta tiene carbono suficiente para que los microorganismos lo consuman, ya que según lo reportado por **Komilis, 2006**, este tipo de composta tiene el 25% de carbono fácilmente hidrolizable, 67% de carbono medianamente hidrolizable y 0% lentamente hidrolizable. Lo anterior indica que los microorganismos van a consumir primero el carbono fácilmente hidrolizable que el carbono de las películas.

Las películas MnST-P-PEBD-CA1 y MnST-P-PEBD-CA2 tuvieron valores de biodegradación similares en composta elaborada con residuos de poda. Las películas CoST-P-PEBD-t1 y CoST-P-PEBD-t2 tuvieron valores de BD(%) similares entre ellas y mayores que las MnST-P-PEBD. Por todo lo anterior, no se observó un incremento en los porcentajes de biodegradación, al reducir el peso molecular a valores menores de 6,000 gmol⁻¹, el cual es el reportado en la literatura como susceptible de biodegradación. Un polímero se puede clasificar como degradable, biodegradable o composteable según los estándares internacionales ASTM D 6400.

En este estudio, se observó que tanto las MnST-P-PEBD y las CoST-P-PEBD son materiales degradables, ya que al exponerse a un factor energético ETF>2.79E+09Jsmol⁻¹ durante el proceso de compostaje se redujo su valor de peso molecular a <6,000 gmol⁻¹. Lo

anterior se debió a que su estructura química cambió al reducirse su peso molecular y tener una degradación abiótica mayor al 91%.

Las películas resultaron ser biodegradables en la composta elaborada con residuos orgánicos, ya que se obtuvo con ambos cálculos más del 60% de biodegradación en las CoST-P-PEBD y MnST-P-PEBD en 90 días. Lo anterior debido a que el carbono de estas películas se transformó en CO₂, por la acción de los microorganismos (bacteria y hongos) y por la presencia de carbono lentamente hidrolizable en este tipo de composta.

Las películas no se biodegradaron el 60% requerido en la composta elaborada con residuos de poda. Sin embargo, se presentó la misma biodegradación en las películas CoST-P-PEBD con diferentes pesos moleculares y en las películas MnST-P-PEBD con diferentes pesos moleculares. Por lo que se infiere que a pesos moleculares menores de 6,000 gmol⁻¹, no es significativo el aumento en el porcentaje de biodegradación.

Las películas pueden ser composteables en procesos de compostaje con perfiles de temperaturas que alcancen los 50°C al menos 12 días, con baja relación C/N y con menor porcentaje de carbono fácilmente biodegradable, para que los microorganismos sean atraídos a consumir el carbono de las películas.

5.- CONCLUSIONES

Fue posible relacionar la energía proporcionada en la termo-oxidación de las películas, mediante un Factor Energético, el cual se utilizó para elaborar gráficas en donde se relacionan los parámetros de peso molecular, viscosidad, porcentaje de elongación a la ruptura e índice de carbonilo con el Factor Energético. Esta relación, permitió encontrar un valor del 3% de elongación a la ruptura, IC de 8.67 y viscosidad de 17.56 Pa-s con pesos moleculares menores de 6,000 gmol^{-1} , con lo cual se obtiene información ampliamente sustentada, para indicar en la normativa nuevos valores de parámetros.

De los resultados obtenidos en la termodegradación de las películas de polietileno con estearato de manganeso, se concluye que es posible degradar abióticamente las películas un 91%, con las combinaciones de temperatura y tiempo de exposición de 50°C, 12 d; 60°C, 138 h; 70°C, 97h, las cuales son factibles en el proceso de compostaje. Este 91% de degradación abiótica garantiza que la película alcance las condiciones de susceptibilidad de biodegradación (peso molecular menor de 6,000 gmol^{-1} , Porcentaje de elongación a la ruptura menor del 3%, índice de carbonilo mayor de 8.67 y viscosidad de 17.56 Pa-s).

La presencia de los aditivos pro-oxidantes en las películas de polietileno, favorece las condiciones para que éstas se degraden abióticamente. Es posible degradar abióticamente un 91% a las películas con estearato de manganeso y estearato de cobalto en condiciones de temperatura y tiempos factibles en el proceso de compostaje, con la finalidad de que sean susceptibles de biodegradación (peso molecular < 6,000 gmol^{-1}). Con estos valores de peso molecular se incrementó en menor tiempo, el porcentaje de biodegradación de las películas con los aditivos pro-oxidantes, respecto a lo reportado en la literatura. Además se observó que la biodegradación también depende de las características (C/N) de los residuos orgánicos y de la composta.

Las películas de polietileno con aditivos pro-oxidantes (MnST y CoST) proporcionaron los metales pesados Mn y Co a la composta después del proceso de biodegradación. Lo anterior se concluye debido al balance de masa de los metales Mn y Co, el cual indicó un aumento de 74.21% de Mn en el reactor MnST-P-PEBD y un 70% de Co en el reactor CoST-P-PEBD. Estos valores son similares a los porcentajes de biodegradación, por lo que se concluye que el metal se liberó cuando la película de polietileno se biodegradó.

La especiación química indicó que después del proceso de compostaje, la biodisponibilidad del Co aumentó y la del Mn disminuyó. Dado que el 11.9% del Co y el 21.8% del Mn son solubles y altamente biodisponibles, el uso de estos materiales implican un aporte de estos metales en la fracción soluble, por lo que se pueden ir a los mantos acuíferos, y dependiendo de la cantidad de plástico utilizado, se puede generar un nuevo problema ambiental.

ANEXO A. FABRICACIÓN DE ADITIVOS PRO-OXIDANTES



Figura A1. Preparación del estearato de sodio



a)



b)

Figura A2. a) Preparación del estearato de cobalto. b) Preparación del estearato de manganeso.

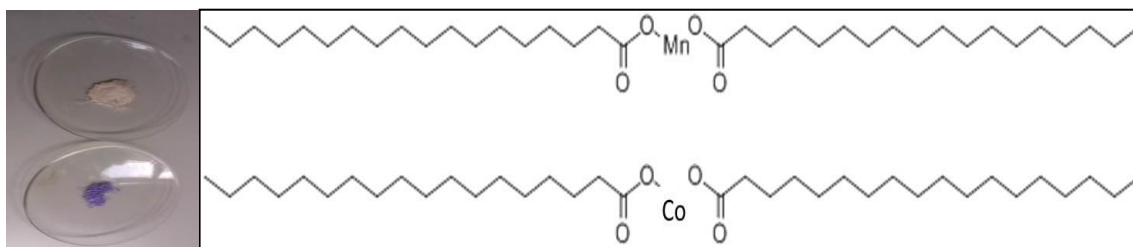


Figura A3. Fórmula química del Estearato de manganeso y de cobalto.

ANEXO B. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE POLIETILENO



a) b) c) d)
Figura B1. Mezcla de aditivo pro-oxidante con los pellets 20020X. a) y b) Lavado del recipiente con acetona. c) Pesaje de pellets y d) mezclado del aditivo con los pellets.

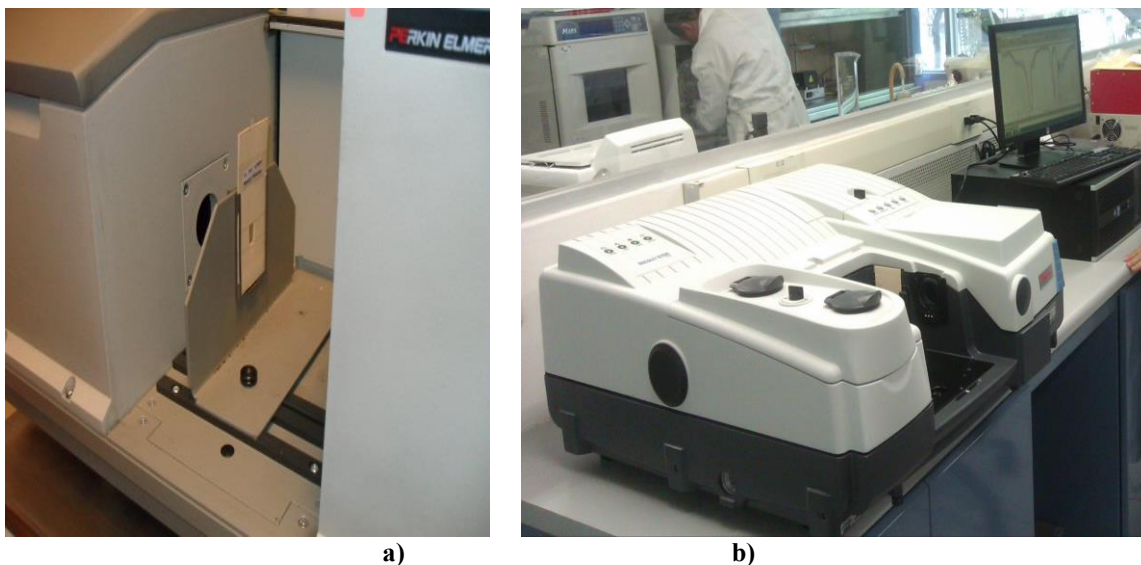


Figura B2. Extrusor mono-husillo. Fabricación de películas de polietileno con y sin aditivo pro-oxidante.

