



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



Escola Tècnica Superior
d'Enginyeria Agronòmica i del Medi Natural

BIODEGRADACIÓN DE FILMS EN MEDIOS ACUÁTICOS

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA
ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA AGRONÓMICA Y DEL MEDIO NATURAL
GRADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS ALIMENTOS**

TRABAJO FINAL DE GRADO

**AUTORA: ANA MARÍA EGEA DOMÉNECH
TUTORA: MARÍA CONSUELO GONZÁLEZ MARTÍNEZ
COTUTORA: EVA HERNÁNDEZ GARCÍA**

**CURSO ACADÉMICO: 2019-2020
VALENCIA, DICIEMBRE DE 2020**

BIODEGRADACIÓN DE FILMS EN MEDIOS ACUÁTICOS

AUTORA: ANA MARÍA EGEA DOMÉNECH
TUTORA: MARÍA CONSUELO GONZÁLEZ MARTÍNEZ
COTUTORA: EVA HERNÁNDEZ GARCÍA

VALENCIA, DICIEMBRE DE 2020

RESUMEN: Los plásticos suponen un problema medioambiental indiscutible en estos momentos, y por ello, se pueden encontrar cada vez más trabajos que analizan los procesos de desintegración y biodegradación de estos plásticos en distintos medios. Los más comunes y más ampliamente estudiados son los procesos de biodegradación de plásticos bajo condiciones de compostaje y en suelo. Recientemente, han empezado a aparecer estudios realizados en medio acuático, con el fin de conocer y poder minimizar el impacto ambiental que supone el vertido de plásticos al mar y reducir así la presencia de microplásticos. El presente trabajo tiene como objetivo evaluar los métodos existentes para analizar el comportamiento de biodegradación de films cuando se encuentran en un medio acuático. Además, se hará una recopilación de los principales resultados obtenidos junto con las variables que influyen en la cinética de biodegradación (profundidad, temperatura, condiciones estáticas o dinámicas...). Se hará hincapié en los plásticos usados para el envasado de alimentos.

Palabras clave: desintegración, biodegradación, medio acuático, films, envases alimentarios.

RESUM: Els plàstics suposen un problema mediambiental indiscutible a hores d'ara, i per això, es poden trobar cada vegada més treballs que analitzen els processos de desintegració i biodegradació d'aquests plàstics en diferents medis. Els més comuns i més àmpliament estudiats són els processos de biodegradació de plàstics sota condicions de compostatge i en sòl. Recentment, han començat a aparèixer estudis realitzats en medi aquàtic, per tal de conèixer i poder minimitzar l'impacte ambiental que suposa l'abocament de plàstics a la mar i reduir així la presència de microplàstics. El present treball té com a objectiu avaluar els mètodes existents per analitzar el comportament de biodegradació de films quan es troben en un medi aquàtic. A més, es farà un recull dels principals resultats obtinguts juntament amb les variables que influeixen en la cinètica de biodegradació (profunditat, temperatura, condicions estàtiques o dinàmiques ...). Es posarà èmfasi en els plàstics usats per a l'envasament d'aliments.

Paraules clau: desintegració, biodegradació, medi aquàtic, films, envases alimentaris.

ABSTRACT: Nowadays, plastics are an indisputable environmental problem and, for this reason, more and more works analyzing the processes of disintegration and biodegradation of these plastics in different media can be found. The biodegradation processes of plastics under composting conditions and in the soil are the most common and the most widely studied. Recently, studies carried out in the aquatic environment have begun to appear in order to know and be able to minimize the environmental impact of the dumping of plastics into the sea and, thus, to reduce the presence of microplastics. The present work aims to evaluate the existing methods to analyze the biodegradation behavior of films when they are in an aquatic environment. In addition, a compilation of the main results obtained together with the variables affecting the kinetics of biodegradation (depth, temperature, static or dynamic conditions...) will be done. Emphasis on plastics used for food packaging will be placed.

