



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUIMICA

**“ANÁLISIS DE LA BIODEGRADACIÓN DE  
PELICULAS DE POLIETILENO CON ESTEARATO  
DE MANGANESO EN EL PROCESO DE  
COMPOSTAJE”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

**FLOR ALEJANDRA SÁNCHEZ MARBÁN**

MÉXICO D.F.

2014





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**

<b>PRESIDENTE</b>	<b>Víctor Manuel Luna Pabello</b>
<b>VOCAL</b>	<b>María Rafaela Gutiérrez Lara</b>
<b>SECRETARIO</b>	<b>María Teresa Orta Ledesma</b>
<b>1er. SUPLENTE</b>	<b>Aida Gutiérrez Alejandre</b>
<b>2° SUPLENTE</b>	<b>Mario Gonzalo Vizcarra Mendoza</b>

**ESTA TESIS FUE DESARROLLADA EN:**

**Laboratorio de Ambiental, Coordinación: Ambiental.  
Edificio 5, Instituto de Ingeniería, UNAM**

---

**DRA. MA. TERESA ORTA LEDESMA**

**ASESOR DE TESIS**

---

**M EN C. ADRIANA ROÉ SOSA**

**SUPERVISOR TÉCNICO**

---

**FLOR ALEJANDRA SÁNCHEZ MARBÁN**

**SUSTENTANTE**

## Índice

	Pág
Glosario	i
Resumen	ii
1. Problemática	1
1.1 Justificación	1
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo General	3
1.2.2 Objetivos particulares	3
1.3 Hipótesis	3
2. Marco Teórico	4
2.1 Tipo de plásticos	4
2.2 Producción	6
2.3 Residuos	10
2.4 Reciclaje	11
2.5 Alternativas de solución	13
2.6 Polímeros oxo-degradables	14
2.7 Mecanismos de degradación	17
2.7.1 Fotodegradación	18
2.7.2 Termodegradación	19
2.7.3 Degradación Química	20
2.7.4 Biodegradación	20
2.8 El Estearato de Manganeso como aditivo pro-oxidante	21
2.9 Extracción Química	22
2.9.1 Fracción intercambiable. Primera Etapa	23
2.9.2 Fracción ácido-soluble. Segunda Etapa	23
2.9.3 Fracción reducible. Tercera etapa	24
2.9.4 Fracción oxidable. Cuarta etapa	24

2.9.5 Fracción residual. Quinta etapa	25
3 Métodos y materiales	26
3.1 Análisis de la biodegradación y del aditivo.	26
3.1.1 Etapa 1: Biodegradación	27
3.1.2 Etapa 2: Especiación del metal.	31
4 Resultados y discusión.	36
4.1 Etapa 1. Biodegradación	36
4.2 Etapa 2. Especiación del metal	43
5 Conclusiones.	46
Bibliografía	49
Anexos	
Anexo A. Reactivos utilizados en esta investigación	53
Anexo B: Modificación de la técnica NMX-AA-024-1984	54
Anexo C. Etapa de Biodegradación. Resultados	55

## Índice de tablas

	Pág
Tabla 1. Clasificación de los Plásticos	5
Tabla 2. Principales características y uso de resinas en México (AMEE, 2008)	9
Tabla 3. Efecto y alcance de los mecanismos de degradación (PAB, 2008)	18
Tabla 4. Ejemplos de biodegradación aerobia y anaerobia (RTL, 2005)	21
Tabla 5. Características de cada fracción en una especiación química	25
Tabla 6. Normatividad usada para la caracterización del sustrato.	27
Tabla 7. Característica de los materiales cargados a las unidades experimentales.	29
Tabla 8. Producción de CO <sub>2</sub> acumulada en 90 días de prueba	37
Tabla 9. Resultados de la biodegradación aerobia del polietileno con Estearato de Manganeso bajo condiciones controladas de compostaje.	41
Tabla 10. Resumen de la concentración de Mn en los distintos reactores al inicio y al final.	43
Tabla 11. LD y LQ en los cinco lotes de muestra.	43

## Índice de Figuras

	Pág.
Figura 1. Producción de plásticos (Fuentes <i>et al</i> 2012)	6
Figura 2. Aplicación por sectores (Fuentes <i>et al</i> 2012)	7
Figura 3. Composición de los RSU en México, 2011. (Sedesol , 2012).	11
Figura 4. Composición de los RSU reciclados, 2011 (Sedesol, 2012)	12
Figura 5. Proceso de degradación y biodegradación (Mohee <i>et al</i> , 2008)	15
Figura 6. Mecanismo de degradación de películas de polietileno usando aditivos pro-oxidantes (Abrusci <i>et al</i> 2013)	16
Figura 7. Reacción de Norrish I	19
Figura 8. Reacción de Norrish II	19
Figura 9. Diagrama del flujo de desarrollo experimental	26
Figura 10. Relleno Sanitario "Bordo Poniente"	27
Figura 11. Equipo digestor con extracción de humos	28
Figura 12. Sistema para atrapar el CO <sub>2</sub> proveniente de la composta. (ASTM D-5338)	29
Figura 13. Producción de CO <sub>2</sub> acumulada en el proceso de compostaje por el método de prueba ASTM D-5338	37
Figura 14. Porcentaje de Biodegradación de la celulosa, del polietileno con Estearato de Manganeso y del polietileno termo-oxidado.	38
Figura 15. Reactor aerobio en el proceso de compostaje con PeMn	40
Figura 16. Reactor aerobio en el proceso de compostaje con PeTO	40
Figura 17. Media de moles de CO <sub>2</sub> vs Tipo de material polietileno con estearato de manganeso y celulosa.	40
Figura 18. Media de moles de CO <sub>2</sub> vs Tipo de material polietileno con estearato de manganeso y polietileno termo-oxidado.	41
Figura 19. Distribución del Manganeso al inicio y al final del experimento.	45

## **Glosario**

AMEE	Asociación Mexicana de Envases y Embalajes
ANIPAC	Asociación Nacional de Industrias del Plástico
ASTM	American Society of Testing and Materials
PeMn	Polietileno con el aditivo pro-oxidante el Estearato de Manganeso
PeTo	Polietileno Termooxidado
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
SEDESOL	Secretaría de Desarrollo Social
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales



## Resumen

Durante los últimos años se ha introducido al mercado polímeros con aditivos pro-oxidantes (estearato de manganeso), dichos materiales llevan las etiquetas de materiales biodegradables, oxo-degradables, oxo-biodegradables, 100% degradables y/o 100% biodegradables. Aunque existen diversos estudios sobre el efecto del estearato de manganeso en la degradación de las películas de polietileno relacionados con la foto y termo oxidación, no se encontraron reportados en la literatura estudios que hablen sobre el porcentaje de biodegradación del polietileno en condiciones de compostaje. Es por esto que ha surgido la necesidad de evaluar el efecto del aditivo (estearato de manganeso) en la película de polietileno, es decir verificar si el estearato de manganeso realmente degrada lo suficiente el polietileno para su posterior biodegradación. La biodegradación del plástico se calculó de acuerdo al estándar de la ASTM D5338 "*Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions*" bajo condiciones controladas de temperatura, aireación y humedad en reactores aerobios de composta. Este método está diseñado para calcular la conversión de carbono presente en el plástico, a dióxido de carbono como producto de la reacción que llevan a cabo los microorganismos presentes en la composta. El sistema propuesto mostró la capacidad de evaluar el efecto del aditivo en las películas plásticas de polietileno de baja densidad mediante la cuantificación de la producción de CO<sub>2</sub> como producto de la reacción bioquímica entre el inóculo, la materia orgánica y la película plástica. Transcurridos los 90 días de experimentación la celulosa al ser el control positivo presentó el mayor porcentaje de biodegradación con 80.6%, mientras que el material en estudio presentó un 29.9% de mineralización y una fragmentación extrema. Por otro lado se obtuvo que la producción de

CO<sub>2</sub> del polietileno termo-oxidado es muy parecida a la del polietileno con estearato de manganeso esto pudiera deberse a que el plástico le dio mayor porosidad a la composta logrando que la difusión del aire fuese mejor por lo que los microorganismos actuaron de manera más rápida sobre los materia orgánica aun presente en la composta. Para determinar qué es lo que ocurre con en el metal usado como aditivo y de qué manera puede afectar al medio ambiente se llevó a cabo una especiación química que consta de 5 etapas, una vez terminadas las 5 etapas se mandaron analizar mediante espectroscopia de absorción atómica. Con los resultados obtenidos se comprobó que el aditivo no aporta manganeso a la composta y por lo tanto no es un riesgo para el medio ambiente.

Palabras clave: aditivos pro-oxidantes, biodegradables, polietileno, oxo-degradables

## **1. Problemática**

### **1.1 Justificación**

En la actualidad, en todo el mundo, incluyendo México, existe una problemática importante por la contaminación del agua, aire y suelo, ocasionada en gran medida, por los grandes volúmenes de residuos que se generan diariamente y que reciben escaso o nulo tratamiento adecuado. Por sus características de peligrosidad la mayoría de los plásticos sintéticos no representan un riesgo para el ambiente, sin embargo son un problema mayor porque no pueden ser degradados por el entorno, al contrario de lo que ocurre con la madera, el papel, las fibras naturales o incluso el metal y el vidrio, los plásticos no se oxidan ni se descomponen con el tiempo, por lo que esto se convierte en un problema ambiental. Su eliminación es por lo tanto, un problema ambiental considerable (Cristán, et al 2003).

La generación de RSU en México ha incrementado de forma considerada, entre el 2003 y el 2011 la generación de residuos sólidos urbanos aumentaron en un 25%, donde el 10.9 % son plásticos. (Sedesol, 2012). Para el 2011 se reciclo el 5% del total de RSU generados en el país de los cuales el 1.2 % fueron plásticos. Los plásticos son los que se reciclan en menor cantidad siendo tan solo el 0.5% de la cantidad total producida. (Sedesol, 2012). Dentro de los plásticos se encuentran las bolsas de plástico de polietileno de baja densidad, siendo este un polímero termoplástico que tarda en degradarse entre 300 y 400 años.

Debido a lo mencionado anteriormente en la ciudad de México con el fin de disminuir el uso indiscriminado de bolsas plásticas así como fomentar el uso de materiales con menor impacto ambiental en marzo de 2009 la Asamblea Legislativa del Distrito Federal modificó la ley de residuos

sólidos de la localidad, prohibiendo que los establecimientos mercantiles proporcionen a sus clientes bolsas de plásticos a menos que estas sean biodegradables, dicha reforma se publicó en la gaceta oficial del Distrito Federal el 18 de agosto del 2009 (Rabell, 2012).

Para agosto de 2010 se implementó el uso de aditivos oxo-degradables en la producción de bolsas de plástico por parte de los fabricantes. A pesar de ser una buena medida para solucionar en parte la problemática mencionada anteriormente referente a los plásticos se desconoce si las bolsas efectivamente se biodegradan en un proceso de compostaje. El problema de los plásticos biodegradables, es que la ausencia de ensayos normalizados sobre dicha prueba hace que bajo este nombre se fabriquen polímeros que realmente no son biodegradables. Por lo anterior resulta de interés evaluar el efecto del aditivo pro-oxidante en la película de polietileno y así determinar si hay o no biodegradación durante el proceso de compostaje. Así como definir mediante espectroscopia de absorción atómica si la concentración de los metales pesados presentes en el aditivo representan un efecto negativo al medio ambiente.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo General.**

- Evaluar la acción bioquímica del estearato de manganeso como aditivo oxo-degradable en la película de polietileno sometido a condiciones aerobias de compostaje.

### **1.2.2 Objetivos Particulares.**

- Definir parámetros de cuantificación y control de CO<sub>2</sub> bajo condiciones controladas del estándar ASTM D-5338
- Establecer la relación de biodegradación en la película de polietileno y la materia orgánica con la producción de CO<sub>2</sub>
- Realizar un balance de masa del estearato de Manganeso en la película plástica y en la composta

## **1.3 Hipótesis**

En un proceso de compostaje las películas de polietileno de baja densidad con aditivos pro-oxidantes, presentaran un porcentaje mayor de biodegradación en comparación con las películas plásticas que no contienen dichos aditivos.

## **2. Marco teórico**

### **2.1 Tipo de plásticos**

Los plásticos son sustancias químicas orgánicas sintéticas denominadas polímeros de alto peso molecular que se sintetizan generalmente a partir de compuestos de bajo peso molecular derivados del petróleo. Los plásticos con los aditivos apropiados ofrecen materiales con excelentes propiedades térmicas, aislantes, resistencia a ácidos, bases y disolventes (Elías *et al*, 2012). Además de ser ligeros, resistentes al ataque microbiológico, insolubles, impermeables y de bajo costo.

De manera general, los polímeros se pueden clasificar en tres grupos:

- Termoplásticos
- Termoestables
- Elastómeros

Los termoplásticos están compuestos de cadenas lineales o ramificadas, este tipo de plásticos se ablandan con el calor lo que permite que se molden para dar lugar a una gran variedad de formas, los cuales se estabilizan al enfriarse, por este tipo de características pueden reciclarse. El PVC, PET, PEBD, PEAD, etc. son ejemplos de plásticos termoplásticos.