ANEXO C. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS CON Y SIN ADITIVO PRO-OXIDANTE, ANTES Y DESPUÉS DE LA TERMO-OXIDACIÓN.



Figura C1. Máquina de ensayo universal Modelo Lloyd LFPlus 1 kN (225 lbf). UAM Azcapotzalco.



**Figura C2. Espectrofotómetro de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR),
a) marca Perkin Elmer, Planta Piloto 4, UAM Iztapalapa. b) Thermo Scientific, Laboratorio de
Ingeniería Ambiental, Instituto de Ingeniería, UNAM.**

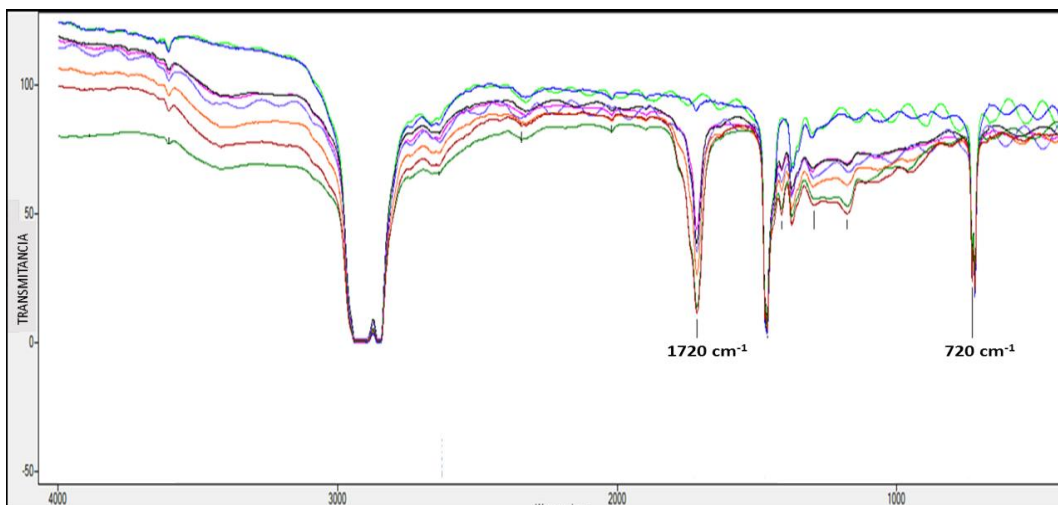


Figura C3. Espectro en donde se observan las bandas 1720 y 720 cm^{-1} .



Figura C4. Reómetro AR-2000 marca TA-Instruments.
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

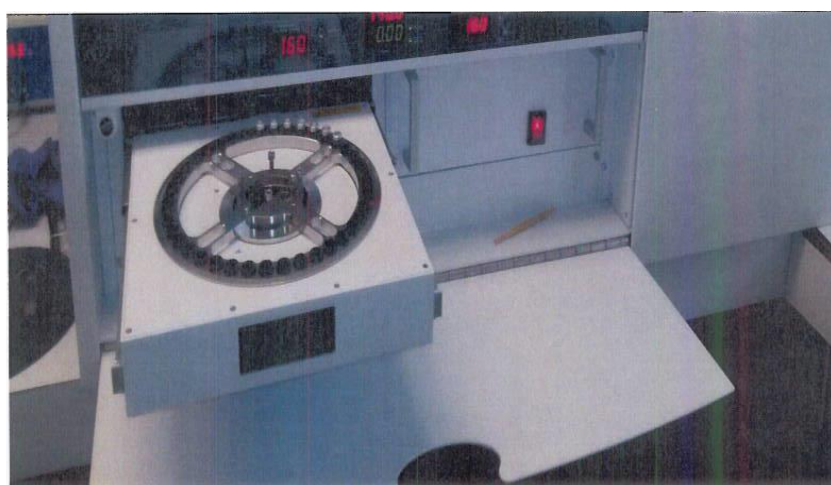


Figura C5. Equipo de cromatografía de permeación en gel Agilent PL-GPC220.

ANEXO D. BIODEGRADACIÓN

D.1. Muestreo de composta



Figura D1. Muestreo de composta para colocarla en los reactores.

D.2 Sistema de mangueras

El aire y el CO₂ producido por la composta se condujeron a través de mangueras lo que permitió el paso del aire primero por una trampa de sílica gel para quitar la humedad del aire y, posteriormente, por tres trampas de NaOH 0.1N para atrapar el CO₂. El sistema de mangueras utilizado tiene las especificaciones siguientes:

- Tubería Tygon 1/s 16, PVC con material a base de plastificante transparente amarillo.
- Rango de temperatura -37 a 74°C.
- Diámetro interno del tubo 3.2mm.
- Rango del flujo 4.8 a 480 ml/min.
- Presión máxima 25 psi, presión máxima de vacío 660 mmHg.
- Permeabilidad de CO₂ de 100 cc x mm.

D.3 Selección del material de empaque en los frascos que contienen NaOH.

Las trampas para la captura del CO₂ se conformaron con frascos de plástico rellenos de popotes de polipropileno, con 700 ml de solución, que se utilizaron como empaques para aumentar el tiempo de contacto.

Se hicieron diversas pruebas para evaluar la factibilidad de colocar medio de empaque en los frascos que contienen NaOH. Mediante un tanque de CO₂, se reguló el flujo para burbujear la misma cantidad de CO₂ a los frascos con 700 ml de NaOH 0.1N con indicador, sin empaque y con empaque (canicas o popotes) (**Figura D.2**).

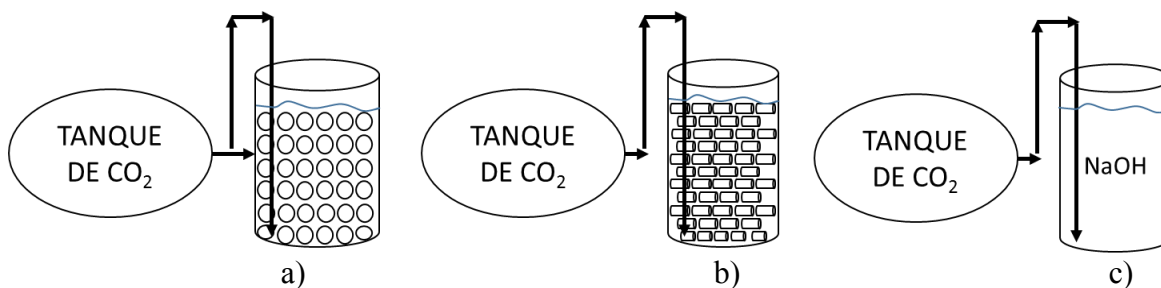


Figura D.2. Pruebas de medición del tiempo de saturación de la solución de NaOH, con diferentes medios de empaque. a) Canicas, b) Popotes, c) Sin empaque.

Se midió el tiempo y el pH, después del cambio de color de la solución de NaOH, lo que indica saturación de la solución. Se observó que los frascos con canicas y popotes se saturaron en la mitad del tiempo respecto a los frascos sin empaque y la solución que tuvo menor pH, es decir, la que atrapó más CO₂, fue la que tuvo el empaque de relleno de popotes. Esta disminución del tiempo de saturación, se debe a que el material de empaque, aumenta el tiempo de contacto del CO₂ con el NaOH, lo que hace que aumente la probabilidad de reaccionar entre estos dos compuestos.

Por esta razón se decidió utilizar un medio de empaque para incrementar la eficiencia de la captura del CO₂, el cual es el parámetro más importante para medir la biodegradación. El popote fue el mejor medio de empaque, ya que se obtuvo menor pH, lo que indica que atrapó mayor CO₂ y además es el más económico (**Tabla D.1**).

Tabla D.1. Resultados de tiempo de saturación y pH de la solución de NaOH, con diferentes tipos de empaques de relleno.