Keywords: disintegration, biodegradation, aquatic environment, films, food packaging.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS Y LA INDUSTRIA ALIMENTARIA	1
1.2 DATOS DE VERTIDO AL MAR Y LA PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS	2
1.3 PLÁSTICOS BIODEGRADABLES	5
2. OBJETIVOS.....	7
3. METODOLOGÍA.....	7
4. RESULTADOS	7
4.1 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES AMBIENTALES.....	7
4.2. FACTORES QUE AFECTAN AL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE LOS PLÁSTICOS EN MEDIO ACUÁTICO.....	11
4.3 MÉTODOS PARA MONITORIZAR EL PROCESO DE BIODEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS....	12
4.3.1 MEDIOS NO ACUÁTICOS.....	12
4.3.2 SISTEMAS ACUÁTICOS.....	14
4.4 ESTUDIOS DE BIODEGRADACIÓN DE FILMS EN MEDIO ACUÁTICO	18
5. CONCLUSIÓN	32
6. BIBLIOGRAFÍA.....	33

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de los diferentes medios de biodegradación de polímeros.....	10
Tabla 2. Comparación de las especificaciones de los estándares de compostabilidad ASTM D6400, ISO 17088, EN 1342	13
Tabla 3. Normativas más usadas para el estudio de la biodegradabilidad de plásticos en suelo	14
Tabla 4. Normativas más usadas para el estudio de la biodegradabilidad de plásticos en medios acuáticos marinos	15
Tabla 5. Condiciones de biodegradación en medio acuático de algunos bioplásticos	20

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribución de la demanda de plásticos por países en Europa en 2018.....	1
Figura 2. Distribución de la demanda de plásticos por sectores en Europa en 2018.....	2
Figura 3. Capacidad de producción de plásticos biodegradables año 2019 vs año 2024.....	6
Figura 4. Producción de plásticos biodegradables en Europa por segmentos de mercado en 2019	6
Figura 5. Proceso de biodegradación	9
Figura 6. Visión general de los diferentes hábitats marinos. (a) Dominio pelágico. (b) Zona eulitoral. (c) Zona sublitoral. (d) Zona supralitoral. (e) Región bentónica. (f) Enterrado en sedimentos	11

Figura 7. Número de estudios publicados de 2010 a 2020 que aparecen en Science Direct con las palabras clave “biodegradation-plastics-aquatic environment”, “biodegradation-plastics-soil” y “biodegradation-plastics-compost” **19**

LISTADO DE ABREVIATURAS

- ASTM**: American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana de Ensayos y Materiales)
- C**: Carbono
- cm**: Centímetros
- CH₄**: Metano
- CO₂**: Dióxido de carbono
- DBO**: Demanda biológica de oxígeno
- DDT**: Dicloro difenil tricloroetano
- Ev**: Evaluación
- H₂O**: Agua
- **ISO**: International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)
- LDPE**: Polietileno de baja densidad
- m**: Metros
- Min**: Mínimo
- ml**: Mililitros
- mm**: Milímetros
- MS**: Morfología superficial
- NaN₃**: Azida de sodio
- O₂**: Oxígeno
- OECD**: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
- PBS**: Polibutileno succinato
- PBSe**: Polibutileno sebacato
- PBSeT**: Polibutileno sebacato-co-tereftalato
- PCL**: Policaprolactona
- PEO**: óxido de polietileno
- PET**: Polietileno tereftalato
- PHA**: Poli-hidroxi-alcanoato
- PHB**: Polihidroxitirato
- P3HB**: Poli-3-hidroxitirato

- PHBHHx**: Poli (3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato)
- PHBV o PHB/V**: Polihidroxi butirato-co-valerato
- PHV**: Polihidroxi valerato
- PLA**: Ácido poliláctico
- PLLA**: Poli (L-lactida)
- P.S.**: Peso seco
- RR**: Resistencia a la rotura
- RT**: Resistencia a la tracción
- T^a**: Temperatura
- TD**: Tasa de degradación
- Tg**: Temperatura de transición vítrea
- UFC**: Unidades formadoras de colonias
- UV**: Ultravioleta
- ΔM**: pérdida de masa
- ΔMr**: pérdida de peso molecular

1. INTRODUCCIÓN

1.1 PRODUCCIÓN DE PLÁSTICOS Y LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

La producción de materiales plásticos ha aumentado de forma exponencial en los últimos años, llegando a alcanzar en 2018 casi 360 millones de toneladas (PLASTICSEUROPE, 2019). Esto es debido a que presentan notables características que los hacen mejores frente a otros materiales como su ligereza, robustez, resistencia a la degradación, facilidad de fabricación, versatilidad y bajo coste (Tosin et al., 2012). China es el principal país productor de plástico, llegando a producir el 29.4% de la producción mundial. El 18.5% son producidos en Europa, encontrándose España entre los cuatro países con mayor demanda (7.6%), tal y como muestra la Figura 1 (PLASTICSEUROPE, 2019). Una gran parte del plástico producido cada año, se emplea para fabricar artículos desechables y otros productos que en un año son desechados (Hopewell et al., 2009).