En los termoestables las cadenas forman parte de una red tridimensional, y están unidas por entrecruzamiento, dicha estructura les confiere propiedades de dureza. A este tipo de plásticos se les da forma por presión y al contrario de los termoplásticos, los termoestables al ponerse en contacto con el calor se degradan.

Los elastómeros también poseen una estructura tridimensional, pero las uniones son más débiles que en el caso de los termoestables (Torres 1999). Este tipo de plásticos pueden ser naturales o sintéticos dotados

de gran elasticidad, lo que permite que se estiren cuando se les aplica una fuerza. En la tabla 1 se encuentra una clasificación de los diferentes plásticos.

**Tabla 1. Clasificación de los Plásticos**

	<b>Nombre</b>	<b>Abreviatura</b>
<b>Termoplásticos</b>	Polietileno	PE
	Polietileno de Alta Densidad	PEAD
	Polietileno de Baja Densidad	PEBD
	Policloruro de vinilo	PVC
	Poliestireno	PS
	Polipropileno	PP
	Poliamidas	PA
	Metacrilato	PMMA
	Politetrafluoroetileno	PTFE
	Polietileno Tereftalato	PET
	<b>Termoestables</b>	Fenoles
Aminas		MF
Resinas de Poliester		UP
Resinas Epoxi		EP
<b>Elastómeros</b>	Cauchos	CA
	Neoprenos	PCP
	Poliuretanos	PUR
	Siliconas	SI

## 2.2 Producción

La producción anual alrededor del mundo se estimó en 260,000,000 ton para el año 2008 y la cifra continua creciendo (Fuentes *et al*, 2012). Tal como se muestra en la figura 1. El polietileno representa el 64% de los materiales plásticos producidos en forma de empaques y botellas, los cuales son regularmente desechados después de un corto tiempo de uso (Sudhakar *et al*, 2008). Su gran aplicación se debe a su estructura simple y a su amplia gama de propiedades.

El Polietileno es un termoplástico semicristalino con un bajo costo de producción, su fácil procesamiento, excelentes propiedades de asilamiento eléctrico, resistencia química y flexibilidad, además es inodoro y no es tóxico. (Brydson, 1999). Hoy en día los plásticos se utilizan cada vez más en envases y embalajes, construcción, transporte, eléctrica y electrónica, agricultura, etc. En la figura 2 podemos observar que la mayor aplicación de los plásticos es para envases y embalajes lo cual significa tiempo de vida corto y una continua generación de residuos.

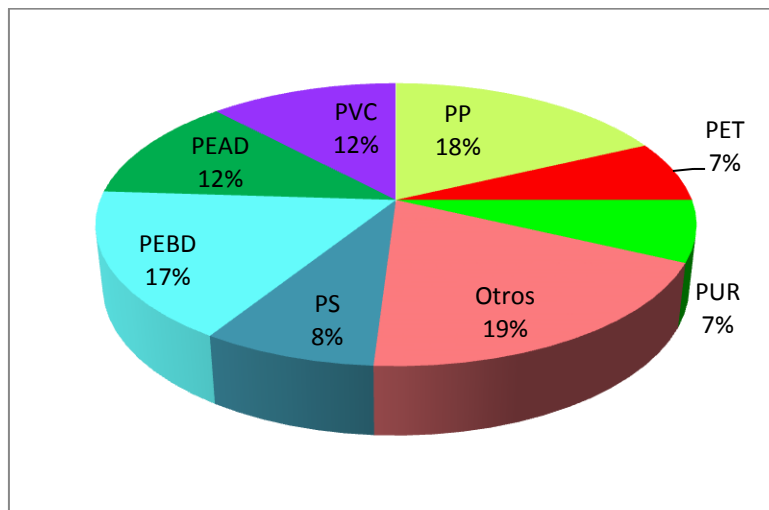


Fig. 1. Producción de plásticos (Fuentes *et al* 2012)



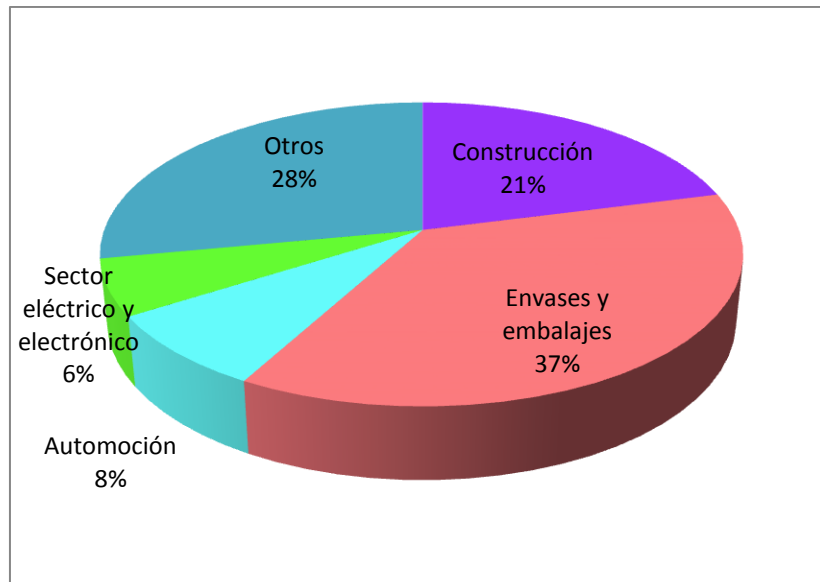


Fig. 2. Aplicación por sectores (Fuentes *et al* 2012)

Durante los últimos años la producción de plásticos en México, en el mundo se ha incrementado de una forma considerable ya que son utilizados en casi todas las actividades industriales. Su uso cada vez más creciente de los envases plásticos se debe a que son capaces de adoptar diferentes formas como bolsas, botellas, frascos, películas finas y tuberías, entre otros (Ortiz, 2009); dentro de otras ventajas se encuentran su fácil manipulación, su resistencia y su optimización de costos. Sin embargo una gran desventaja de los mismos es su falta de degradación dando lugar a la acumulación de residuos sólidos y a la contaminación lo que es perjudicial para el medio ambiente

La industria de Plástico en México registra ventas anuales por 20 millones de dólares con un crecimiento anual del 4 por ciento, además de generar un poco más de 180 mil empleos (Chagoya, 2011).

México ocupa el primer lugar de consumo de plástico en Latinoamérica. De acuerdo al INEGI el volumen de la producción mundial de polietileno en México para el 2003 fue del 1.14%, mientras que para el 2007 la producción aumento al 4.1%. Por otro lado la producción de las bolsas de plástico de polietileno sin impresión del 2009 al 2010 aumento en un 15.5% y para las bolsas con impresión el aumento fue de un 31.6%, lo que nos indica el crecimiento en la producción de polietileno en México es considerable.

En la tabla 2 se encuentran los principales usos y tipo de resinas que se usan en México, según la AMEE.

**Tabla 2. Principales características y uso de resinas en México (AMEE, 2008)**

<b>Resina</b>	<b>Características Principales</b>	<b>Principales Usos</b>
<b>PET</b>	Traslucido, barrera a gases y resistencia al impacto	Elaboración de botellas para refrescos y agua purificada  Elaboración de envases para alimentos, productos de limpieza del hogar y algunos farmacéuticos.
<b>PEAD</b>	Estructura Cristalina, translúcido resistencia al impacto, facilidad de procesamiento, bajo precio	Elaboración de envases para alimentos y bebidas, productos de consumo y bolsas
<b>PEBD</b>	Estructura cristalina, translúcido, flexible, fácil procesamiento y bajo precio	Elaboración de bolsas y película para embalajes.
<b>PVC</b>	Resistencia dieléctrica y de fácil procesamiento.	Elaboración de envases para aceites comestibles, shampoo, garrafones de agua purificada y envase (blíster pack).
<b>PP</b>	Estructura cristalina, resistencia térmica y facilidad de procesamiento	Elaboración de películas, rafia, lámina y envases para alimentos y cosméticos
<b>PS</b>	Rígido y transparente	Elaboración de vasos.

## **2.3 Residuos**

La generación de RSU se ha incrementado notablemente en los últimos años, tan sólo entre 2003 y 2011 creció en un 25%. En México las entidades que generaron un volumen mayor de RSU en 2011 fueron el estado de México con un 16% del total nacional, el Distrito Federal con 12%, Jalisco con un 7%, Veracruz con un 5.5% y Nuevo León con un 5%. El Distrito Federal contribuye de manera importante en la generación de RSU en nuestro país encontrándose en el segundo lugar del total nacional. Para el 2010 en el Distrito Federal se generaron alrededor de 12,500 toneladas diarias de residuos sólidos, mismos que son dispuestos al único relleno sanitario conocido como Bordo Poniente (Gaceta Oficial del Distrito Federal, 2010).

En cuanto a su composición, los RSU también han cambiado de manera importante en las últimas décadas en el país. En general depende entre otros factores de los patrones de consumo de la población, es decir en países con menores ingresos los residuos son menores y su composición principalmente es orgánica, mientras que en países con mayores ingresos los residuos están compuestos principalmente por inorgánicos a partir de productos manufacturados. De acuerdo a la Sedesol en 2012 la composición de RSU en México es como se muestra en la Figura 3.

Los plásticos al convertirse en residuos se acumulan en el ambiente a un ritmo de 25 millones de toneladas métricas por año. En México los plásticos ocupan el 11% del total de residuos sólidos generados

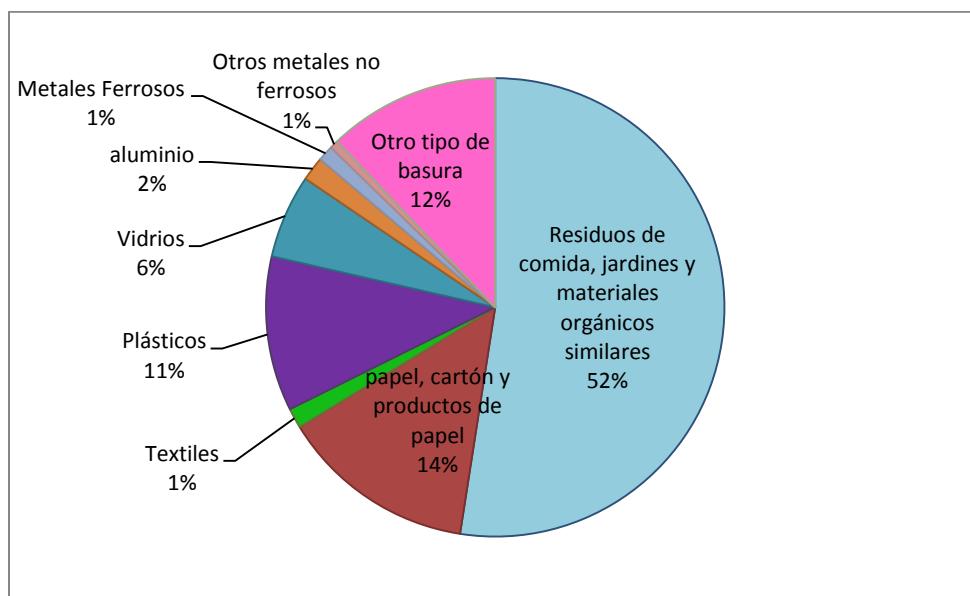


Fig. 3. Composición de los RSU en México, 2011. (Sedesol, 2012).

## 2.4 Reciclaje.

Según el Programa para la Prevención y Gestión Integral de Residuos 2008-2012 de la SEMARNAT, nuestro país genera más o menos 94 mil 800 toneladas diarias de RSU, de los cuales poco más de la mitad se envían a 88 rellenos sanitarios y a 21 sitios controlado. El resto unas 11 millones de toneladas se depositan en tiraderos a cielo abierto o sitio sin control, evitando que pudieran ser aprovechados por las empresas recicladoras.