Material de empaque	Tiempo de saturación	pH	Costo por frasco
Canicas	45 s	7.00	\$60
Popotes (\$28/kilo)	45 s	6.5	\$ 1.60
Sin empaque	90 s	7.30	\$0

Cabe mencionar que los popotes no afectaron las mediciones de CO₂, ya que no presentaron cambios en sus características fisico-químicas, después de la experimentación, por ser un material inerte ante soluciones con pH de 1.5-12. En efecto el polipropileno se emplea en material de laboratorio e industria automotriz.

D.4 Sistema de aireación en el experimento de biodegradación

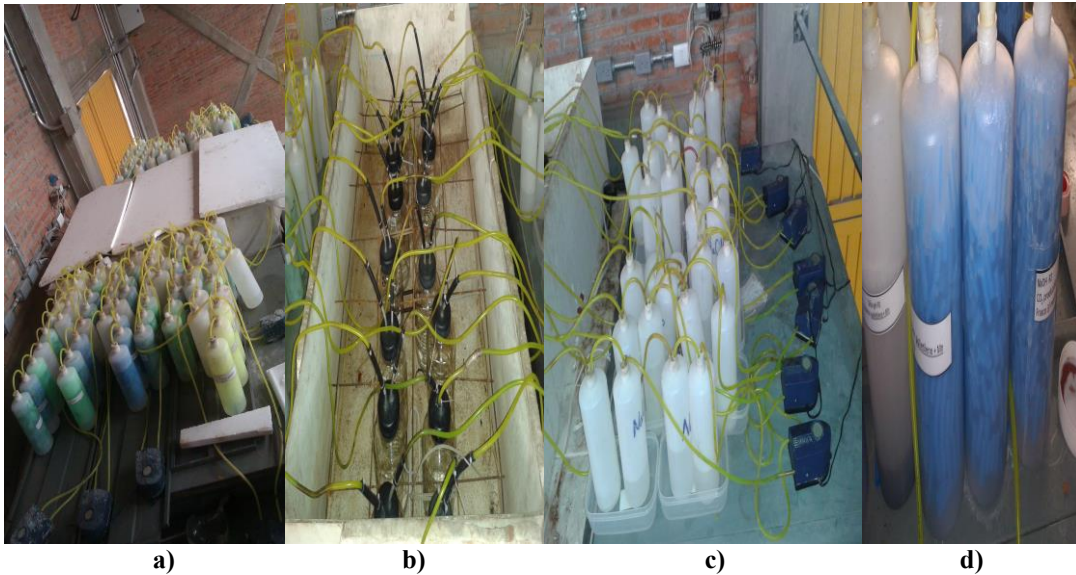


Figura D.3. a) Sistema de reactores aerobios, b) Baño maría y reactores c) bombas de pecera, mangueras y, sistema de agua e NaOH para quitar el CO₂ del aire de entrada. d) Frascos con sílica gel, frascos con popotes e NaOH.

ANEXO E. METODOLOGÍA METALES PESADOS

E.1. Cuantificación de manganeso y cobalto total



**Figura E1. Equipo de absorción atómica.
Laboratorio de Ingeniería Ambiental del Instituto de Ingeniería.**

E.2 Extracción secuencial de metales o de Tessier



Figura E2. Trituración y tamizado de la composta

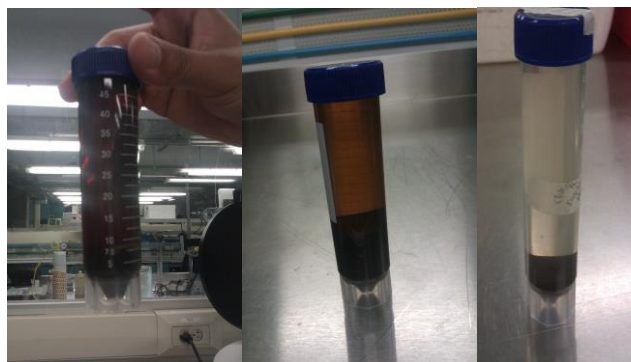


Figura E3. Muestras antes y después de centrifugarse.



Figura E4. Filtración de muestras.



Figura E5. a) Fracción soluble, muestra mezclada con $MgCl_2$, b) Fracción asociada a carbonatos.



Figura E6. Fracción orgánica y fracción reducible.

ANEXO F. DIMENSIONAMIENTO DE UNA PILA DE COMPOSTA

- Se considera que en una pila de composta de dimensiones $h=1.5\text{m}$, $A=3\text{m}$, $A_1=2\text{m}$ y $B=25\text{m}$, contiene 58,020kg de residuos orgánicos, con un peso volumétrico de $600\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 40% de humedad y 60% de masa seca (34,812kg) (Figura F.1) (Roé-Sosa, 2011).



Figura F.1. Tamaño de pilas de composta propuesta. Tomado de Roé-Sosa, 2011.

- Se estima que en promedio una bolsa de plástico pesa 8g y se utiliza para disponer 1kg de FORSU. Por lo tanto se requieren 58,020 bolsas de plástico para disponer los FORSU que contiene la pila de composta. Considerando que las bolsas pesan 8g, éstas pesarán 464.16 kg, lo que es equivalente al 1.33% de masa seca de los FORSU.

ANEXO G. RESULTADOS MODELO GOMPERTZ

G. 1. Reactores con composta de FORSU

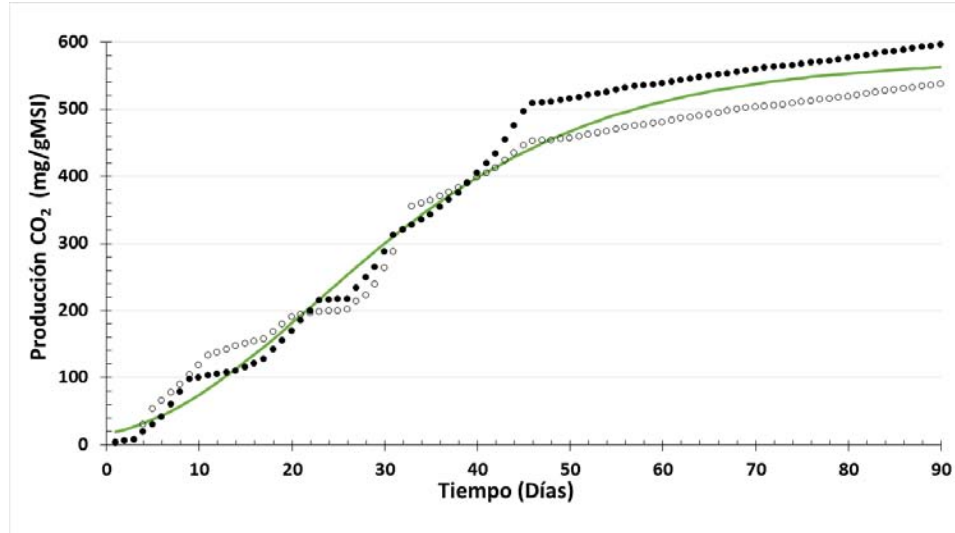


Figura G.1. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores con CoST-P-PEBD. Aplicación del Modelo Gompertz.

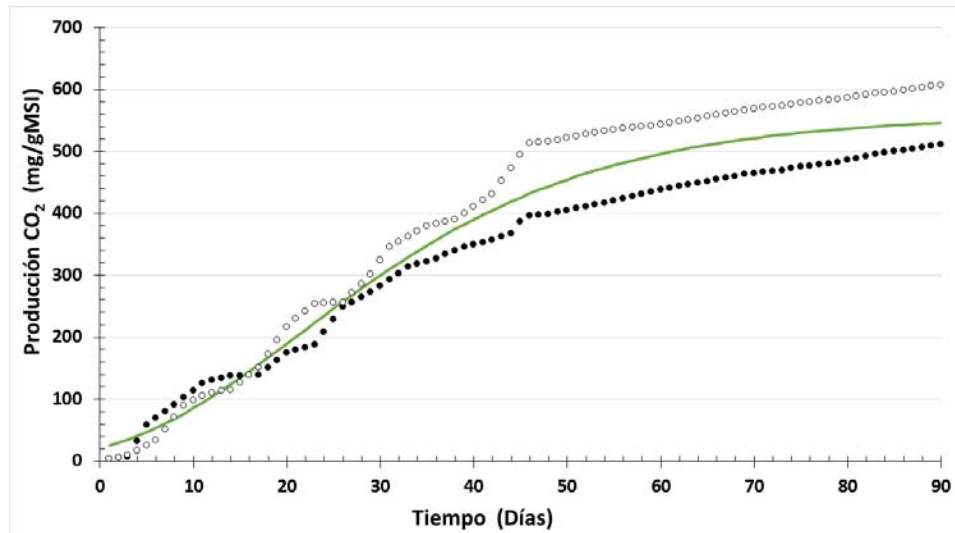


Figura G.2. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores con MnST-P-PEBD. Aplicación del Modelo Gompertz.