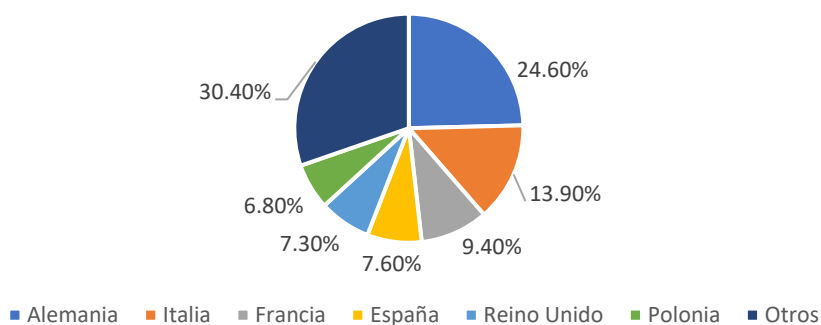


Figura 1. Distribución de la demanda de plásticos por países en Europa en 2018. Adaptado de PLASTICSEUROPE (2019).

Para hacer frente a la problemática que supone la acumulación de plásticos en el medio ambiente se han llevado a cabo alternativas como el reciclaje, la reutilización, la incineración o la fotodegradación pero presentan serias desventajas, como la baja rentabilidad, que las hacen que no sean totalmente efectivas (Khanna y Srivastava, 2005).

Como se puede observar en la Figura 2, el principal sector donde se destinan los plásticos es la industria de envasado. El motivo por el que los plásticos son tan empleados para la fabricación de envases es que sirven para todo tipo de productos: comerciales, industriales, médicos, de consumo... Esto es debido a su versatilidad, fuerza, ligereza, estabilidad, propiedades barrera y

facilidad de esterilización. En cuanto a alimentos, por ejemplo, las propiedades barrera del plástico garantizan que estos se conserven durante más tiempo. Además, la versatilidad hace que puedan emplearse tanto para láminas, botellas, tarrinas... (PLASTICSEUROPE, 2018). También facilitan el transporte y reducen las pérdidas durante la distribución. Es difícil saber con exactitud, pero se calcula que entorno al 45% de los envases se destina a la industria alimentaria.

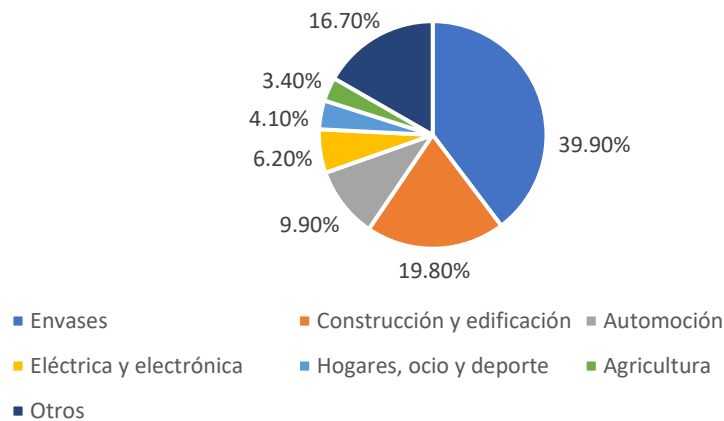


Figura 2. Distribución de la demanda de plásticos por sectores en Europa en 2018. Adaptado de PLASTICSEUROPE (2019).