Del volumen total de los RSU generados en el 2011, el mayor porcentaje corresponde a papel, cartón y productos de papel, seguido por vidrio, metales, plásticos y textiles. Figura 4

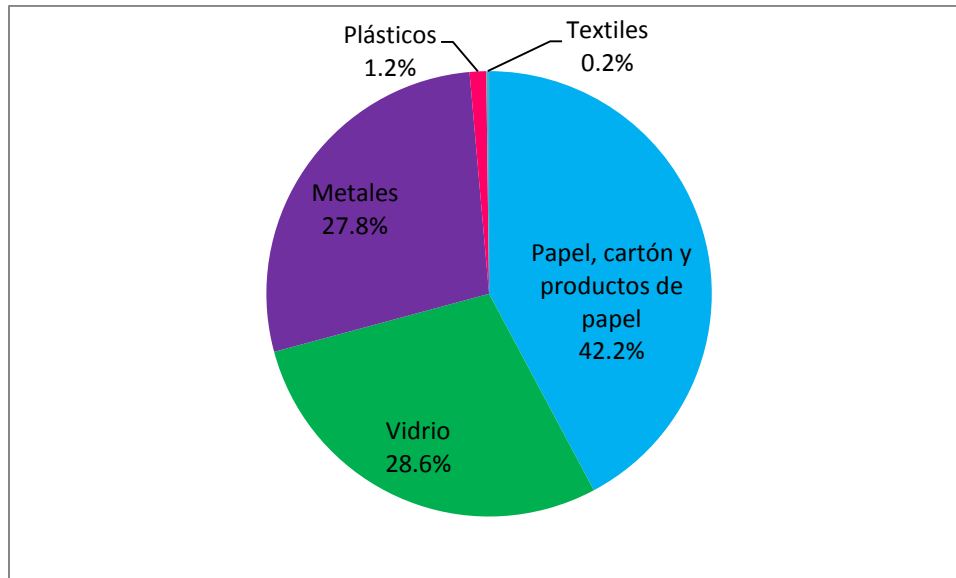


Fig. 4. Composición de los RSU reciclados, 2011 (Sedesol, 2012)

Sin embargo si se considera el volumen producido de cada uno de los RSU, los sólidos que más se reciclaron fueron los metales con un 39% del total generados, el vidrio con un 23.5% y el papel con un 14.7%. Mientras que los que se reciclan en menor proporción son los plásticos y los textiles ya que sólo se recicla alrededor del 0.5% de cada uno de ellos. A pesar de que el reciclaje cada vez aumenta más, la cantidad de los plásticos que se recicla está muy por debajo de lo esperado. Este problema de desaprovechamiento de la capacidad de reciclaje, se debe a falta de oferta de plásticos para reciclaje, ya que según la Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC) el sector de reciclaje en México se encuentra trabajando a un 20% de su capacidad instalada, debido en gran parte al mal manejo de los RSU en nuestro país.

Debido al poco reciclaje, su poco aprovechamiento y su baja degradabilidad los plásticos solo generan contaminación y ocupan espacio en los rellenos sanitarios, lo que hace que se acumulen en el ambiente a una velocidad de 25 millones de toneladas métricas al año. Es por todo lo anterior que el uso de materiales biodegradables puede

ser una opción para reducir la acumulación en el ambiente y la contaminación.

## **2.5 Alternativas de solución**

Debido a la falta de tratamiento que reciben los residuos sólidos urbanos y a la crisis que sufren los rellenos sanitarios en México y en el mundo, desde hace un tiempo a la fecha el desarrollo de plásticos degradables y biodegradables ha evolucionado, dividiéndose en dos vertientes principalmente la de los polímeros hidrolizables y las de los oxo-degradables.

Dentro de los polímeros hidrolizables más comúnmente usado se encuentra el ácido poliláctico, un poliéster obtenido a partir de monómeros de ácido láctico, es decir la formación de este tipo de polímeros se lleva a cabo mediante una síntesis química clásica a partir de monómeros biológicos renovables. Su biodegradación se lleva a cabo en dos etapas, en la etapa inicial las cadenas se hidrolizan, haciendo que se conviertan en oligómeros, reduciendo su peso molecular, para que posteriormente los microorganismos lleven a cabo la biodegradación.

Por el otro lado se encuentran los polímeros oxo-degradables, los cuales contienen aditivos pro-oxidantes en su formulación, para que inicien la degradación mediante múltiples etapas. La primera etapa puede ser iniciada por la luz ultravioleta (UV) de la radiación solar, el calor que inician su degradación oxidativa, de esta manera se reduce el peso molecular para que con el tiempo el polímero sea susceptible a desarrollar un proceso de biodegradación.

## **2.6 Polímeros oxo-degradables**

Las resinas formuladas con aditivos pro-oxidantes no presentan cambios en sus propiedades químicas, físicas o mecánicas, además de que su fabricación no requiere modificaciones importantes o nueva infraestructura. Debido a esto su uso se extendió a lo largo de México principalmente en el Distrito Federal ya que en el 2009 la Asamblea Legislativa del Distrito Federal modificó la ley de residuos sólidos, prohibiendo a los comercios mercantiles empaquetar las mercancías en bolsas de plástico para entregarlas a los consumidores a menos que estas sean biodegradables, todo esto con el fin de disminuir el acumulación de residuos plásticos, dicha reforma se publicó en la gaceta oficial del Distrito Federal el 18 de agosto de 2009. Se previó un plazo de un año de adaptación para los comercios y a partir de agosto de 2010 se empezarían a aplicar sanciones a los infractores, por lo que los comercios se vieron en la necesidad de encontrar una solución rápida y económica. Las resinas con aditivos pro-oxidantes se usan principalmente para bolsas de empaque.

Es por esto que las películas de polietileno que contienen aditivos pro-oxidantes en su formulación han sido introducidas al mercado como nuevos y prometedores materiales biodegradables. (Abrusci et al, 2013). Los polímeros biodegradables pueden ser divididos en dos grupos: aquellos que son intrínsecamente biodegradables, cuya estructura química lo permite por la acción directa de las enzimas tales como la amilasa y la celulosa, y aquellos que se convierten en biodegradables después de uno o más procesos físicos y/o químicos, como hidrólisis, fotólisis, o pirólisis (Scott, 2000) (Chiellini *et al*, 2006). Se pretende que los materiales oxo-degradables sean mineralizados en el suelo en el caso de películas agrícolas, o durante el compostaje en el caso de envases y embalajes, lo que resolvería en gran medida la



problemática mencionada anteriormente que es la acumulación de residuos en el medio ambiente.

Lo que se pretende con los aditivos pro-oxidantes es generar una fragmentación acelerada del material plástico con el objetivo de disminuir su peso molecular, el tamaño de las cadenas del polímero, su carácter hidrófobo, y para la formación de compuestos más livianos y lábiles a los metabolismos de los organismos microbianos como bacterias, hongos y algas, para facilitar su bio-asimilación después de pasado el proceso abiótico de degradación. Lo que hacen estos aditivos es producir radicales libres en la cadena del polietileno que son capaces de degradar al polímero en dos etapas: abiótica y biótica (Fig. 5). El aditivo induce a una degradación abiótica o un proceso de oxidación. El peso molecular de las muestras de polietileno es reducido progresivamente y grupos polares son incorporados a la cadena de polietileno haciendo a la poliolefina hidrofílica y susceptible al ataque de los microorganismos (Benítez *et al*, 2013)

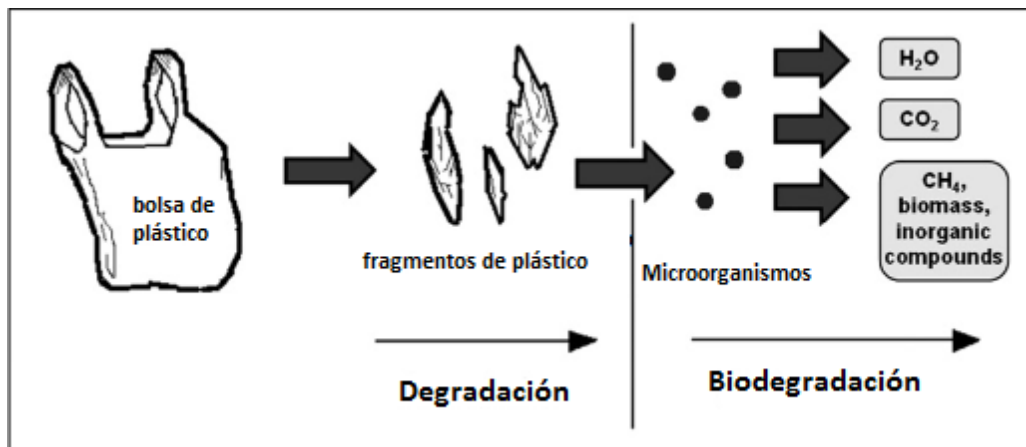


Fig. 5. Proceso de degradación y biodegradación (Mohee *et al.*, 2008)

En específico lo que hacen los radicales libres es atacar a la cadena de polietileno para dar productos con un menor peso molecular. El principal evento es la formación de grupos hidroperóxido que son inestables al calor y a la luz UV, seguido por la ruptura del enlace homolítico, que da como resultado dos radicales libres ( $\cdot\text{RO}$  y  $\cdot\text{OH}$ )  $\cdot\text{O}$ radicales producidos en la cadena principal del polímero son transformados en diferentes tipos de compuestos oxidados (ésteres, alcoholes, cetonas, lactonas, grupos carboxílicos, etc.) (Benítez *et al*, 2013) tal como se muestra en la Figura 6.

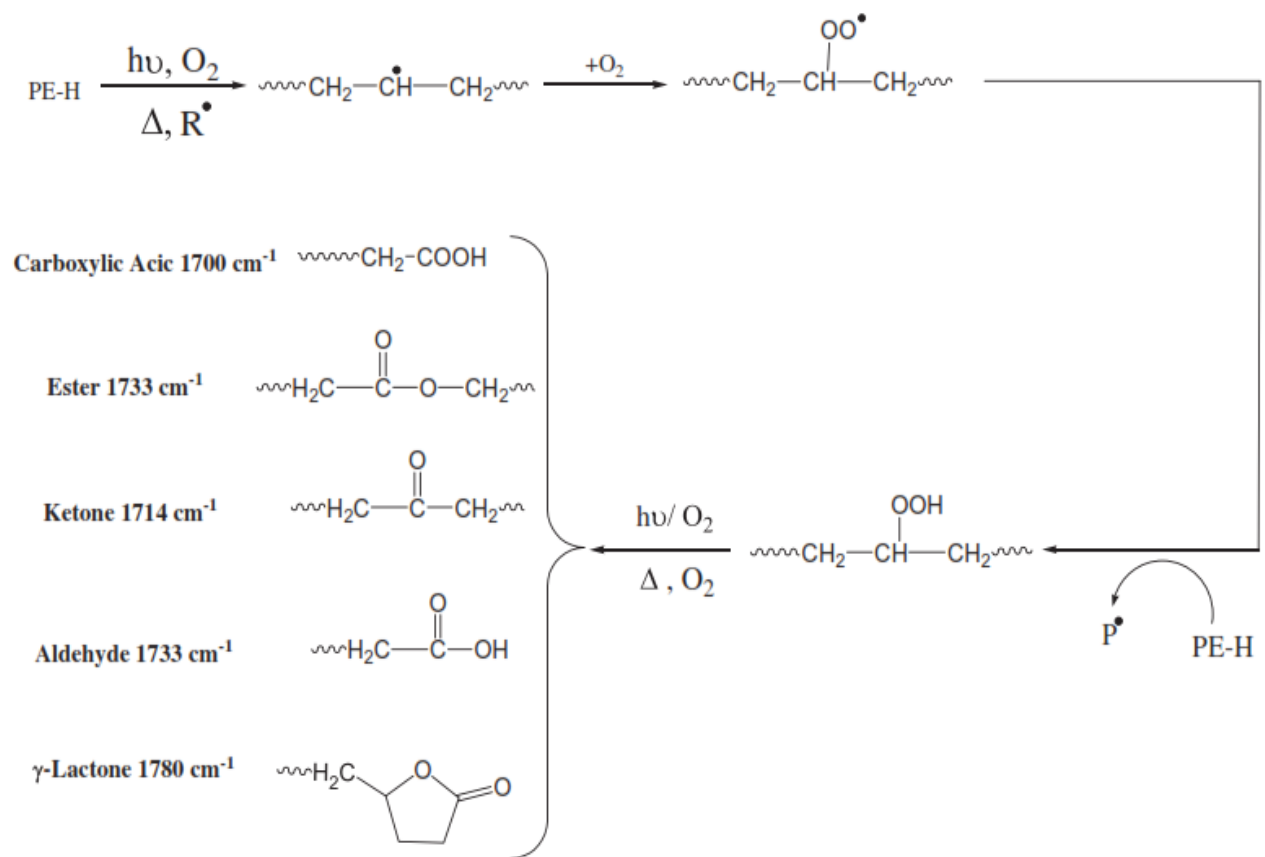


Fig. 6. Mecanismo de degradación de películas de polietileno usando aditivos pro-oxidantes (Abrusci *et al*, 2013)

Entonces la biodegradación denota dos etapas en secuencia: la degradación oxidativa, la cual normalmente es abiótica, seguida en

teoría por la biodegradación de los productos de oxidación. (Scott 1990). Los procesos abióticos de foto y termo oxidación son controlados por la intensidad de la luz y la temperatura, por lo tanto estos procesos pueden ser acelerados en el laboratorio.

## **2.7 Mecanismo de degradación**

La degradación de los plásticos se refiere a la pérdida de átomos de carbono presentes en el polímero, haciendo que su estructura química presente cambios significativos que resultan en la pérdida de algunas de sus propiedades como sus características mecánicas, ópticas o eléctricas que provocan efectos como fisuras o cambio de color.

Los principales mecanismos encargados de la degradación son:

- Por causa de la temperatura. Termodegradación
- Por causa de la Luz. Fotodegradación
- Por causa química. Degradación química
  - Oxidación
  - Hidrólisis
- Por causa biología. Biodegradación.