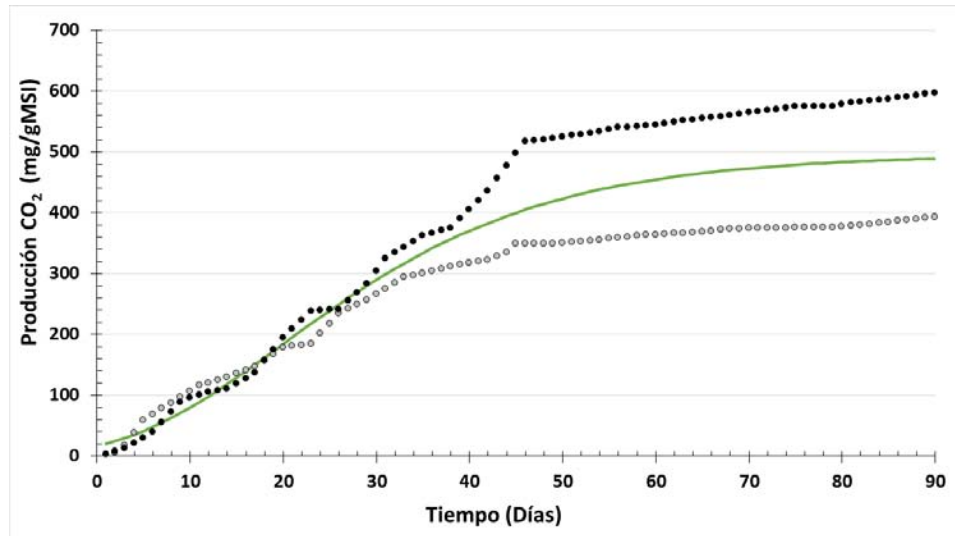


Figura G.3. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores con celulosa. Aplicación del Modelo Gompertz.

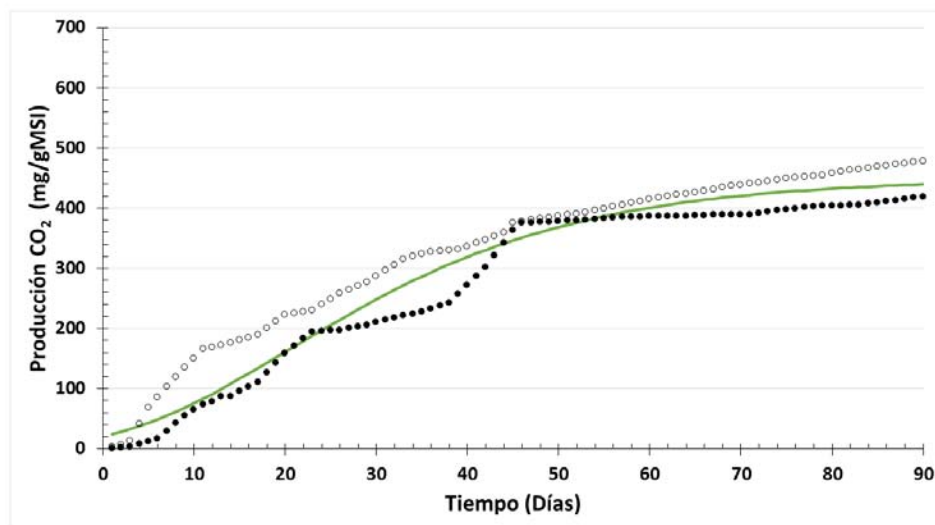


Figura G.4. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores control (solo composta). Aplicación del Modelo Gompertz.

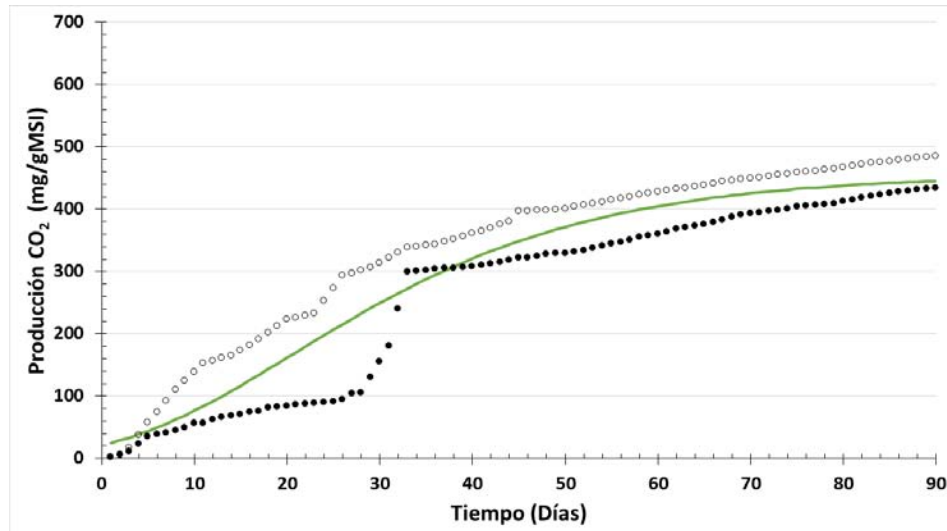


Figura G.5. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores con P-PEBD-TO termo-oxidada. Aplicación del Modelo Gompertz

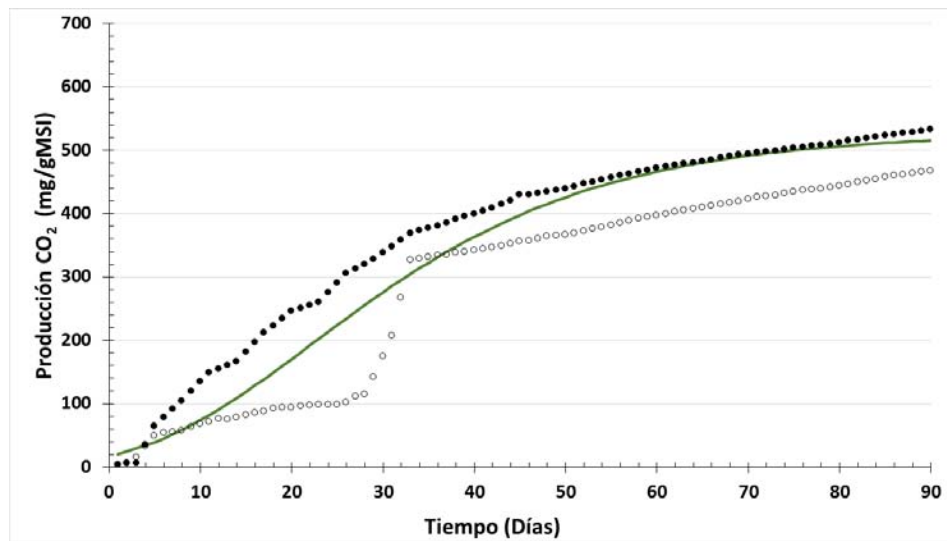


Figura G.6. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) en reactores con P-PEBD-ST. Modelo Gompertz

G. 2. Reactores con composta de poda

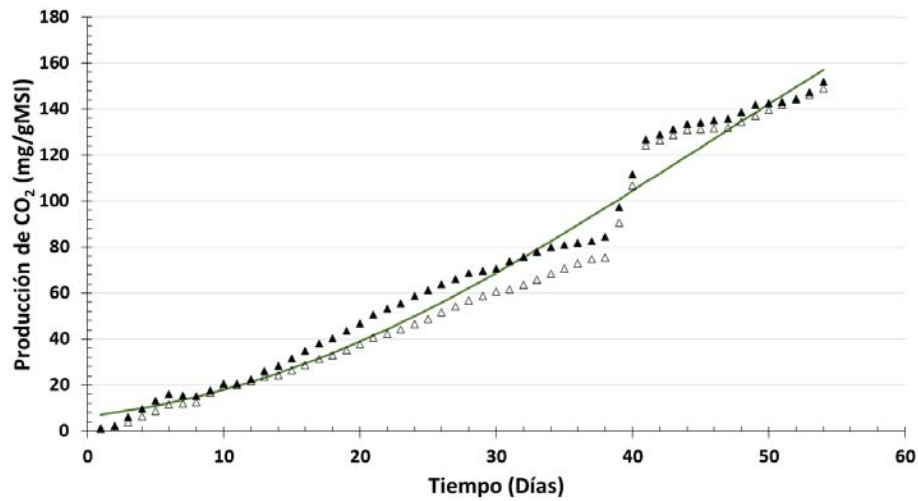


Figura G.7 Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores con CoST-P-PEBD-t1. Aplicación del modelo Gompertz que representa la producción de CO₂.