1.2 DATOS DE VERTIDO AL MAR Y LA PRESENCIA DE MICROPLÁSTICOS

De los aproximadamente 350 millones de toneladas que se producen al año de plásticos, se estima que entre 4.8 y 12.7 millones acaban en los océanos todos los años. Hoy en día existen más de 150 millones de toneladas (PARLAMENTO EUROPEO, 2018a). Estos plásticos son considerados la principal fuente de basura marina, llegando a ocupar entre un 60 y 80 % del total (Tosin et al., 2012). Esto supone un grave impacto ambiental que afecta negativamente tanto a la fauna marina, como al clima, a la salud humana e incluso a la economía, tal y como se comenta a continuación:

IMPACTO EN ECOSISTEMAS MARINOS

Los impactos más importantes producidos por la contaminación por plásticos son el enredo de fauna marina en ellos, la ingestión accidental por parte de organismos vivos de todos los tamaños, los efectos derivados de su potencial como vector de introducción de especies alóctonas (no autóctonas), la alteración de la estructura de las comunidades bentónicas y la degradación de los fondos marinos. Asimismo, se han constatado efectos negativos en las

capacidades de alimentación, respiración, crecimiento y reproducción en una gran variedad de organismos a causa de la presencia de microplásticos (AEBAM, 2020).

IMPACTO SOBRE LA SALUD HUMANA

Además de estos impactos físicos, existe una creciente preocupación por el impacto sobre la salud humana como consecuencia de las sustancias tóxicas liberadas por los residuos plásticos (plastificantes, compatibilizantes...) o la influencia que tienen los microplásticos al potenciar el transporte y la biodisponibilidad de sustancias tóxicas, bioacumulativas y persistentes que podrían entrar en la cadena alimentaria (AEBAM, 2020).

Los microplásticos son partículas pequeñas de material plástico (menores de 5 mm) (PARLAMENTO EUROPEO, 2018b). Existen dos vías por las que se produce la presencia de microplásticos en los océanos. La vía más común, por la que se generan la mayoría de microplásticos, es la degradación de meso (5-20 mm) y macroplásticos (más de 20 mm). Factores como la radiación UV, el viento, las olas, el agua de mar e incluso algunas bacterias, pueden producir el agrietamiento, erosión de la superficie, abrasión y degradación de grandes objetos plásticos (Ter Halle et al., 2016; Ter Halle et al., 2017; Poulain et al., 2019). Por este proceso se originan entre el 69% y 81% de los microplásticos que se encuentran en el océano (PARLAMENTO EUROPEO, 2018c). La otra vía por la que pueden llegar los microplásticos al mar es mediante vertido directo. Mayoritariamente estos microplásticos provienen del lavado de ropa sintética (35 %), del desgaste de los neumáticos en la conducción (28%), y de ciertos productos de cuidado personal (2%) (PARLAMENTO EUROPEO, 2018c). Uno de los mayores problemas de los microplásticos es que, a diferencia de los plásticos de mayor tamaño, no se observan fácilmente a simple vista y el muestreo en red no recoge los microplásticos más pequeños. Una vez estas pequeñas partículas terminan en el océano ya no es posible que sean recuperadas. Otro dato importante de los microplásticos es que no se encuentran únicamente en la superficie en zonas concretas, sino que también pueden llegar a las profundidades, además de encontrarse esparcidos por todo el planeta.

Los organismos marinos como el zooplancton pueden ingerir estas diminutas partículas de plástico (que pueden concentrar restos de hidrocarburos y transportar pesticidas como el DDT) y acumularlas en sus cuerpos. Estos contaminantes pasan a otros organismos que se alimentan de zooplancton y así sucesivamente. Así, tanto las piezas de plástico como los tóxicos se acumulan en el cuerpo de los depredadores y aumenta su cantidad a medida que se avanza en la red trófica marina, lo que se conoce como bioacumulación y biomagnificación,

respectivamente. Los daños no sólo se circunscriben a la vida del mar, sino que pueden llegar al ser humano, cuando consume productos marinos (AEBAM, 2020). Por ello, se piensa que, de manera indirecta, también podrían afectar a la salud humana a través de la cadena alimentaria (PARLAMENTO EUROPEO, 2018a).

IMPACTO SOCIOECONOMICO

Los plásticos encontrados en el agua tienen también un impacto socioeconómico negativo, pudiendo provocar pérdidas económicas a industrias como la pesca comercial y el tráfico marítimo (obstrucción de hélices), así como a las actividades recreativas y al turismo. Estas basuras marinas pueden provocar la degradación de los caladeros de pesca y producir pesca fantasma cuando aparejos de pesca como redes, trampas y nasas que los pescadores han abandonado, perdido o desechado continúan atrapando y matando un gran número de organismos marinos.