En la tabla número tres se muestran los mecanismos de degradación y los efectos que tienen sobre los plásticos. (López et al 2008)

**Tabla 3. Efecto y alcance de los mecanismos de degradación (PAB, 2008)**

Mecanismo	Agente	Efecto	Restos en el Medio	Alcance
Termodegradación	Temperatura	Perdida de color y propiedades físicas	Compuestos fenólicos tras la degradación	Todos los plásticos
Fotodegradación	Luz (UV)	Cambios en las propiedades físicas	Óxidos de Zn, Fe, Mg, de los aditivos	PVC, PS, ésteres de celulosa, poliolefinas
Degradación química	aditivos	Toxicidad en el medio no controlable	Compuestos químicos de toxicidad variable	Polímeros oxo-degradables
Biodegradación	Hongos, algas, bacterias	CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + humus	Residuos asimilables por las plantas	Biopolímeros

### 2.7.1 Fotodegradación

La fotodegradación es el proceso de descomposición de la materia por medio de la luz. En particular la radiación ultravioleta (UV), es un proceso que generalmente resulta en la escisión de las cadenas moleculares de los polímeros afectando las propiedades físicas de los materiales plásticos. Para proteger a los materiales plásticos de la degradación, diferentes aditivos son utilizados como estabilizantes UV.

Como se mencionó anteriormente, el proceso de fotodegradación lo que hace es romper las cadenas C-C. La longitud de onda requerida para degradar un plástico depende de los tipos de enlaces que lo conformen. Por ejemplo, para el polietileno (PE) es alrededor de 300 nm y para el propileno (PP) alrededor de 700 nm (Rabell, 2012).

La degradación abiótica por acción de la radiación da lugar a las reacciones de Norrish las cuales explican la fotodegradación en un proceso de dos fases: la transformación de los polímeros por fotoionización (Norrish I) y la escisión de la cadena (Norrish II). (Nakamura et al., 2006). Las reacciones de cada uno se muestran en las figuras 7 y 8 respectivamente.

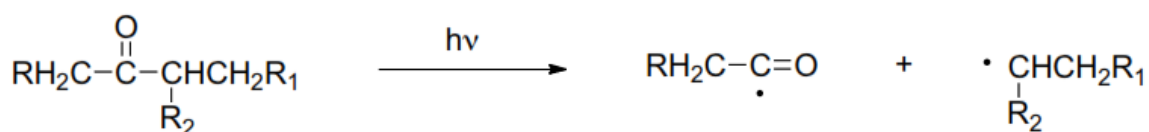


Fig. 7. Reacción de Norrish I.

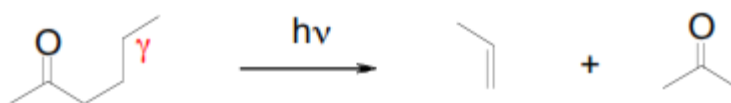


Fig. 8. Reacción de Norrish II.

### 2.7.2 Termodegradación

Los polímeros comerciales durante su fabricación son sometidos a altas temperaturas, generalmente sobrepasan los 150 °C, sin embargo una vez expuestos a condiciones externas diversos factores provocan procesos de degradación, como lo es la temperatura, la cual ocurre a través de dos tipos de reacciones. La primera consiste en la ruptura de enlaces en forma aleatoria, que provoca la reducción del peso molecular, y la segunda es la ruptura del enlace C-C que se encuentra en el extremo de la cadena, generando productos volátiles (Murata, 2002).

### **2.7.3 Degradación química**

Existen principalmente dos formas de degradación química, una de ellas debida a la humedad (degradación hidrolítica). La degradación hidrolítica ocurre en presencia de un medio acuoso, lo que hace el agua es que cuando está dentro del material provoca la ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, por lo que ocurre la escisión de los enlaces inestables. El siguiente tipo de degradación química, es debida a los cambios climáticos, conocida como degradación oxidativa, en este tipo de degradación se engloba la termodegradación y la fotodegradación explicadas anteriormente.

### **2.7.4 Biodegradación**

Como último mecanismo de degradación tenemos el de la biodegradación, éste es el resultado de procesos de: digestión, asimilación y metabolización de un compuesto orgánico llevado a cabo por bacterias hongos, etc. En principio todo compuesto sintetizado biológicamente puede ser mineralizado por los microorganismos. La biodegradación puede ser llevada a cabo en dos tipos: aerobia y anaerobia. En la tabla 4 se muestran algunos ejemplos de biodegradación aerobia y anaerobia. La degradación aerobia se lleva a cabo en presencia de oxígeno, esta degradación es más completa y libera energía, dióxido de carbono, biomas, sales minerales y agua; mientras que los microorganismos anaerobios llevan a cabo la reacción sin presencia de oxígeno donde transforman la materia orgánica en biomasa celular en compuestos inorgánicos y en una mezcla de compuestos gaseosos, de los cuales el metano es el más importante (Campos *et al*, 2012).

**Tabla 4. Ejemplos de biodegradación aerobia y anaerobia (RTL, 2005)**

Proceso	Líquido	sólido
<b>Aerobio</b>	-Plantas aerobias de tratamiento de aguas residuales -Superficies de cuerpos de agua -Ambientes marinos	-Superficie de suelos -Plantas de compostaje de residuos orgánicos
<b>Anaerobio</b>	-Plantas anaerobias de tratamiento de aguas residuales -Estomago de animales herbívoros	-Sedimentos marinos profundos -Rellenos sanitarios -Digestión anaerobia de lodos

## **2.8 El Estearato de Manganeso como aditivo pro-oxidante**

Los metales de transición, especialmente Hierro, Cobalto y Manganeso tienen la habilidad de descomponer los hidroperóxidos formados durante la degradación oxidativa de los polímeros, es por esto que son usados en las formulaciones fotodegradables. (Abrusci *et al*, 2013). Dentro de las ventajas del uso de aditivos pro-oxidantes es que son una solución para los problemas de acumulación de los plásticos en los rellenos sanitarios, provocando problemas en el medio ambiente. Sin embargo existen dudas que los residuos que quedan después de la degradación tengan efectos tóxicos para el medio ambiente, es por ello que es necesario conocer que pasa con el metal, ¿a dónde va? y ¿cómo puede afectar al medio ambiente?. Por lo anterior se realizó una especiación química secuencial que consta de cinco etapas, mediante las que podemos deducir la movilidad del metal y si es potencialmente tóxico.

## **2.9 Extracción química.**

El análisis de metales pesados es una actividad importante cuando se requiere valorar el potencial riesgo ambiental y de salud. Si bien, conocer la concentración total de un metal es suficiente para realizar el balance de masa de manera general, y para conocer cómo se acumulan en la composta, la especiación química nos sirve para tener una valoración más detallada de cómo se encuentra repartido en diferentes fracciones o especies químicas, para así conocer su disponibilidad biológica y fisicoquímica, así como su movilidad.

El objetivo de una especiación química es determinar la concentración del metal en su fracciones biodisponibles, esto se logra convirtiendo los metales ligados en su fase sólida a su forma soluble con el extractante usado en cada etapa. Las determinaciones se realizan mediante espectrofotometría de absorción atómica. La importancia del estudio de las fracciones o especies químicas en las cuales se encuentran los metales pesados, radica en que se establece su nivel de biodisponibilidad dependiendo de la estabilidad de cada especie química en condiciones ambientales. Cuando un metal se encuentra enlazado débilmente a una especie química, su índice de biodisponibilidad es alto porque el metal puede ser solubilizado con ligeros cambios en las condiciones ambientales, como una reducción del pH o del potencial redox. (Alloway, 1990). Contrario a lo anterior los metales que se encuentran fuertemente unidos a una especie química, son metales altamente estables lo que hace que su biodisponibilidad sea baja ya que se requiere de condiciones ambientales drásticas para que se conviertan a sus formas solubles. En conclusión al conocer en que fracción se encuentra el metal, podemos deducir su biodisponibilidad y que tan potencialmente tóxico puede ser.



En este trabajo se realizó una especiación secuencial que consta de 5 etapas, cada etapa se explica a continuación:

### **2.9.1 Primera Etapa: Fracción intercambiable.**

Esta fracción incluye metales débilmente adsorbidos, ya sea porque se encuentran retenidos en la superficie sólida por interacciones electrostáticas relativamente débiles, y que pueden ser liberados por los procesos de intercambio. Los metales correspondientes a la fracción intercambiable son los que están más disponibles para que la planta los tome. Cambios en la composición iónica, reacciones de adsorción-desorción, o la reducción del pH podrían causar la movilización de metales a partir de esta fracción. En general los metales que se encuentran en la fracción intercambiable y soluble en ácido son considerados potencialmente y fácilmente biodisponibles, por lo que los hace potencialmente tóxicos ya que pueden ser parte de la planta, o se pueden filtrar a través del suelo por ligeros cambios naturales.

### **2.9.2 Segunda Etapa: Fracción ácido-soluble.**

En esta fracción se encuentran los metales ligados a carbonatos. Los carbonatos pueden ser un adsorbente importante para muchos metales, cuando la materia orgánica y Óxidos de Fe-Mn son menos abundantes en el sistema (Stone *et al*, 1996). Los metales asociados a carbonatos son sensibles a cambios de pH y pueden ser movilizado cuando el pH disminuye (Filgueiras *et al*, 2002). Metales ligados a los carbonatos son una fase débilmente unida y susceptible al cambio por las condiciones ambientales y el pH, de igual forma que en la etapa anterior al ser metales débilmente unidos los convierte en potencialmente tóxicos. Como ya se mencionó anteriormente al ser esta

fracción sensible a cambios de pH, se utiliza como extractante un ácido débil como el ácido acético o el acetato de sodio.

### **2.9.3 Tercera etapa: Fracción reducible.**

Estos óxidos se encuentran en mayor proporción en suelos y sedimentos y son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas. En principio, esta fracción podría dividirse en tres fracciones: fracción fácilmente reducible (óxidos de Mn), fracción moderadamente reducible (óxidos de Fe amorfos), y fracción pobremente reducible (óxidos de Fe cristalinos). (Filgueiras *et al*, 2002). El extractante más usado para esta fracción es el clorhidrato de hidroxilamina en ácido nítrico, ya que estos metales están unidos a formas químicamente inestables bajo condiciones reductoras. Uno de los problemas que aparecen en esta etapa es que se liberan cantidades sustanciales de elementos traza unidos a la materia orgánica, en consecuencia la recuperación de estos metales en esta fracción puede ser sobrestimada debido a la fracción oxidable.

### **2.9.4 Cuarta etapa: Fracción oxidable.**

Los metales traza pueden ser asociados a través de la formación de complejos o procesos de bioacumulación con varias formas de material orgánico como organismos vivos. La fracción orgánica liberada en la etapa oxidable no se considera muy móvil o disponible ya que se piensa que está asociada a sustancias húmicas estables de alto peso molecular que liberan pequeñas cantidades de metal de una manera lenta. Se asume que los contaminantes metálicos asociados a la fase oxidable pueden permanecer en el suelo por largos periodos, pero pueden ser movilizados por procesos de descomposición. (Miragaya *et al*, 1994). En

esta fracción se obtienen los metales unidos a especies químicas (principalmente materia orgánica y sulfuros) que son inestables bajo condiciones oxidantes severas, ya que en esta etapa se necesita un oxidante fuerte, el extractante comúnmente usado en esta etapa es el peróxido de hidrógeno en un medio ácido, a una temperatura elevada (85 °C), por varias horas. El peróxido de hidrógeno disuelve la materia orgánica con una mínima alteración de los silicatos

### 2.9.5 Quinta etapa: Fracción residual.

Tras las cuatro primeras extracciones es de esperarse que los elementos ligados a esta última etapa no se solubilizan fácilmente ni en un intervalo de tiempo razonable por lo que se considera que estos elementos sólo pueden movilizarse mediante la digestión del sólido residual utilizando ácidos fuertes.

En la tabla 5 se muestra las características de cada fracción durante una especiación química.

**Tabla 5. Características de cada fracción en una especiación química**

Fracción intercambiable	Fracción ácido - soluble	Fracción reducible	Fracción oxidable	Fracción residual
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Metales inestables</li> <li>-Débilmente adsorbidos por interacciones electrostáticas</li> <li>-Mayormente biodisponibles</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Metales ligados a carbonatos</li> <li>-Altamente biodisponible</li> <li>Potencialmente tóxico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Tres fracciones</li> <li>Óxidos de Mn</li> <li>Óxidos de Fe amorfos</li> <li>Óxidos de Fe cristalinos</li> <li>-Menor biodisponible</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-MO y sulfuros</li> <li>-Oxidante severo</li> <li>-Baja biodisponibilidad</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Formas químicas estables</li> <li>-Ácidos fuertes</li> <li>-Nula biodisponibilidad</li> </ul>

### 3. Metodología

Todos los reactivos utilizados, durante las distintas etapas del método de prueba se muestran en el anexo A.

#### 3.1 Análisis de la biodegradación y del aditivo.

El desarrollo experimental se llevó a cabo en dos fases experimentales, tal como se muestra en el diagrama de la figura 9, la primera fase fue la de biodegradación, donde se mezclaron las diferentes películas de polietileno con un sustrato orgánico para así poder evaluar el efecto del aditivo sobre dichas películas. Por último se determinaron los metales pesados totales al inicio y al final así como la especiación química, que consta de las cinco fracciones químicas, citadas anteriormente.