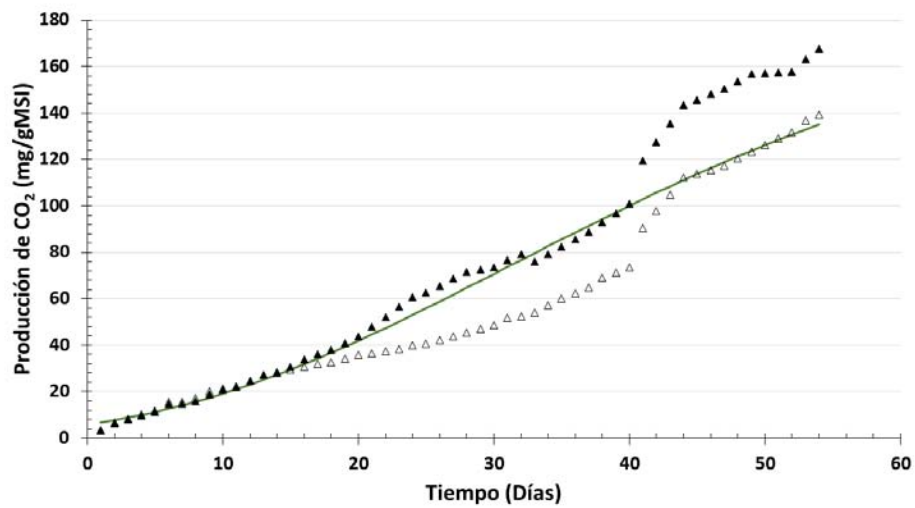


Figura G.8 Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores con CoST-P-PEBD-t2. Aplicación del modelo Gompertz que representa la producción de CO₂.

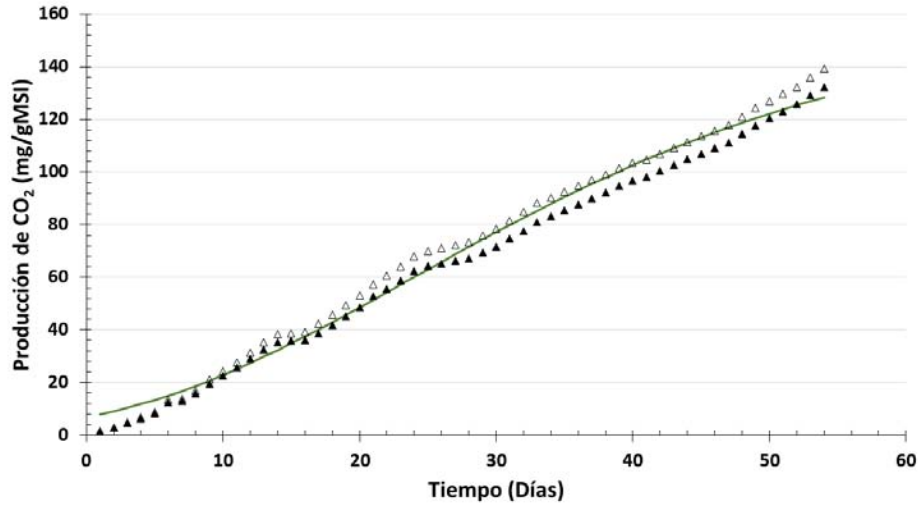


Figura G.9 Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores con MnST-P-PEBD-CA1. Aplicación del modelo Gompertz que representa la producción de CO₂.

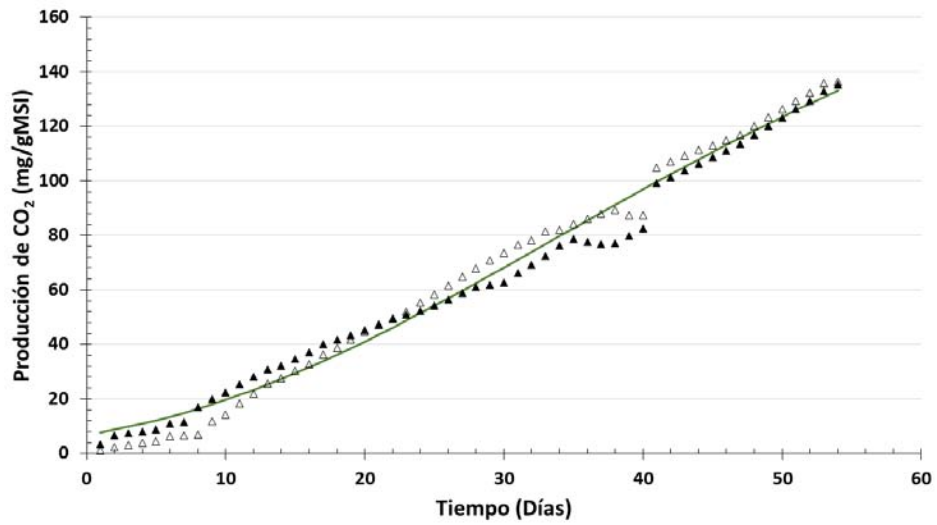


Figura G.10 Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores con MnST-P-PEBD-CA2. Aplicación del modelo Gompertz que representa la producción de CO₂.

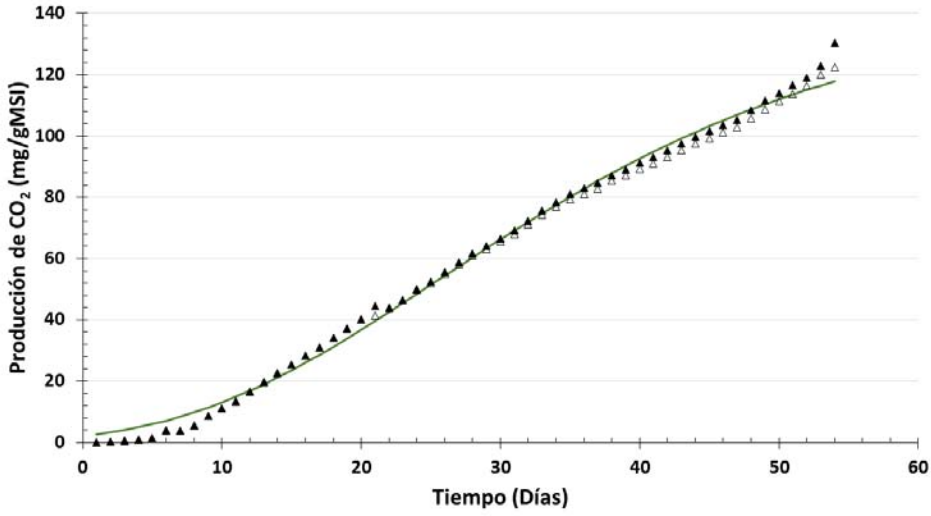


Figura G.11. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores control (composta). Aplicación del modelo Gompertz que representa la producción de CO₂.

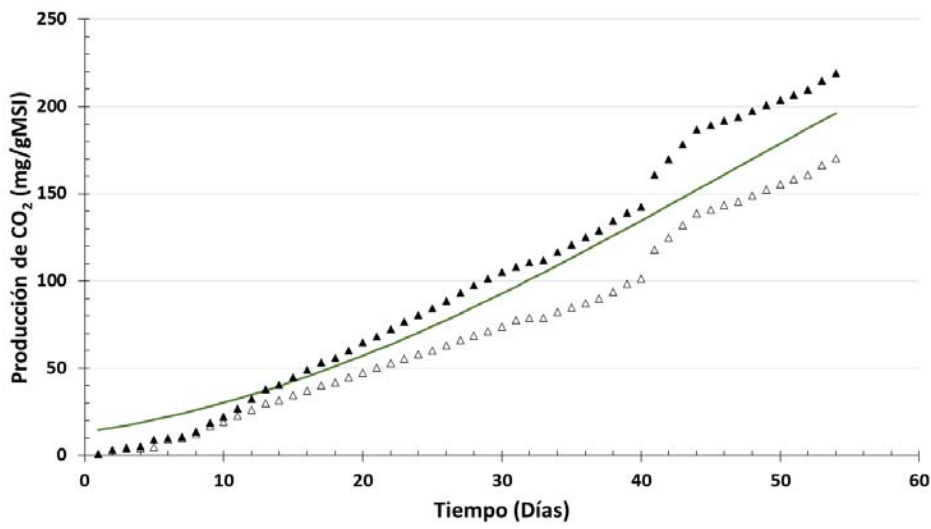


Figura G.12. Producción acumulada de CO₂ (mg/g MSI) para los reactores con Sacarosa.