Estos plásticos además de producir contaminación estética en las costas que puede afectar al turismo y a las actividades recreativas, impactan a las economías locales, no solo por la pérdida de ingresos procedentes del turismo sino porque la limpieza de la basura de las playas y su gestión puede llegar a ser muy costosa (AEBAM, 2020).

Según la Fundación Ellen MacArthur (2014) en 2050, los océanos podrían contener más plásticos que peces. Se calcula que aproximadamente el 80 % de los desechos marinos plásticos proceden de fuentes terrestres. Las principales fuentes terrestres son los vertidos de aguas pluviales, los aliviaderos, la basura generada por el turismo, vertidos ilegales, actividades industriales, transportes inadecuados, materiales para el esmerilado con arena sintética y, sobre todo, fibras de poliéster o acrílicos del lavado de ropa.

El 49% de la basura marina son plásticos de un solo uso como cubiertos, botellas, pajitas, bastoncillos de algodón...Sin embargo, también existe contaminación procedente de las embarcaciones pesqueras, ya sea porque se pierden o se desechan voluntariamente los instrumentos o residuos sólidos plásticos que usan (Tosin et al., 2012). Es tan grave la problemática que la Marina de los Estados Unidos se ha propuesto como objetivo reducir la cantidad de plásticos generados a bordo de los buques de la armada (Tellen et al., 2008). Una posible solución sería el empleo de plásticos biodegradables, pero para ello se necesita primero que la biodegradabilidad en el medio acuático esté bien caracterizada y existan métodos para poder evaluarla de forma inequívoca.

1.3 PLÁSTICOS BIODEGRADABLES

Hasta hace poco se pensaba que los plásticos tardaban cientos o miles de años en degradarse. Sin embargo, estudios recientes han demostrado que polímeros (como el polietileno y el polipropileno) los cuales son catalogados como no biodegradables, al llegar al medio acuático empiezan a degradarse debido a factores como el agua, la luz solar, el pH, la temperatura... Esto tiene como consecuencia el debilitamiento de la estructura y la rotura en fragmentos más pequeños. Estos fragmentos además pueden hundirse y acumularse en el fondo marino (Barnes et al., 2009).

Cada vez hay una mayor concienciación de los efectos negativos que conlleva la producción excesiva de plásticos sintéticos por lo que en los últimos años se ha impulsado el estudio de materiales biodegradables o compostables que permitan la conservación de alimentos y reduzcan la contaminación asociada a los plásticos convencionales.

La biodegradabilidad no depende de la base de recursos de un material. Existen materiales de base biológica no biodegradables. La propiedad de biodegradabilidad está directamente relacionada con la estructura química del polímero. Esto puede beneficiar a aplicaciones particulares como el envasado (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019).

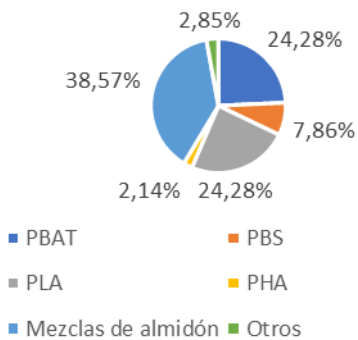
Los polímeros biodegradables para el envasado de alimentos se pueden dividir en tres grupos: a) aquellos polímeros obtenidos de biomasa entre los que destacan las proteínas (lácteas o de soja, entre otras) y los polisacáridos como el almidón o el quitosano.

b) polímeros sintéticos obtenidos a partir de monómeros procedentes de fuentes renovables como el ácido poliláctico (PLA), o del petróleo como la policaprolactona (PCL) y

c) aquellos polímeros obtenidos a partir de procesos biotecnológicos (producidos por microorganismos), entre los que se puede destacar los poli-hidroxi-alcanoatos (PHAs).