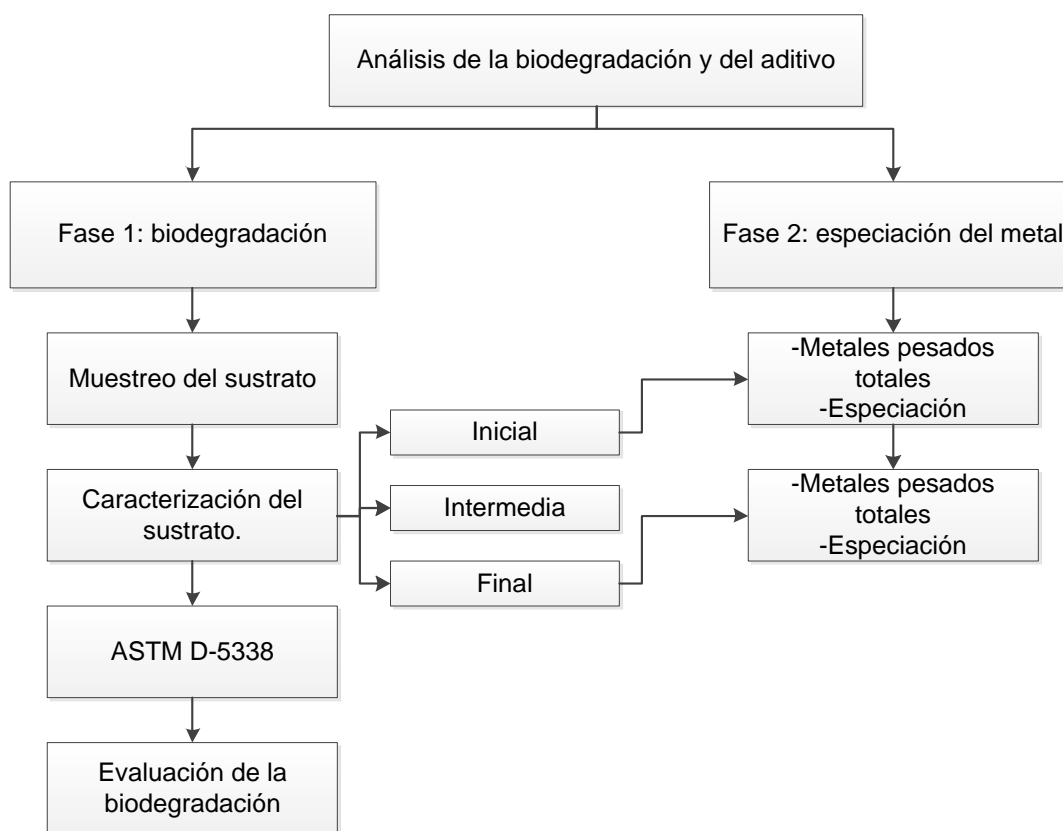


Fig. 9. Diagrama del flujo de desarrollo experimental

### 3.1.1 Fase 1: Biodegradación

1. El muestreo de la composta se realizó en el relleno sanitario ubicado al poniente de la ciudad mejor conocido como Bordo Poniente (Figura 10). El sustrato orgánico seleccionado fue composta madura, proveniente de la planta de composta que se encuentra dentro de dicho relleno sanitario.



Fig. 10. Relleno Sanitario "Bordo Poniente"

2. Para la caracterización del sustrato, se realizaron las técnicas citadas en la tabla 6 siendo los parámetros de pH, Humedad, Materia orgánica y Nitrógeno total.

**Tabla 6. Normatividad usada para la caracterización del sustrato.**

<b>Parámetro</b>	<b>Norma</b>
Humedad	NMX-AA-016-1984
pH	NMX-AA-025-1984
Materia orgánica	NMX-AA-021-1985
Nitrógeno total	NMX-AA-024-1984

Para la determinación de nitrógeno total no fue posible seguir la norma como tal, por lo que se hicieron algunas modificaciones que se muestran en el Anexo B. En la figura 11 se muestra el equipo donde se lleva a cabo la digestión.



Fig 11. Equipo digestor con extracción de humos.

3. Una vez caracterizada la composta se montaron las unidades experimentales de acuerdo al estándar de la ASTM D-5338 (Fig. 12), Se utilizaron frascos de vidrio con una capacidad de 1.8 L., a los cuales se les adiciono 454 g de composta, 4 g de material cortado en cuadros de 2 x 2 cm y agua para ajustar a la humedad a un 60%. Todo esto fue homogenizado para integrar el material con la composta, posteriormente los reactores fueron conectados a un sistema de aireación en un baño María a 56 °C. Las especificaciones de cada material se describen en la Tabla 7.

Para que el aire estuviese libre de CO<sub>2</sub> se utilizó una trampa con 500 mL de Hidróxido de Sodio 0.1 N, seguida de un frasco con 500 mL de agua, para mantener la humedad en la composta.

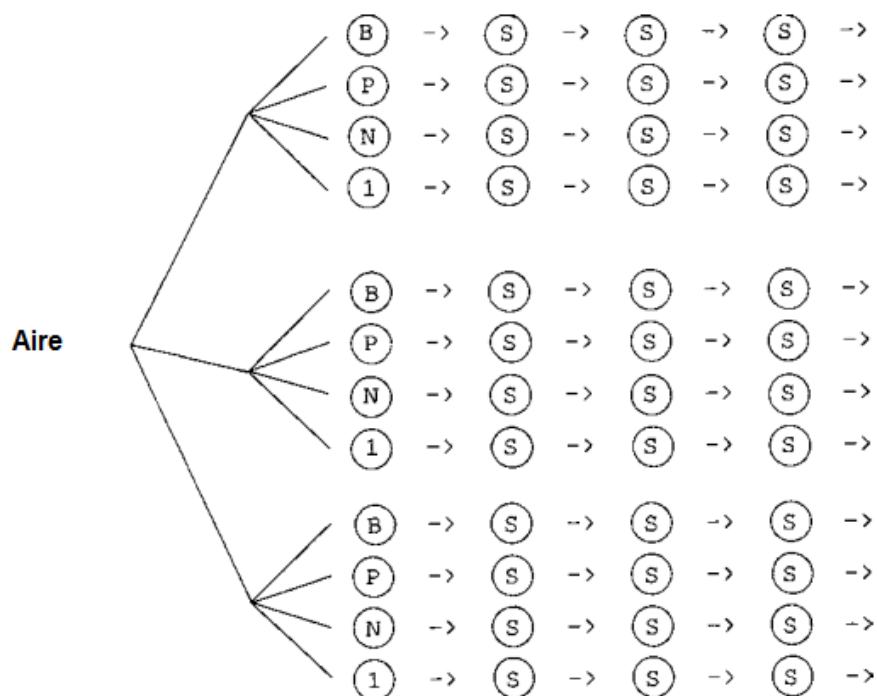


Fig. 12. Sistema para atrapar el CO<sub>2</sub> proveniente de la composta. (ASTM D-5338)

Dónde: B= blanco (composta), P= control positivo (Celulosa), N= Control negativo (PeTO), 1= Material en estudio (PeMn) y S= solución de Hidróxido de Sodio.

**Tabla 7. Característica de los materiales cargados a las unidades experimentales.**

Material	Función	Características
PeMn	Material en estudio	-MM 5000 g mol <sup>-1</sup> -Termo-oxidado a 50 °C por 12 días - 0.15 % de estearato de Cobalto
Celulosa	Control positivo	-Papel Bond Office Max Alta blancura.
PeTO	Control negativo	-Termo-oxidado a 50°C por 12 días. -MM 80,000 g mol <sup>-1</sup>

En el sistema de aireación se utilizaron bombas de pecera con un flujo de aire de  $0.75 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . El baño María fue diseñado de de acrílico y, cubierto con poliestireno como aislante.

Una vez iniciada la operación del sistema se monitoreo la humedad diariamente, para esto se muestreaban aproximadamente 5 g de composta y se mide con un medidor de humedad de suelos. De acuerdo a la humedad que marque el aparato se ajusta el valor para que este en un 50 %. La composta que se retiró inicialmente se regresa al reactor. Finalmente se pesa el reactor para calcular la pérdida de masa diaria.

4. El porcentaje de biodegradación se calculó con las ecuaciones propuestas por Leejarkpai *et al.*, 2011. Para este calculo, se debe conocer la masa de  $\text{CO}_2$  producida. Las soluciones básicas de Hidróxido de Sodio fueron tituladas con Ácido Clorhídrico a una concentración variable (según fuera necesario) por un periodo de 90 días. En cada determinación se cambiaron las soluciones de Hidróxido de Sodio por soluciones nuevas.

La cantidad de  $\text{CO}_2$  se calculó con la ecuación 4.1

$$gr \text{ CO}_2 = \frac{Va * C_{NaOH} - Vb * C_{HCl}}{2} \times PMCO_2 \dots \dots \dots \text{Ec 4.1}$$

Donde Va indica el volumen de la alícuota,  $C_{NaOH}$  es la concentración de la sosa en los frascos que captan el  $\text{CO}_2$ , Vb se refiere al volumen de HCl gastado en la titulación y  $PMCO_2$  es el peso molecular del  $\text{CO}_2$ .

Una vez que se obtuvo, la masa de  $\text{CO}_2$  se calculó el porcentaje de biodegradación, para esto es necesario conocer la cantidad teórica de



dióxido de carbono que puede producir la muestra plástica de acuerdo a la ecuación 4.2.

$$Th_{CO_2} = M_{TOT} \times C_{TOT} \times \frac{44}{12} \dots\dots\dots Ec 4.2$$

Donde  $Th_{CO_2}$  es la cantidad teórica de dióxido de carbono,  $M_{TOT}$  es el total de sólidos secos en gramos de la muestra plástica añadida en los reactores con composta al comienzo de la prueba,  $C_{TOT}$  es la proporción de carbono orgánico total en el extracto seco total en la muestra plástica, en gramos por gramo 44 y 12 con la masa molecular del dióxido de carbono y del carbono respectivamente.

Con la cantidad de dióxido de carbono y la cantidad real de  $CO_2$  producida es posible conocer el porcentaje de biodegradación de acuerdo a la ecuación 4.3

$$\%Biodegradación = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{Th_{CO_2}} \dots\dots\dots Ec 4.3$$

Donde  $(CO_2)_T$  es la cantidad acumulada de dióxido de carbono producido en cada reactor de compostaje de plástico que tiene la muestra en gramos por reactor,  $(CO_2)_B$  es la cantidad de dióxido de carbono acumulada que produce el blanco en gramos por reactor y como ya se mencionó anteriormente  $Th_{CO_2}$  es la cantidad teórica de dióxido de carbono que puede producir la muestra plástica.

### **3.1.2 Fase 2: Especiación del metal**

Para conocer la distribución del metal a lo largo del experimento se determinó la concentración total de metales pesados al inicio y al final de la prueba, así como una extracción secuencial que consta de 5 etapas.

1. Para la concentración total de Manganeseo en la composta se mandó a analizar composta tamizada al inicio y al final de la prueba, mediante la técnica de espectrofotometría de absorción atómica en el Laboratorio de Instrumental del Instituto de Ingeniería UNAM, edificio 5.

2. Para llevar a cabo la especiación química que consta de una extracción secuencial de 5 etapas, se tuvo que llevar a cabo un lavado específico para todo el material de vidrio que se utilizó durante las extracciones. El lavado se realizó de la siguiente manera.

- a) Enjuagar el material con agua destilada.
- b) Sumergir el material en una disolución de Ácido Nítrico al 10 %, durante 24 horas.
- c) Retirar la solución ácida y enjuagar con agua destilada.
- d) Dejar secar el material y mantenerlo en un lugar limpio para su posterior uso.

Todas las soluciones que se utilizaron en las extracciones se almacenaron en frascos de polietileno a temperatura ambiente a excepción del Clorhidrato de Hidróxilamina y el agua regia los cuales se deben preparar en el momento en que se vaya a utilizar. Una vez que se lavó todo el material de vidrio se llevó a cabo la especiación.

- a) Se colocan 2 g de composta tamizada en un matraz Erlenmeyer al que se le agregan 8 mL de una disolución de cloruro de magnesio 1M, a pH=7, por cada gramo de composta utilizada. La mezcla fue agitada constantemente a temperatura ambiente durante una hora. Finalizado el tiempo de agitación la muestra se centrifugo a 3000 rpm durante 20 minutos. Pasado el tiempo se tomó el sobrenadante, el cual se filtró con papel Watman No. 40 y se almacenó en envases de polipropileno de 50 mL, el cual se mantuvo en refrigeración a 4°C hasta finalizar las extracciones

- b) El sólido decantado de la etapa anterior se lavó con 40 ml de agua destilada aproximadamente, se centrifugó por 15 minutos a 3000 rpm. El agua de lavado se desechó mientras que el sólido húmedo se colocó en el matraz erlenmeyer utilizado en la etapa anterior al cual se le adicionaron 8 mL de una disolución de acetato de sodio 1 M a pH=5. El pH se ajusta con la adición de ácido acético diluido en agua 2:1. Al igual que en la etapa anterior, la mezcla se agitó constantemente a temperatura ambiente por 1 hora, después de este tiempo la mezcla se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos. Trascurrido el tiempo el sobrenadante fue colectado, filtrado con papel filtro de poro 25 mm y llevado a un recipiente de polipropileno donde se almaceno a 4°C hasta el final de las extracciones.
- c) De igual forma que en la etapa anterior el sólido decantado se lava con aproximadamente 40 mL de agua destilada en la centrífuga a 3000 rpm durante 15 minutos. El agua de lavado se desecha, mientras que el sólido se regresa al matraz Erlenmeyer utilizado en las dos etapas anteriores, al cual se le adicionaron 20 mL por gramos de composta de una disolución de Clorhidrato de Hidroxilamina 0.06 M a pH=2, en ácido acético al 25% v/v. Si el pH no se alcanza, se ajusta con Ácido Acético concentrado. La mezcla se mantuvo en baño maría a 90°C con agitación ocasional durante 6 horas. Una vez que se cumplió con el tiempo la muestra se dejó enfriar y se centrifugó a 3000 rpm durante 20 minutos. Se tomó el sobrenadante, se filtró con papel filtro poro 25 mm y se almacenó a 4 °C en un recipiente de polipropileno.