ANEXO H. RESULTADOS METALES PESADOS

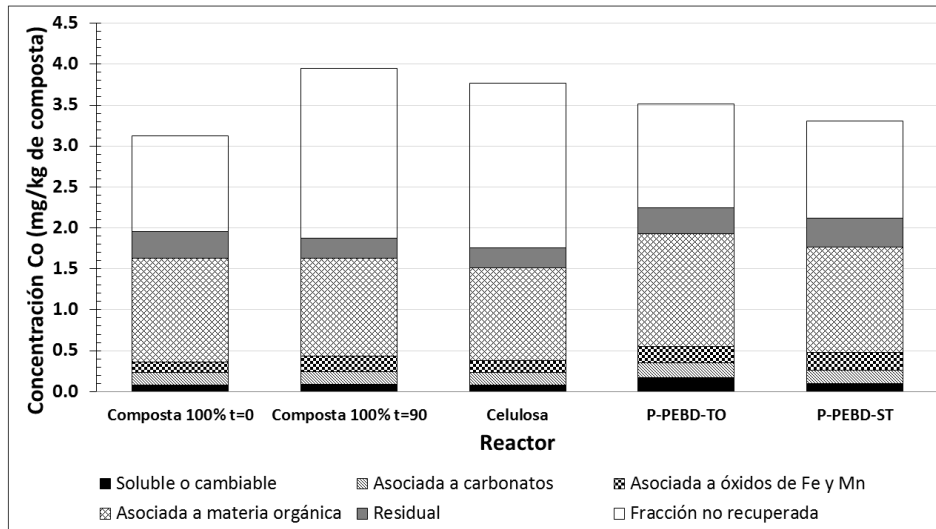


Figura H.1 Concentración total y especiada de Co, en los reactores control composta al tiempo 0 y 90 días y en los reactores que contienen celulosa, P-PEBD-TO y P-PEBD-ST.

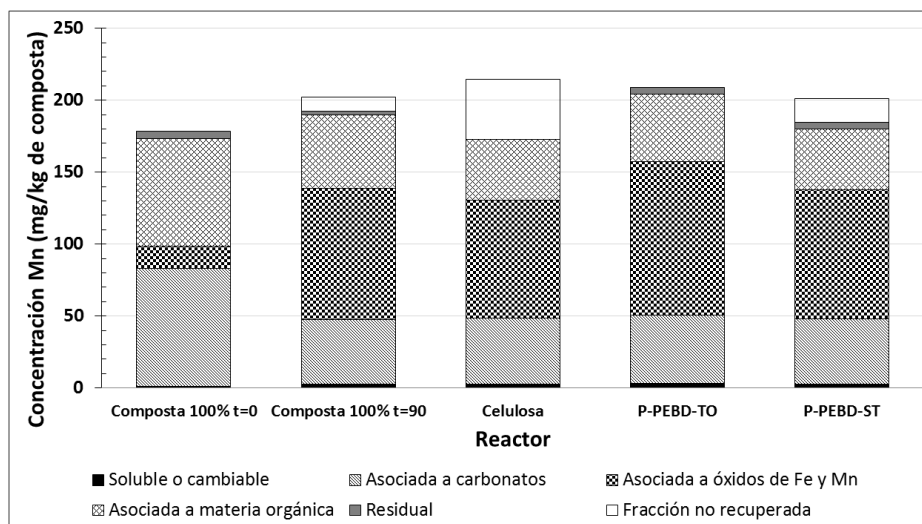


Figura H.2 Concentración total y especiada de Mn, en los reactores control composta al tiempo 0 y 90 días y en los reactores que contienen celulosa, P-PEBD-TO y P-PEBD-ST.

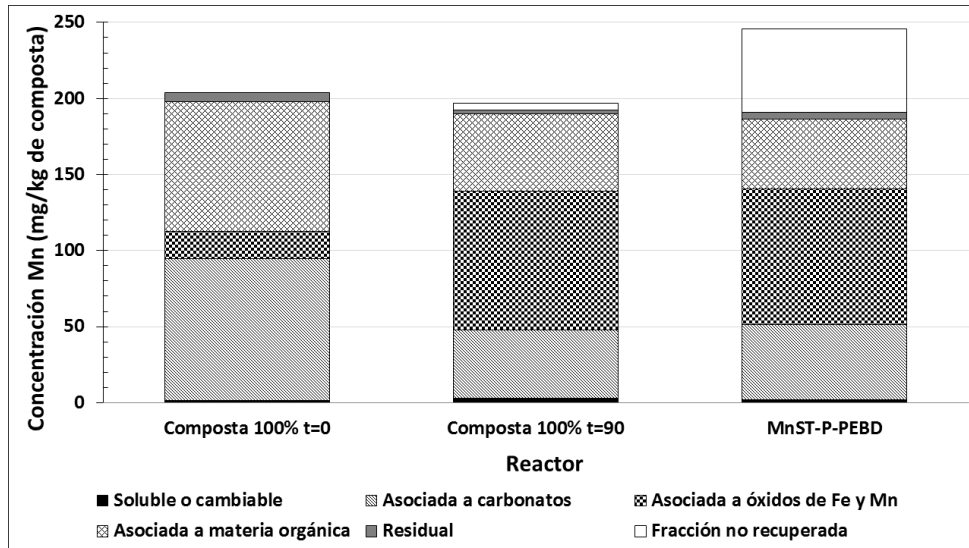


Figura H.3. Concentración total y especiada de Mn, en los reactores control y MnST-P-PEBD.

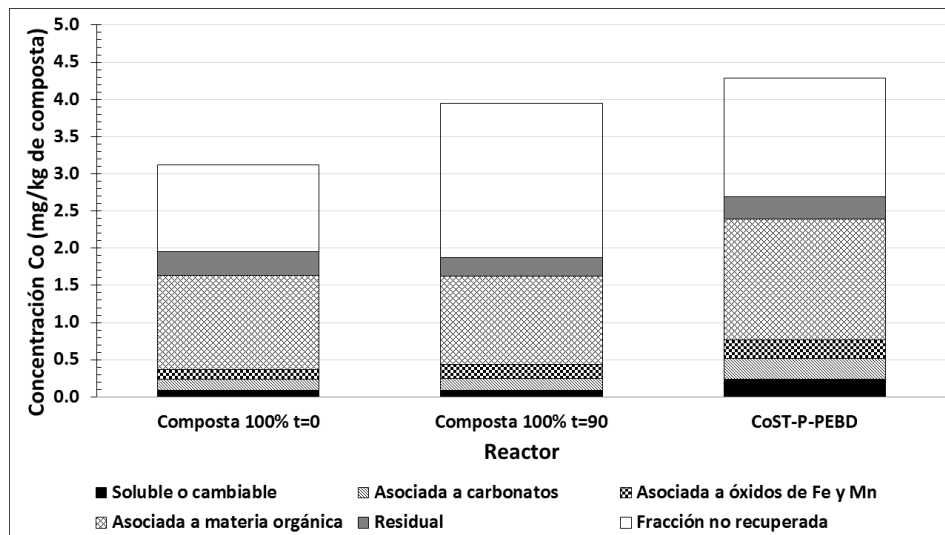


Figura H.4. Concentración total y especiada de Co, en los reactores control y CoST-P-PEBD.