Los plásticos biodegradables representan en total, más del 55.5 % (más de 1 millón de toneladas) de la capacidad de producción mundial de bioplásticos. Según European Bioplastics (2019), un plástico se define como bioplástico si es de base biológica, biodegradable o presenta ambas propiedades. Se espera que la producción de plásticos biodegradables aumente a 1,33 millones en 2024, especialmente debido a las importantes tasas de crecimiento de PHA (se estima que su capacidad de producción aumente más del triple) (Figura 3). Esto es debido a que estos poliésteres presentan una amplia gama de propiedades físicas y mecánicas, además de ser 100% biológicos y biodegradables (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2019).

Capacidad de producción de plásticos biodegradables (2019)



Capacidad de producción de plásticos biodegradables (2024)

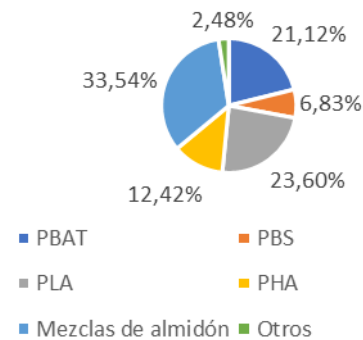


Figura 3. Capacidad de producción de plásticos biodegradables año 2019 vs año 2024. Adaptado de EUROPEAN BIOBLASTICS (2019).

Hoy en día, el segmento de mercado más grande dentro de la industria de bioplásticos son los envases (Figura 4). Estos se destinan principalmente para envolver alimentos orgánicos, así como para productos premium y de marca con requisitos particulares. En 2019, la capacidad de producción mundial de bioplásticos fue alrededor de 2.11 millones de toneladas, siendo para el mercado de envases en torno a 1.14 millones de toneladas del volumen.

La biodegradabilidad es una característica que se busca frecuentemente cuando se trata de envasado de productos perecederos. Mayoritariamente para esto se emplean envases flexibles, como películas y bandejas, siendo el 43% de la producción de bioplásticos. En cuanto a envases rígidos (16% de la producción), el PLA está ganando terreno en este sector, siendo empleado para botellas de todos los tamaños.

Plásticos biodegradables por segmentos de mercado (2019)

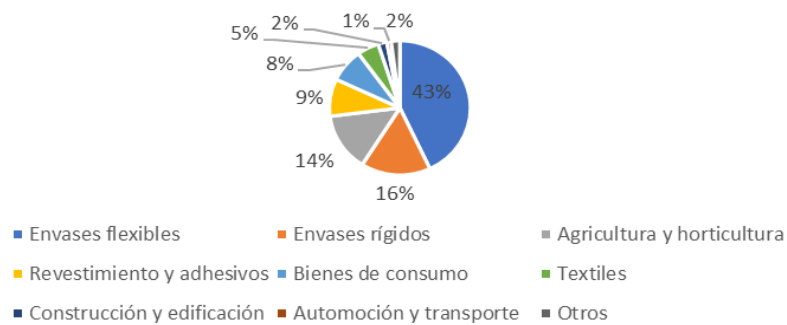


Figura 4. Producción de plásticos biodegradables en Europa por segmentos de mercado en 2019. Adaptado de EUROPEAN BIOBLASTICS (2019).

2. OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Analizar los métodos existentes para estudiar la biodegradación de plásticos en medio acuático.
- Recopilar estudios donde se evalúan la biodegradabilidad de plásticos en medio acuático en forma de films o películas y sus correspondientes resultados.
- Estudiar las variables que influyen en la cinética de biodegradación en medio acuático.

3. METODOLOGÍA

Este trabajo ha consistido en una revisión bibliográfica de los trabajos relacionados con el tema, selección de las publicaciones, libros, artículos y revistas de mayor relevancia y actualidad en los últimos años, y sintetizar los resultados encontrados. La búsqueda se ha realizado durante los meses de septiembre hasta noviembre del 2020.

Se ha realizado una búsqueda de publicaciones sobre la biodegradación de films en medios acuáticos en bases de datos generales como Scopus, Science direct, Annual Reviews o Google Académico, y en bases de datos más específicas relacionadas con el medio ambiente y la ecología: Agris y Earth, Atmospheric and Aquatic Science Collection. También se han empleado páginas webs de organismos nacionales e internacionales. Para la búsqueda se han utilizado palabras claves como “biodegradation” “aquatic environment” “plásticos” “biodegradable plastic” “films” y “microplastics”.