- d) El sólido de la etapa anterior se lavó por triplicado con 40 mL de agua destilada a 3000 rpm por 15 minutos, el agua de lavado se almacenó. El sólido lavado se colocó en el matraz Erlenmeyer de la etapa anterior y se le añadió una disolución preparada con 30 mL de Ácido Nítrico 0.02 M y 50 mL de peróxido de hidrógeno al 30% al que previamente se le ajustó el pH en 2 con Ácido Nítrico, la mezcla se agitó de manera constante a temperatura ambiente por una hora, con el recipiente tapado. Finalizado el tiempo, se depositó el matraz en un baño maría a 86°C hasta su semisequedad por medio de la evaporación del líquido. Sin dejar enfriar se agregaron 30 mL de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30% a 86°C por una hora y media más. Pasado el tiempo se dejó enfriar, una vez alcanzada la temperatura ambiente, se le adicionaron 50 mL de disolución de acetato de amonio 3.2 M en  $HNO_3$  al 20% v/v, dicha mezcla se diluye con 20 mL de agua destilada. Se agita la mezcla de manera constante por 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado el tiempo se centrifugo la mezcla a 3000 rpm durante 20 minutos. El sobrenadante se llevó a un recipiente de polipropileno a una temperatura de 4°C hasta que las cinco etapas de extracción fueran terminadas.
- e) El sólido se lava de igual forma que en las etapas anteriores, una sola vez, el agua de lavado se guarda y el sólido se trasvasa al matraz Erlenmeyer que venimos utilizando y se le adicionan 20 mL de agua regia por gramo de composta, de composición  $20H_2O:2HNO_3:5HCl$ . Se deja en agitación constante durante 30 minutos temperatura ambiente. Pasado el tiempo se coloca la mezcla en tubos de teflón para centrífuga durante 20 minutos a 3000 rpm. Finalizado el tiempo la muestra se colocó en un frasco de polipropileno.

La especiación secuencial se hizo al inicio y al final del método de prueba. Una vez terminadas todas las extracciones, los extractos colectados fueron enviados al Área de Instrumental del Laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto de Ingeniería, UNAM, Edificio 5, para su análisis mediante espectroscopia de absorción atómica para el conocer la concentración de Manganeso presente en cada etapa.

## **4. Resultados y discusión.**

### **4.1 Etapa. Biodegradación**

El estándar de la ASTM D-5338 indica que la prueba se debe a llevar a cabo bajo las siguientes condiciones.

- Sistema de aireación libre de CO<sub>2</sub>
- Baño maría para mantener la temperatura entre 56°C y 60°C
- Mantener la humedad entre el 50 y el 60%
- El material a biodegradar debe estar cortado en cuando de 2 x 2 cm

Cumplir con las condiciones anteriores es bastante sencillo, a excepción de la humedad ya que el suministrar el aire seco la humedad disminuía considerablemente, mientras que por el contrario cuando utilizamos agua para que el aire estuviera húmedo, la humedad en la composta aumentaba demasiado, es por esto que el control de la humedad se considera una limitante en esta prueba.

El inóculo utilizado para este prueba, tal como lo menciona el ASTM D-5338 fue composta madura con un pH de 8.1 y un porcentaje de cenizas de 52.6% por lo que cumple con las características requeridas en el método de prueba.

En la figura 13 se muestra la producción acumulada de CO<sub>2</sub> promedio desde el día uno hasta el día 90. Como podemos observar al inicio no se presenta diferencia entre la producción del CO<sub>2</sub>, esto se debe al tiempo en que tardo en estabilizarse el sistema. Las diferencias se empiezan a notar aproximadamente a partir del día 26.

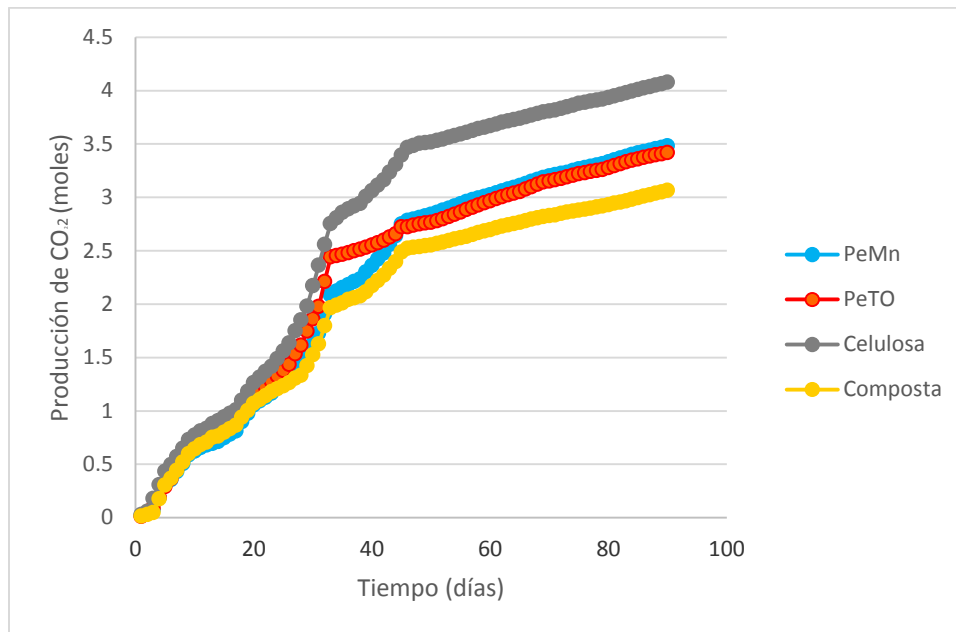


Fig. 13. Producción de CO<sub>2</sub> acumulada en el proceso de compostaje por el método de prueba ASTM D-5338

Una vez estabilizado el sistema la producción de CO<sub>2</sub> evoluciono tal como se esperaba, la celulosa al ser el control positivo presentó la mayor producción, seguidos por el material a biodegradar que en este caso es el polietileno con estearato de manganeso, después se encuentra el polietileno termo-oxidado que fue el control negativo, y por último la composta. En la tabla 8 se muestra la producción acumulada de CO<sub>2</sub> transcurridos los 90 días de experimentación.

**Tabla 8. Producción de CO<sub>2</sub> acumulada en 90 días de prueba**

	PeMn	Celulosa	PeTO	Composta
<b>Producción de CO<sub>2</sub> (gr)</b>	153.14	179.37	150.36	134.80
<b>Producción de CO<sub>2</sub> (mol)</b>	3.48	4.07	3.42	3.06

El hecho de que la producción de CO<sub>2</sub> del Polietileno con estearato de Manganeso (PeMn) este entre los controles positivo y negativo nos indica que el material se biodegrado a una tasa menor que la celulosa pero mayor que el polietileno que solo esta termo-oxidado (tabla 8).

Con los valores de CO<sub>2</sub> producidos a los 90 días podemos calcular el porcentaje de biodegradación del polietileno con el aditivo pro-oxidante (estearato de Manganeso) y el de la celulosa, ya que de acuerdo el método prueba D-5338, para que el experimento sea válido la celulosa se debe biodegradar en un 70% como mínimo después de los 45 días. Para calcular el porcentaje de biodegradación se utilizaron las ecuaciones 4.2 y 4.3 respectivamente. El promedio de biodegradación para el polietileno con aditivo pro-oxidante (PeMn) fue de 29.9%, mientras que para para la celulosa se obtuvo un valor del 80.6%, tal como se muestra en la figura 14.

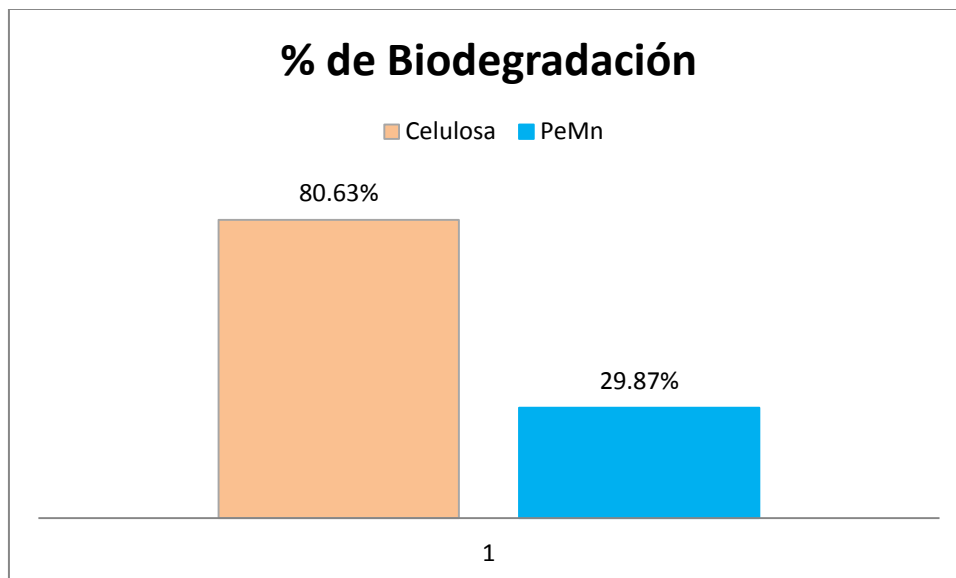


Fig. 14 Porcentaje de Biodegradación de la celulosa y del polietileno con Estearato de Manganeso.



Con los resultados mostrados en la figura 14 podemos corroborar que el método de prueba fue válido ya que después de los 90 días se obtuvo un 80.6% de mineralización en el control positivo (celulosa), mientras que para el material en estudio podemos comprobar que efectivamente si presenta un degradación, pero no se puede saber con exactitud cuánto tiempo tardará en biodegradarse.

Por otro lado observamos que la producción de CO<sub>2</sub> entre el PeMn y el PeTO es muy parecido, esto creemos que se debe a que el plástico le dio mayor porosidad a la composta haciendo que la difusión del aire fuera mejor acelerando el proceso de compostaje, por lo que el CO<sub>2</sub> que cuantificamos proviene de la descomposición de la materia orgánica y no de la mineralización del plástico. Este dato de CO<sub>2</sub> nos da un resultado falso de biodegradación del PeTO ya que de acuerdo a la Figura 15 podemos observar una fragmentación visual extrema del material con aditivo pro-oxidante (PeMn), mientras que en el reactor que contiene el polietileno termo-oxidado el material plástico aún está completo.

Con las Figura 15 y 16 se corrobora que los aditivos pro-oxidantes son una solución para la contaminación visual de los materiales plásticos ya que en la figura 16 la presencia del material es evidente, mientras que en la figura 15 lo único que podemos observar es la composta.



Fig. 15 Reactor aerobio en el proceso de compostaje con PeMn



Fig. 16 Reactor aerobio en el proceso de compostaje con PeTO

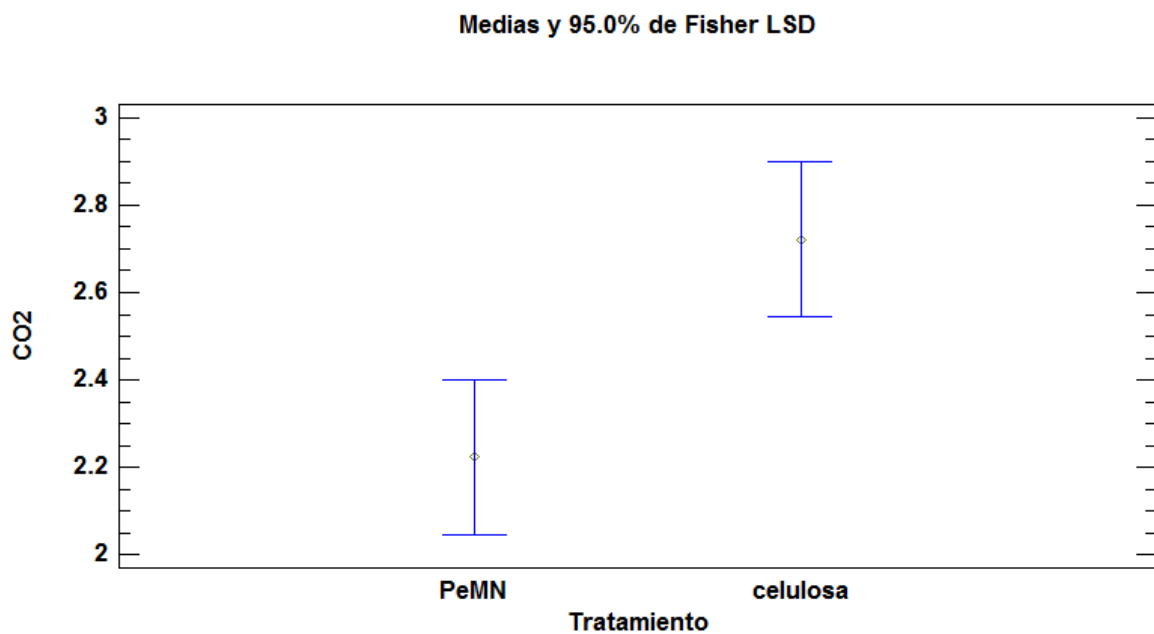


Fig. 17 Media de moles de CO<sub>2</sub> vs Tipo de material polietileno con estearato de manganeso y celulosa.