REFERENCIAS

1. Abrahamson, H. & Lukaski, H., 1994. Synthesis and characterization of iron stearate compounds. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 54(2), pp. 115-130.
2. Aguilar, M., Vega, J., Sanz, E. & Martínez-Salazar, J., 2001. New aspects on the rheological behaviour of metallocene catalysed polyethylenes. *Polymer*, 42(24), pp. 9713-9721.
3. Albertsson, A. C. & Karlsson, S., 1990. The influence of biotic and abiotic environments on the degradation of polyethylene. *Prog Polym Sci*, Volumen 2, pp. 177-192.
4. Ali Shah, A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology advances*, 26(3), pp. 246-265.
5. Ali Shah, A., Hasan, F., Hameed, A. & Ahmed, S., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, Volumen 26, pp. 246-265.
6. Ammala, A. y otros, 2011. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*, 36(8), pp. 1015-1049.
7. Ansari, M., Hatzikiriakos, S. G., Sukhadia, A. M. & Rohlfing, D. C., 2001. Rheology of Ziegler-Natta and metallocene high-density polyethylenes: broad molecular weight distribution effects. *Rheol Acta*, 50(1), pp. 17-27.
8. Arutchelvi, J. y otros, 2008. Biodegradation of polyethylene and polypropylene. Review.. *Indian Journal of Biotechnology*, 7(1), pp. 9-22.
9. Balasubramanian, S. y otros, 2011. Influence of thermal oxidation on surface and thermo-mechanical properties of polyethylene. *Balasubramanian Suresh & S. Maruthamuthu & Alike Khare & N. Palanisamy & V. S. Muralidharan & R. Ragunathan & M. Kannan & K. Navaneetha Pandi Polym Res*, Volumen 18, p. 175-2184.
10. Barrena, R. y otros, 2011. Categorizing Raw Organic Material Biodegradability Via Respiration Activity Measurement: A review. *Compost Science & Utilization*, 19(2), pp. 105-113.
11. Bastioli, C., 2005. *Handbook of biodegradable polymers*. Rapra ed. s.l.:s.n.
12. Beltrán, M. & Marcilla, A., 2015. Tecnología de Polímeros. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Alicante.. Disponible en: <http://iq.ua.es/TPO/Tema4.pdf>.
13. Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M. & Verlodt, I., 2004. Degradation Characterisation of Agricultural Low-density Polyethylene Films. *Biosystems Engineering*, 88(2), pp. 131-143.
14. Chandra, R. & Rustgi, R., 1997. Biodegradation of maleated linear low-density polyethylene and starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, 56(2), pp. 185-202.
15. Chiellini, E., Corti, A., D'Antone, S. & Baciú, R., 2006. Oxo-biodegradable carbon backbone polymers-Oxidative degradation of polyethylene under accelerated test conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(11), pp. 2739-2747.
16. Chiellini, E., Corti, A. & Swift, G., 2003. Biodegradation of thermally-oxidized, fragmented low-density polyethylenes. *Polymer Degradation and Stability*, 81(2), pp. 341-351.
17. Dekker, I., 1995. *Polymer Chemistry, An Introduction*. En: New York: Reverté, S.A..
18. DF, G., 2015. *Gobierno del Distrito Federal*. Distrito Federal: s.n.
19. Erlandsson, B., Karlsson, S. & Albertsson, A.-C., 1997. The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: Influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes. *Polymer Degradation and Stability*, 55(2), pp. 237-245.
20. Europe, P., 2013. *Plastics-the Facts 2013*. [En línea].
21. Eyenga, I., Focke, W., Prinsloo, L. & Tolmay, A., 2002. Eyenga I, Focke WW, Prinsloo LC, Tolmay AT. Photodegradation: a solution for the shopping bag "visual pollution" problem? *Macromol Symp* 2002;178:139-52.. *Macromol Symp*, Volumen 178, pp. 139-152.

22. Feldman, D., 2002. Polymer weathering: photo-oxidation.. *J Polym Environ* , Volumen 10, pp. 163-73.
23. Fraisse, F., Kumar, A., Commereus, S. & Verney, V., 2006. Photo-oxidation of polymers: validation of oxygen uptake and relationship with extent of hydroperoxidation. *Journal Applied Polymer Science*, 99(5), pp. 2238-2244.
24. GODF, 2009. Gaceta Oficial del Distrito Federal. Decreto por el que se adicionan diversas disposiciones de la ley de residuos sólidos del Distrito Federal.. *Artículo único*, pp. 4-6.
25. GODF, 2010. Gaceta oficial del Distrito Federal. Capítulo 3. Estrategia para la gestión integral de los residuos sólidos. Subcapítulo 3.2. Prevención y minimización de la generación. 3.2.4 Bolsas de plástico. *Artículo único*, pp. 35-36.
26. GODF, 2011. Gaceta oficial del Distrito Federal. Acuerdo por el que se expiden los criterios y normas de producción y consumo sustentable de los productos plásticos.. *Artículo único*, pp. 9-16.
27. Grulke, E. A., 1994. *Polymer process engineering*. First ed. Kentucky: Prentice-Hall, Inc.
28. Guillet, J., 1995. *Plastics and the environment*. 1st ed. London: Chapman and Hall.
29. Haines, J. & Alexander, M., 1974. Microbial degradation of high molecularweight alkanes. *Appl Microbiol* 1974, Volumen 28, pp. 1084-1085.
30. Holmes-Farley, S. R. y otros, 1985. Acid-Base Behavior of Carboxylic Acid Groups Covalently Attached at the Surface of Polyethylene: The Usefulness of Contact Angle in Following the Ionization of Surface Functionality. *Langmuir*, 1(6), pp. 725-740.
31. Huda, S. & Yang, Y., 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology advances*, 26(3), pp. 246-265.
32. INE, 2009. *Estudio comparativo de bolsas de plástico degradables versus convencionales mediante la herramienta de Análisis de Ciclo de Vida*, Distrito Federal: SEMARNAT.
33. INEC, 2007. *Instituto Nacional de Estadísticas y Censo*. [En línea].
34. INEGI, 2013. *Estadística Básica Sobre el Medio Ambiente*. [En línea] Available at: <http://www.inegi.org.mx> [Último acceso: 2014].
35. INEGI, 2014. *Instituto Nacional de Estadística y Geografía*. [En línea].
36. J.R., H. & M., A., s.f. Microbial degradation of high molecularweight alkanes. *a*.
37. Kawai, F. y otros, 2004. Kawai F, Watanabe M, Shibata M, Comparative study on biodegradability of polyethylene wax by bacteria and fungi. *Polym Degrad Stabil*, Volumen 86, pp. 105-114.
38. Khabbaz, F. & Albertsson, A., 2011. Rapid test methods for analyzing degradable polyolefins with pro-oxidant system. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(12), pp. 2309-2316.
39. Komilis, D., 2008. A Kinetics analysis of solid waste composting at optimal condition. *Waste Management*, Volumen 28.
40. Koutny, M., Lemaire, J. & Delort, A., 2006. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere*, Volumen 64, pp. 1243-1252.
41. Koutny, M., Václavková, T., Matisová-Rychlá, L. & Rychlý, J., 2008. Characterization of oxidation progress by chemiluminescence: a study of polyethylene with pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 93(8), pp. 1515-1519.
42. Kulcu, R. & Yaldiz, O., 2004. Determination of Aeration Rate and Kinetics of Composting Some Agricultural Wastes. *Bioresouce Technology*, Volumen 93, pp. 49-57 .
43. Kumar, M., Ou, Y. & Lin, J., 2010. Co-composting of green waste and food waste at low C/N ratio. *Waste Management*, Volumen 30, pp. 602-609.

44. Kyrikou, I. & Briassoulis, D., 2007. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A critical review. *J Polym Environ*, april, 15(2), pp. 125-150.
45. Kyrikou, I., Briassoulis, D., Hiskakis, M. & Babou, E., 2011. Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 96(12), pp. 2237-2252.
46. Kyrikou, I., Briassoulis, D., Hiskakis, M. & Babou, E., 2011. Analysis of photo-chemical degradation behaviour of polyethylene mulching film with pro-oxidants. *Polymer Degradation and Stability*, Volumen 96, pp. 2237-2252.
47. Leejarkpai, T., Suwanmanee, U., Rudeekit, Y. & Mungcharoen, T., 2011. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. *Waste management*, Volumen 31, pp. 1153-1161.
48. LGPGIR, 2014. *Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos*. s.l.:s.n.
49. Liu, M., Horrocks, A. H. & Hall, M. E., 1995. Correlation of physicochemical changes in UV-exposed LDPE films containing various UV stabilizers. *Polymer Degradation and Stability*, 49(1), pp. 151-161.
50. Liu, Y., Ma, L., Li, Y. & Zheng, L., 2007. Evolution of heavy metal speciation during the aerobic composting process of sewage sludge. *Chemosphere*, Issue 67, pp. 1025-1032.
51. Lucas, N. y otros, 2008. Review Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. *Chemosphere*, 73(2), pp. 429-442.
52. Martínez-Valdez, F. y otros, 2015. Rapid mineralisation of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Bioresource Technology*, Volumen 180, pp. 112-118.
53. Michael, R. S., 1994. Influence of molecular weight distribution on low-density polyethylene coating performance. Laminations & Coatings Conference Proceedings. *TAPPI Journal*, 77(6).
54. Ministry, O., 2004. *Interim Guidelines for the Production and Use of Aerobic Compost in Ontario*, Ontario Canadá: Interim Guidelines for the Production and Use of Aerobic Compost in OntMinistry of the Environment.
55. Mohee, R. & Unmar, G., 2007. Determining biodegradability of plastic materials under controlled and natural composting environments. *Waste Management*, Volumen 27, pp. 1486-1493.
56. Molina, J., Clap, C. & Larson, W., 1980. Potentially mineralizable nitrogen in soil: The simple exponential model does not apply to first 12 weeks of incubation. *Soil Science Society*, Volumen 44, pp. 442-443.
57. Moule Bowen, H. J., 2007. *Environmental chemistry of the elements*. Universidad de Michigan: Academic Press.
58. Murwira, H., Kirchmann, H. & Swift, M., 1990. The effect of moisture on the decomposition rate of cattle manure. *Plant and soil*, Volumen 122, pp. 197-199.
59. Neira-Velázquez, M. G., Rodríguez-Hernández, M. T., Hernández-Hernández, E. & Ruiz-Martínez, A. R. Y., 2013. *Polymer Molecular Weight Measurement, in Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. 1 ed. Lima: John Wiley & Sons, Inc.,.
60. Nobile, M. R. & Cocchini, F., 2000. Predictions of linear viscoelastic properties for polydisperse entangled polymers. *Rheologica Acta*, 39(2), pp. 152-162.
61. Nowak, B., Pajak, J., Drozd-Bratkowicz, M. & Rymarz, G., 2011. Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions. Volumen 65, pp. 757-767.
62. NOWAK, B. y otros, 2011. Biodegradation of poly(ethylene terephthalate) modified with polyester "Bionolle" by *Penicillium Funiculosum*. *Polimery*, 56(1), pp. 35-44.