4. RESULTADOS

4.1 MECANISMOS DE DEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS BAJO DIFERENTES CONDICIONES AMBIENTALES

El proceso de degradación de los polímeros es un fenómeno complejo que normalmente tendrá lugar de forma simultánea, y algunas veces se iniciará, con la degradación abiótica. Llegados a este punto, es importante diferenciar entre degradación y biodegradación. La degradación significa únicamente un cambio en la estructura química, mientras que la biodegradación implica, además, la presencia de microorganismos para que esto se produzca. Existen varios

tipos de degradaciones en función del agente implicado. Sin embargo, únicamente con la biodegradación se puede llegar a conseguir una mineralización completa (Gu, 2003).

DEGRADACIÓN ABIÓTICA

La degradación abiótica ocurre debido a efectos físicos y químicos, que dan lugar a cambios en las propiedades del material. Entre los más comunes se encuentra la erosión, la hidrólisis química (hidrolítica u oxidativa) y la fotodegradación por luz natural. En contraste con la degradación enzimática que tiene lugar de fuera a dentro del material, la hidrólisis del material puede tener lugar a lo largo de toda su sección transversal, excepto para unos pocos polímeros muy hidrofóbicos.

Un gran número de polímeros como poliésteres, poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliureas, poliacetales y poliortoesteres sufren procesos de hidrólisis.

Los factores que más afectan a la degradación química del material son el pH, la temperatura, la composición del material y la capacidad de absorción de agua (Gopferich, 1996).

DEGRADACIÓN MICROBIOLÓGICA O BIODEGRADACIÓN

Podemos encontrar diferentes definiciones para la biodegradabilidad. Por un lado, como una mineralización completa por microorganismos, como una alteración en la estructura química de un material debido a la actividad biológica o en función del rendimiento de la prueba de biodegradación (Harrison et al., 2018). La ISO (Organización Internacional de Normalización) define la biodegradación como un *proceso irreversible que conduce a un cambio significativo de la estructura de un material, caracterizado por una pérdida de propiedades y/o fragmentación y debido a la acción de enzimas secretadas por organismos vivos (hongos, bacterias, algas)* (ISO 14851-2, 2005). Esta degradación microbiológica tiene lugar a través de enzimas o subproductos (como ácidos y peróxidos) secretados por los microorganismos como bacterias, levaduras y mohos, etc.

La degradación va a depender tanto del tipo de mecanismo adicional que intervenga, como de la estructura del polímero y de las condiciones ambientales (Agarwal, 2020). En función del tiempo puede comprender uno o más pasos. Generalmente consta de dos fases (Figura 5).

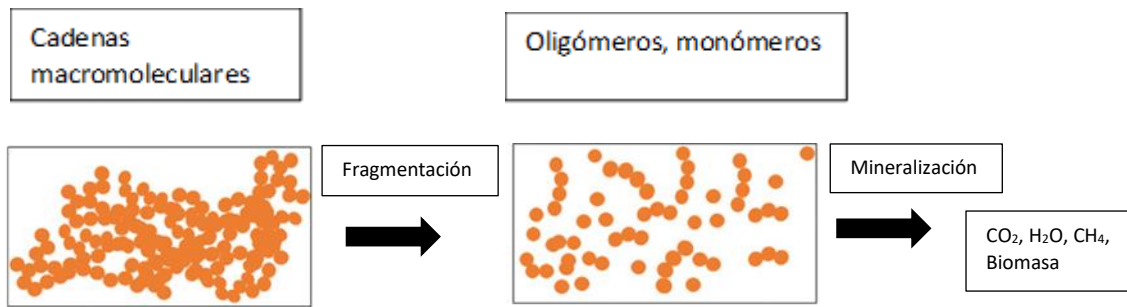
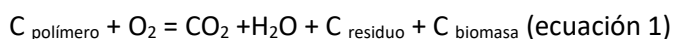


Figura 5. Proceso de biodegradación. Adaptado de Agarwal, 2020.

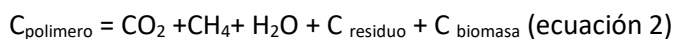
En la primera fase, denominada fase inicial o biodegradación primaria, el material pierde peso de manera significativa debido a una despolimerización (disminución del peso molecular) y una fragmentación. En esta etapa el material se degrada en compuestos solubles de bajo peso molecular y es un proceso de erosión superficial. Los enzimas extracelulares secretados por los microorganismos son los responsables de esta fase. Estos enzimas actúan a nivel endo (atacando uniones internas en las cadenas de polímero) y exo (en los monómeros terminales de la cadena principal) (Maarten van der Zee, 2011).