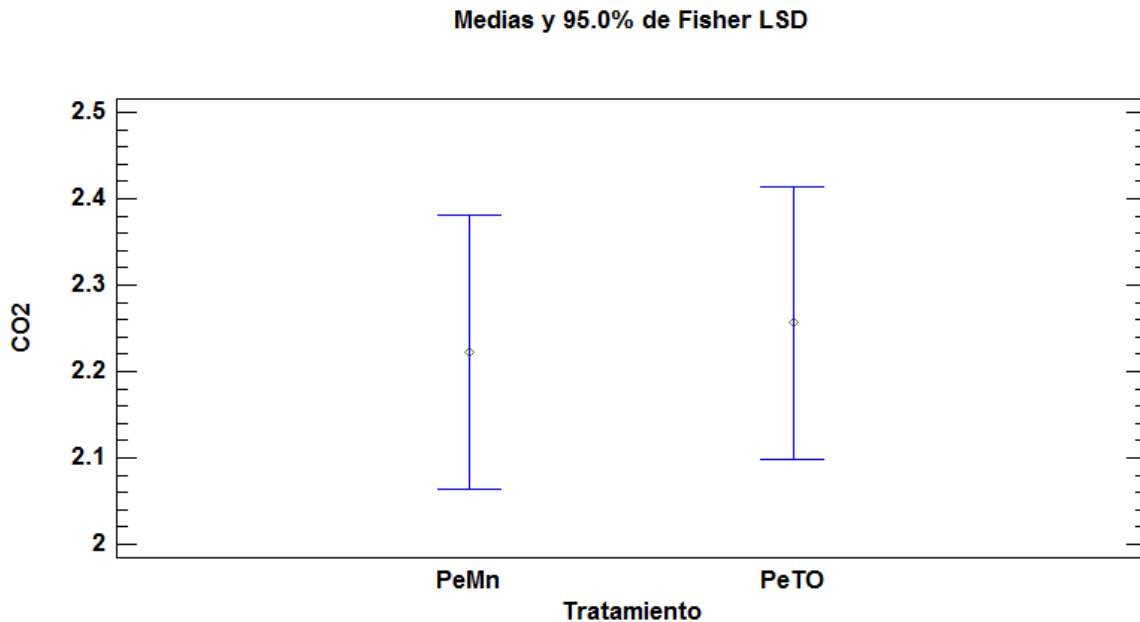


Fig. 18 Media de moles de CO<sub>2</sub> vs Tipo de material polietileno con estearato de manganeso y polietileno termo-oxidado

De acuerdo a la figura 17 podemos observar que existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de CO<sub>2</sub> entre el polietileno con Manganeso y la Celulosa con un 95% de confianza, mientras que en la figura 18 observamos que no existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de CO<sub>2</sub> del polietileno con Manganeso y el polietileno Termo-oxidado.

**Tabla 9. Resultados de la biodegradación aerobia del polietileno con Estearato de Manganeso bajo condiciones controladas de compostaje.**

	% Biodegradación después de 90 días	Desviación estándar	95% límite de Confianza
PeMn	29.8	1.178	2.78

Las datos mostrados en la tabla 9 presentan un valor bajo en la desviación de nuestros datos, es decir que presentaron

comportamientos parecidos, las variaciones que estuvieron presentes pueden deberse al control de la humedad ya que como se mencionó anteriormente, el control de la humedad es una limitante del método.

## 4.2 Etapa 2. Especiación del metal

Para la especiación química del manganeso todas las muestras fueron extractos de composta, por lo que se leyó directamente su absorbancia en el espectrómetro de absorción atómica, de acuerdo a los procedimientos establecidos por el Área de Instrumental del Laboratorio de Ingeniería Ambiental en el Instituto de Ingeniería UNAM, edificio 5. En la tabla 10 se presentan los resultados obtenidos de la composta que se cargo al inicio del experimento.

En la tabla 10 se muestra la concentración de Manganeso al final del experimento en cada uno de los reactores (composta, celulosa, polietileno termo-oxidado y polietileno con Estearato de Manganeso)

**Tabla 10. Resumen de la concentración de Mn en los distintos reactores al inicio y al final.**

Lote	Mn (mg Kg <sup>-1</sup> )				
	Inicial	Composta	Celulosa	PeTO	PeMn
L01	3.27	3.57	3.72	3.85	2.76
L02	93.70	44.95	46.13	47.63	47.24
L03	35.40	91.32	81.68	107.03	89.44
L04	171.47	56.53	42.35	46.79	45.89
L05	10.27	9.20		4.69	4.55

Se determinaron los límites de detección (LD) y cuantificación (LQ) para los cinco lotes, utilizando los blancos de muestra entregados.

**Tabla 11. LD y LQ en los cinco lotes de muestra**

Lote	LD (mg Kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg Kg <sup>-1</sup> )
L01	0.082	0.257
L02	0.203	0.594
L03	6.230	18.833
L04	0.827	2.533
L05	0.499	1.467

De acuerdo a la tabla 10 la composta inicial, el metal se encuentra en mayor proporción en la fracción número cuatro con  $171.5 \text{ mg Kg}^{-1}$ , por lo que de acuerdo a la tabla 5 lo hace muy poco biodisponible y su toxicidad es prácticamente nula ya que en esta fracción se encuentran los metales que no se solubilizan muy fácilmente en un intervalo de tiempo razonable.

A excepción de la muestra inicial, la mayor concentración de manganeso se encuentra en la etapa número tres esto se debe a que esta fracción está ligada a los óxidos de Mn, óxidos de Fe y óxidos de Fe cristalino y los óxidos de manganeso junto con los de fierro son considerados los compuesto más abundantes de la tierra. (Kabata-Pendias, 2011). Los metales presentes en esta fracción son medianamente biodisponibles y por lo tanto el riesgo de toxicidad disminuye.

Como se puede observar inicialmente se tiene un aporte importante de Manganeso en la composta con un valor de  $171.47 \text{ mg Kg}^{-1}$  en su concentración más alta, esto puede deberse a que el manganeso es uno de los metales pesados que se encuentran en mayor proporción en la litosfera, además que es ampliamente usado en la industria metalúrgica para proveer dureza. Como antioxidante, también es ampliamente aplicado para la producción de pigmentos, cerámicas y vidrio (Kabata-Pendias, 2011).

En resumen podemos observar que lo único que ocurrió es que la distribución del metal cambio a lo largo del experimento, ya que inicialmente el metal se encontraba en mayor proporción en la fracción número cuatro, seguida de la fracción número dos la cual en promedio disminuyo en un 50% después de los 90 días de experimentación, mientras que para la fracción número tres la concentración del metal aumento, esto no es tan bueno ya que los metales asociados a esta

fracción son termodinámicamente inestables bajo condiciones anóxicas por lo que si no se tiene un manejo adecuado de los residuos, el metal puede ser movilizado y pase a ser parte de la planta o el suelo. Es importante mencionar que existen metales que se encuentran en el suelo de manera más abundante que otros, el manganeso es uno de ellos, el promedio de manganeso reportado comúnmente en suelos es de  $488 \text{ mg Kg}^{-1}$ , debido a esto el manganeso no es considerado un metal tóxico para suelos, sin embargo el límite máximo permisible para este metal en suelos agrícolas es de  $1500 \text{ a } 3000 \text{ mg Kg}^{-1}$  (Kabata-Pendias, 2011). Debido a lo ya mencionado anteriormente el aditivo no infiere un riesgo para el medio ambiente ya que desde un inicio la composta tiene manganeso y lo único que cambio una vez transcurridos los 90 días fue la movilidad del metal tal como se muestra en la figura 19, a su vez observamos que la concentración en el reactor de PeTO es mayor en comparación con el reactor de PeMn, es por esto que podemos concluir que no hay aporte de manganeso a la composta por parte del aditivo, además de que la concentraciones de manganeso se encuentra muy por debajo de los límites máximos permisibles para suelos.

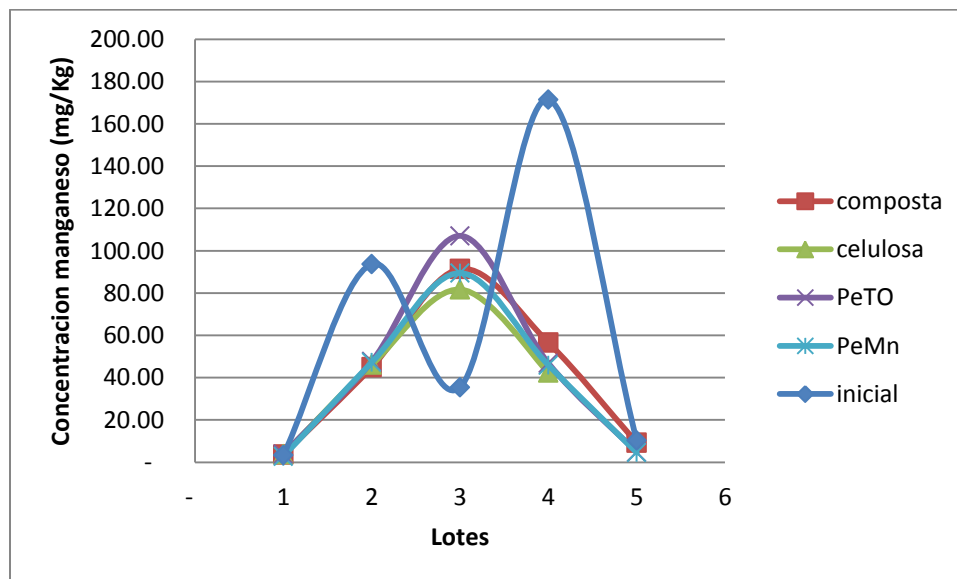


Fig. 19 Distribución del Manganeso al inicio y al final del experimento.

## 5. Conclusiones.

Con base a los objetivos planteados se puede concluir que:

- Se logró evaluar la acción bioquímica del estearato de manganeso en las películas de polietileno ya que este favorece a la degradación de las películas plásticas de polietileno de baja densidad debido a que el material presenta una fragmentación extrema en comparación con las películas que solo están termo-oxidadas, además de que la producción de CO<sub>2</sub> del PeMn se encuentra entre los controles positivo y negativo lo que nos indica que se está biodegradando más que la celulosa, pero menos que el polietileno termo-oxidado.
- Transcurridos los 90 días de experimentación la producción de CO<sub>2</sub> del PeMn fue de 153.14 gr mientras que para la celulosa fue de 179.3 gr, realizando el análisis estadísticos se comprueba que existe diferencia significativa entre la media del CO<sub>2</sub> entre un nivel de tratamiento y otro.
- Para el PeTO la producción de CO<sub>2</sub> fue de 150.36 gr de acuerdo al análisis estadístico no existe diferencia significativa entre la media del CO<sub>2</sub> entre el polietileno termo-oxidado y el polietileno con estearato de manganeso.
- El experimento resulto válido ya que de acuerdo el ASTM D-5338 la celulosa después de 45 días se debe biodegradar como mínimo un 70%, en nuestro caso la celulosa se biodegradó un 80.6%.
- Después de 90 días el polietileno con aditivo pro-oxidantes (PeMn) se degrada en mayor proporción, que el polietileno que solo tiene un tratamiento térmico (PeTO), con un porcentaje de biodegradación del 29.9%.