63. Ojeda, T. y otros, 2011. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. *Polymer degradation and Stability*, 96(4), pp. 703-707.
64. Pablos, J. y otros, 2010. Photodegradation of polyethylenes: Comparative effect of Fe and Ca-stearates as pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, October, 95(10), pp. 2057-2064.
65. Peacock, A. J., 2000. Plastics Engineering. En: C. Press, ed. *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. 1 ed. New York: Marcel Dekker AG, p. 544.
66. Pengpeng, L., Shiyuan, Y. & Meiling, w., 2012. Investigation of the Molecular Weight of Polyethylene using rheological techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, Volumen 126, pp. 749-755.
67. Pengpeng, L., Shiyuan, Y. & Meiling, W., 2012. Investigation of the Molecular Weight of Polyethylene Using Rheological Techniques. *Journal of Applied Polymer Science*, Volumen 126, pp. 749-755.
68. Pramila, R. & Vijaya Ramesh, K., 2011. Biodegradation of low density polyethylene (LDPE) by fungi isolated from marine water- a SEM analysis. *African Journal of Microbiology Research*, 5(28), pp. 5013-5018.
69. Rabek, F. J., 1996. *Photodegradation of Polymers. Physical Characteristics and Applications*. 1 ed. Berlín: Springer.
70. RajPut, R., 2007. *A textbook of manufacturing technology (Manufacturing Processes)*. Daryagani: Laxmi publications.
71. Ramos, L. F., 2013. *Extrusión de plásticos: Principios básicos*. México: Limusa.
72. Reddy, M. y otros, 2009. Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene.. *J Appl Polym Sci*, Volumen 111, pp. 1426-1432.
73. Restrepo-Florez, J., Bassi, A. & Thompson, M., 2014. Review: Microbial degradation and deterioration of polyethylene. *International Biodeterioration & Biodegradation*, Volumen 88, pp. 83-90.
74. Roé-Sosa, Adriana. 2011. *“Diseño de un centro de aprovechamiento de residuos para la Delegación de Milpa Alta”*. Tesis de maestría. Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería (Ingeniería Ambiental). Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM. México D.F. México.
75. Roé-Sosa Adriana, Estrada Mirna R., Fausto Calderas, Francisco Sánchez, Manero Octavio, Orta L. de Velásquez María Teresa. 2015. “Degradation and biodegradation of polyethylene with pro-oxidant additive under compost conditions establishing relationships between physicochemical and rheological parameter”. *Journal of Applied Polymer Science*. Journal indizado. SCI. DOI: 10.1002/app.42721
76. Romero-Paredes R., A., Landa, J. & Oven, M., 2013. *EXPERIENCIAS INTERNACIONALES EN EL COMPOSTEO DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS*, Distrito Federal: Tetra Tech ES Inc. Agencia de los Estados Unidos para el Desarrollo Internacional.
77. Roy, P. y otros, 2006. Accelerated aging of LDPE Films Containing cobalt complexes as prooxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), pp. 1791-1799.
78. Roy, P., Surekha, P., Rajagopal, C. & Choudhary, V., 2006. Effect of cobalt crboxylates on the photo-oxidative degradation of low-density polyethylene. Part-1. *Polymer Degradation and Stability*, 91(9), pp. 1980-1988.
79. Ruiz-Hitzky, E. y otros, 2013. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Prog. Polym. Sci.*, 38(10), p. 1653–1689.
80. Sabir, I., 2004. Plastic Industry in Pakistan. Disponible en: <http://www.jang.com.pk/thenews/investors/nov2004/index.html>.

81. Sánchez Marbán, F. A., 2014. *Análisis de la biodegradación de películas de polietileno con estearato de manganeso en el proceso de compostaje*. UNAM: s.n.
82. Scott, G., 1999. Polymers and the environment. *Polymer International*, 49(3), p. 132.
83. SEMARNAT, 2009. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales*. s.l.:s.n.
84. SEMARNAT, 2012. *Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, "Diagnóstico Básico para la gestión integral de los residuos 2012"*. [En línea] Available at: www.semarnat.org [Último acceso: 2014].
85. Seymour, R. B. & Carraher, C. E., 1998. *Introducción a la química de los polímeros*. Barcelona: Reverté.
86. Shima, M., 2001. Biodegradation of plastics. *Current Opinion in Biotechnology*, 12(3), pp. 242-247.
87. Smedberg, A. & Hjertberg, T., 1997. Crosslinking reactions in an unsaturated low density polyethylene. *Polymer*, 38(16), pp. 4127-4138.
88. Song, M., Zhang, C., Hu, G. & Li, X., 2002. A new unified method for determining viscoelastic parameters (η_0 , Ψ_{10} , G_0 and J_0), topologically constrained dimension numbers (n' , a and u) and molecular weight (M_e , M_c and M_n) of polymers from single shear flow measurements. *Polymer Testing*, 21(7), pp. 823-831.
89. Stadler, F. J. y otros, 2006. Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity. *Rheol Acta*, 45(5), pp. 755-764.
90. Tchobanoglous, G. & Stwatbagu, J., 2009. *Análisis del mercado de los residuos sólidos municipales*. 2da ed. DF: trillas.
91. Tuomela, M. e. a., 2000. *Bioresource Technology*, Volumen 72, pp. 169-183.
92. Vasile, C. & Pascu, M., 2005. *Practical guide to polyethylene*. Shrewsbury: Rapra Technology Limited.
93. Vega, J. F., Otegui, J. & Ramos, J., 2012. Effect of molecular weight distribution on Newtonian viscosity of linear polyethylene. *Rheologica Acta*, 51(1), pp. 81-87.
94. Vogt, N. B. & Kleppe, E. A., 2009. Oxo-biodegradable polyolefins show continued and increased thermal oxidative degradation after exposure to light. *Polymer Degradation and Stability*, 94(4), pp. 659-663.
95. Wasseman, S. H. & Graessley, W. W., 1996. Prediction of linear viscoelastic response for entangled polyolefin melts from molecular weight distribution. *Polymer engineering and science*, 36(6), pp. 852-861.
96. Wiles, D. M. & Scott, G., 2006. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polymer Degradation and Stability*, Volumen 91, pp. 1581-1592.
97. Yamada-Onodera, K. y otros, 2001. Degradation of polyethylene by a fungus, *Penicillium simplicissimum* Yk. *Polymer Degradation and Stability*, Volumen 72, pp. 323-327.
98. Yashchuk, O., Portillo, F. & Hermida, E., 2012. Degradation of polyethylene films samples containing oxo-degradable additives. *Procedia Materials Science*, 1(1), pp. 439-445.
99. Zorpas, A. A., Arapoglou, D. & Panagiotis, K., 2003. Waste paper and clinoptilolite as a bulking material with dewatered anaerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production. *Waste Management*, 23(1), pp. 27-35.
100. Zwietering, M., Jongenburger, I., Rombouts, F. & Vantriet, K., 1990. Modeling of the bacterial-growth curve. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56(6), pp. 1875-1881.