- En esta investigación se corroboró la hipótesis inicial ya que, en efecto, las películas de polietileno de baja densidad con aditivo pro-oxidante se biodegradaron más que las películas plásticas que no contienen dichos aditivos en su formulación.
- Al tener condiciones controladas de temperatura, humedad y pH, no podemos asegurar la biodegradación de los plásticos en el proceso de compostaje de cualquier relleno sanitario ya que el experimento realizado no es equivalente al manejo de residuos sólidos urbanos que se llevan a cabo en la ciudad de México.
- El reusó, el reciclaje, y el uso de aditivos pro-oxidantes en conjunto pueden ser una opción para poner fin a la vida de los plásticos y aminorar su impacto que tienen en el ambiente, esto siempre y cuando se tengan mejores condiciones en la gestión de los residuos sólidos urbanos a nivel local, ya que se debe de contar con un plan de manejo adecuado para estos materiales que permitan su separación y su posterior biodegradación en el proceso de compostaje.
- De acuerdo a la especiación química se puede concluir que el metal utilizado en la formulación del aditivo pro-oxidante no infiere un riesgo para el medio ambiente, porque no hay aporte de manganeso a la composta por parte del aditivo, ya que desde un inicio la composta tenía manganeso con una concentración máxima de  $171.5 \text{ mg Kg}^{-1}$  para la fracción número cuatro.
- La distribución del Manganeso al final del experimento tuvo el mismo comportamiento para los cuatro reactores (composta, celulosa, PeTO y PeMn), las concentraciones del metal en promedio para cada lote fueron las siguientes: para el lote uno la concentración fue de  $3.47 \text{ mg Kg}^{-1}$ , para el lote dos de  $46.48 \text{ mg Kg}^{-1}$ , para el lote tres de  $92.37 \text{ mg Kg}^{-1}$ , para el lote cuatro  $47.89 \text{ mg Kg}^{-1}$  y para el ultimo lote fue de  $6.15 \text{ mg Kg}^{-1}$ . Estas

concentraciones se encuentran muy por debajo del límite máximo permisible para suelos agrícolas.

## Bibliografía.

- Abrusci, C., Pablos, J.L., Marín, I., Espí, E., Corrales, T. & Catalina, F. (2013). Comparative effect of metal stearates as pro-oxidant additives on bacterial biodegradation of thermal- and photo-degraded low density polyethylene mulching films. *Internal Biodeterioration and Biodegradation*, 83, 25-32.
- Alloway B.J. (1990). Soil processes and the behavior of metals. *Heavy metals in soils*. John Wiley & Sons, Nueva York, 7-18.
- ASTM D5338-98 (2003). Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions.
- Benítez, A., Sánchez, J., Arnal, M. & Müller, A. (2013). Monitoring abiotic degradation of branched polyethylenes formulated with a pro-oxidants trough different mechanical test. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1705-1715.
- Benítez, A., Sánchez, J., Arnal, M., Müller, A., Rodríguez, O. & Morales, G. (2013). Abiotic degradation of LDPE and LLDPE formulated with a pro-oxidant additive. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 490-501.
- Biosciences International. (2013), 2
- Brydson, J.A. Plastic materials. (7th ed) Oxford: Butterworth-Heinemann: 1999.

- Campos, E., Elías, X. & Flotats, X. (2012): Procesos biológicos: *la digestión anaerobia y el compostaje*. Madrid: Díaz de Santos. Recuperado el 5 de Mayo de 2014, de [http://books.google.com.mx/books?id=sAOTHkOK9CUC&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=sAOTHkOK9CUC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- Chagoya, N. (2011). *Desarrollo de proveedores como estrategia para la competitividad de fabricantes de moldes*. Tesis de Maestría. Instituto Politécnico Nacional.
- Cristán, A., Ize, I. & Gavilán, A. (2003). La situación de los plásticos en México. *Gaceta ecológica*, 69, 67-82.
- Dirección general de equipamiento e infraestructura en zonas urbano marginadas, Sedesol México 2012.
- Elías, X. & Jurado, L. (2012). Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración. Madrid: Días de Santos. Recuperado el 8 de Mayo de 2014, de [http://books.google.com.mx/books?id=F0BeFOMQpnwC&printsec=frontcover&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](http://books.google.com.mx/books?id=F0BeFOMQpnwC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)
- Fuentes, Edwin., González, M., López, R., Gutiérrez, J. & González, J. (2012). Mecanismos de degradación térmica y catalítica de poliestireno bajo condiciones de hidrocraqueo. *Avances en Ciencia e Ingeniería*, 3(3), 69-81.

- Fligueiras, A., Lavilla, I. & Bendicho, C. (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring*, 4, 823-857.
- Gaceta Oficial del distrito Federal. Décima Séptima época, (13 de Septiembre de 2010). No. 925.
- Leejarkpai, T., Suwanmanee, U., Rudeekit, Y. & Mungcharoen, T. (2011). Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. *Waste management*, 31, 1153-1161.
- López, J., Arraiza, M. & Fernando, A. (2008). Informe Sobre Biodegradabilidad Teórica de Envases Plásticos. Proyecto de Análisis de Bioplásticos.
- Miragaya, J. & Sosa, A. (1994). Trace metals in Valencia Lake (Venezuela) sediments. *Water, Air, Soil Pollution*, 77, 141.
- Mohee, R., Unmar, D., Mudhoo, A. & Khadoo, P. (2008). Biodegradability of biodegradable/degradable plastic materials under aerobic and anaerobic conditions. *Waste Management*, 28, 1624-1629.
- Ortiz, M. (2009). El impacto de los plásticos en el ambiente. *Hypatia*, 30. Recuperado el 12 de Mayo de 2014, de <http://revistahypatia.org/ciencias-ambientales.html>.

- Rabell, M. (2009). *Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad de polietileno formulado con aditivos pro-oxidantes en la condiciones ambientales de la Ciudad de México*. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma Metropolitana
- Reforma al marco fiscal para el reciclaje de materiales plásticos (SEMARNAT, 2012).
- Scott, G. (1999). *Polymers and the environment*. Recuperado el 7 de Mayo de 2014, de <http://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=uvCumIrOnfMC&oi=fnd&pg=PA1&dq=%E2%80%A2%09Scott+G.+%281990%29.+Biodegradable+polymers.+Polymer+and+environment.+Cambridge:+Royal+Society+of+Chemistry+Paperbacks:+1990.&ots=s-ZX63mXoT&sig=YeUIIqtxBLmv7Po-0Cn7ITQuq4c#v=onepage&q&f=false>
- Stone, M. & Droppo, G. (1996). Distribution of Lead, copper and zinc in size fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environment Pollution*, 93(3), 353-362.
- Sudhakar, M., Doble, M., Murthy, P. & Venkatesan, R. (2008). Marine microbe-mediated biodegradation of low and high density polyethylenes. *Int Biodeterior Biodegradation*, 61, 203-213.
- Torres, F. (1999) *Polímeros: Procesos de Manufactura y Diseño. Parte 1: Termoplásticos*. *Revista de Química*, 13(1), 55-67.

## Anexo A. Reactivos utilizados en esta investigación

**Tabla A1. Reactivos utilizados en la caracterización**

<b>Reactivo</b>	<b>Especificaciones</b>
Ácido Sulfúrico	J.T Baker; pureza: 98.08%
Sulfato cúprico	J.T Baker; pureza: 100.2%
Sulfato de Potasio	J.T Baker; pureza: 100.2%
Zinc granular (malla 20)	J.T Baker; pureza: 99.9%
Fenolftaleína	J.T Baker
Hidróxido de Sodio	Fine chemicals
Dicromato de Potasio	Meyer; pureza: 99.0%
Sulfato Ferroso	J.T Baker ; pureza: 99.7%
Difenilamina	Sigma
Ácido Fosfórico	J.T Baker; pureza: 85%

**Tabla A2. Reactivos utilizados para la cuantificación de CO<sub>2</sub>**

<b>Reactivo</b>	<b>Especificaciones</b>
Hidróxido de Sodio	Fine chemicals
Ácido Clorhídrico	J.T Baker
Fenolftaleína	J.T Baker

**Tabla A3. Reactivos utilizados en la especiación**

<b>Reactivo</b>	<b>Especificaciones</b>
Cloruro de Magnesio	J.T Baker; pureza: 99.9%
Acetato de Sodio	J.T Baker; pureza: 99.5%
Ácido Acético	J.T Baker; pureza: 99.9%
Clorhidrato de Hidroxilamina	Fermont; pureza: 99.1%
Ácido Nítrico	J.T Baker; pureza: 69.8%
Peróxido de Hidrogeno	Meyer; pureza: 29-32%
Acetato de Amonio	J.T Baker
Ácido Clorhídrico	J.T Baker

## **Anexo B: Modificación de la técnica NMX-AA-024-1984**

### Digestión

- a) Pesar 1 g de muestra.
- b) Agregar 15 ml de Ácido Sulfúrico concentrado. Dejar reposar por 30 minutos.
- c) Después de los 30 min se añade 1 g de Sulfato Cúprico, 10 g de Sulfato Potasio, una pizca de Granalla de Zinc malla 20 y una pizca de Selenio.
- d) Se lleva a cabo la digestión en el equipo digestor con extracto de humos hasta que la solución sea de un color verde esmeralda. Continuar la digestión por 30 minutos más.
- e) Retirar los tubos del digestor y dejar enfriar a temperatura ambiente.

### Destilación

- a) Prender el equipo de destilación.
- b) Adicionar 100 ml de agua para amortiguar la reacción.
- c) Preparar los matraces que sean necesarios con 25 ml de Ácido Sulfúrico 0.1 N y de 3 a 4 gotas de solución indicadora fenolftaleína y se coloca debajo del condensador.
- d) Agregar con cuidado 55 ml de Hidróxido de Sodio 10 N resbalando por las paredes de la boca del tubo y conectar al destilador.
- e) Llevar a cabo la destilación por un lapso de tiempo de 5 minutos.
- f) Se retira el matraz y se titula con la solución de Hidróxido de Sodio 0.1 N., hasta que la solución vire de rosa a incolora.



## Anexo C. Etapa de Biodegradación. Resultados

**Tabla C1. Resultados de Materia Orgánica**

		Replica	Peso (g)	Vol FeSO <sub>4</sub> (mL)	F	% MO
<b>1</b>	sustrato inicial	1	0.1029	6.7	1.316317116	37.5
		2	0.1065	7.4		33.3
		3	0.1033	7.5		33.9
		Blanco		15.2		34.9 ± 2.30
<b>2</b>	PeMN	1	0.1154	7	1.303113353	32.8
		2	0.115	7.1		32.5
		3	0.1167	6.9		32.8
		Blanco		15.4		32.7 ± 0.17
	PeTO	1	0.1128	6.7	1.213812432	36.5
		2	0.1085	6.8		37.6
		3	0.1124	6.4		37.8
		Blanco		16.5		37.3 ± 0.67
	Celulosa	1	0.104	5.4	1.240070522	43.7
		2	0.1394	5		33.9
		3	0.1386	4.5		35.7
		Blanco				37.8 ± 5.25
Composta	1	0.1213	5.2	1.244007253	38.7	
	2	0.1033	5		46.3	
	3	0.1184	5.1		40.0	
	Blanco		15.75		41.7 ± 4.05	
<b>3</b>	PeMN	1	0.1068	9.3	1.055177306	33.2
		2	0.1085	8.9		34.0
		3	0.1103	9.3		32.1
		Blanco		18.9		33.1 ± 0.95
	PeTO	1	0.1188	7.3	1.09838461	35.2
		2	0.105	8.4		35.9
		3	0.1093	8.3		34.8
		Blanco		18.2		35.3 ± 0.53
	Celulosa	1	0.1	7.1	1.095761049	42.6
		2	0.1181	7.6		34.4
		3	0.1043	7.5		39.3
		Blanco		18.2		38.8 ± 4.10
	Composta	1	0.1065	7.2	1.092382509	39.8
		2	0.1063	7.2		39.9
		3	0.1034	7.3		40.6
		Blanco		18.3		40.1 ± 0.46

1. %MO al inicio, 2. %MO después de 45 días y 3. %MO a los 90 días

**Tabla C2. Resultados de Nitrógeno total y relación C/N**

		Replica	Peso (g)	Vol (ml) NaOH	%N	C/N
<b>1</b>	sustrato inicial	1	1.0987	7.2	1.92	11.31
		2	1.0771	8.2	1.92	10.05
		3	1.0998	7.5	1.88	10.43
<b>2</b>	PeMN	1	1.0254	3.2	3.26	5.82
		2	1.0333	3.5	3.20	5.89
		3	1.0459	3.6	3.15	6.04
	PeTO	1	1.0061	6.8	2.84	7.46
		2	1.0157	6.2	2.89	7.54
		3	1.0051	7	2.81	7.79
	Celulosa	1	0.9841	11.5	0.97	26.18
		2	1.0015	11.2	0.99	19.80
		3	1.0022	5.9	2.97	6.96
	Composta	1	1.0096	8.3	1.38	16.31
		2	1.0858	8.8	1.22	22.06
		3	1.0121	8.1	3.05	7.60
<b>3</b>	PeMN	1	1.0543	12.7	0.97	25.47
		2	1.0897	8.55	1.47	13.42
		3	1.0735	6.75	1.73	10.79
	PeTO	1	1.2526	0.9	2.13	7.29
		2	1.1745	3.5	1.97	10.71
		3	1.6705	5	1.26	15.43
	Celulosa	1	1.0175	5.65	1.97	12.50
		2	1.0325	4.6	2.09	9.56
		3	1.0411	4.5	2.08	10.95
	Composta	1	1.0205	4.5	2.13	10.86
		2	1.1167	4.3	1.97	11.75
		3	1.058	4.2	2.09	11.27

1. %N y C/N al inicio, 2. %N y C/N después de 45 días y 3. %N y C/N a los 90 días