Una vez se han formado fragmentos suficientemente pequeños, pueden ser transportados al interior de la célula, donde empieza la segunda fase, llamada fase secundaria o biodegradación final, donde los compuestos resultantes en la biodegradación inicial son degradados en CO₂, biomasa celular y agua (en condiciones aeróbicas) y CO₂, biomasa celular y CH₄ (en condiciones anaeróbicas) (Muniyasami et al., 2013), tal y como se detalla abajo en las ecuaciones 1 y 2:

Biodegradación aeróbica:



Biodegradación anaeróbica:



Una biodegradación completa ocurre cuando no queda residuo alguno. Una mineralización completa tiene lugar cuando el C del polímero se transforma en productos gaseosos y sales. Sin embargo, la mineralización es un proceso muy lento en condiciones naturales, porque parte del C del polímero se transforma también en biomasa. Por tanto, una completa biodegradación y no mineralización, será el objetivo a evaluar cuando se quiera evaluar la eliminación del plástico del ambiente.

Es importante también hablar del criterio a seguir para denominar a un plástico como biodegradable. Que un material demuestre potencial para biodegradarse no dice nada acerca

del tiempo necesario para que esto ocurra. Así, el polietileno de baja densidad (LDPE) se biodegrada lentamente (0.35% en 2,5 años), pero de acuerdo con algunas normativas, no puede considerarse biodegradable. Por otro lado, un plástico a base de poliolefinas-almidón, a simple vista, puede parecer que desaparece bajo la acción microbiana rápidamente. Esto es debido a que los microorganismos usan el almidón, pero la fracción olefina permanecerá en el medio ambiente por mucho tiempo. Estos materiales tampoco pueden denominarse biodegradables.

Como se observa en la Tabla 1, los plásticos se pueden degradar en diferentes condiciones. La biodegradación no va a ocurrir de la misma forma en los diversos entornos ya que depende de las condiciones ambientales como el pH del medio, los contenidos de humedad y oxígeno, y la temperatura. Estos juegan un papel muy importante en el grado y tiempo de biodegradación. En diferentes tipos de suelos y medios acuáticos con diferente pH y tipos de microorganismos, un mismo polímero se degradará a diferentes velocidades (Agarwal, 2020). Es por eso por lo que es necesaria la existencia de estándares para evaluar la biodegradabilidad de plásticos en diferentes entornos.

Tabla 1. Clasificación de los diferentes medios de biodegradación de polímeros.

	Acuático	Alto contenido de sólidos
Aeróbico	-Plantas de tratamiento de aguas residuales aeróbicas -Aguas superficiales como ríos y lagos -Medios marinos	-Suelos superficiales -Planta de compostaje de residuos orgánicos -Basura
Anaeróbico	-Plantas de tratamiento de aguas residuales anaeróbicas -Rumen de herbívoros	-Sedimentos de agua profunda -Lodo anaeróbico -Digestión anaeróbica/biogasificación -Vertedero

En general, la degradación en medio compost es más efectiva que en suelo o medios acuáticos debido a la riqueza de la población microbiana activa y la posibilidad de ajustar las condiciones ambientales. En medios acuáticos, hay que considerar los diferentes hábitats acuáticos con condiciones muy diferentes para la biodegradación (Tosin et al., 2012). Los estudios en sistemas modelo tratan de reproducir algunas de las condiciones de estos hábitats.

En este trabajo nos centraremos en la biodegradación de plásticos en medio acuático aeróbico, ya que es el que tiene lugar en los lagos, ríos y medios marinos. A continuación, se explican brevemente los factores que más influyen en la biodegradación de plásticos en un medio acuático.

4.2 FACTORES QUE AFECTAN AL PROCESO DE DEGRADACIÓN DE LOS PLÁSTICOS EN MEDIO ACUÁTICO

Como se ha comentado anteriormente, los factores que afectan al medio acuático son diferentes a los del medio terrestre por las diferentes condiciones medioambientales, que afecta también a la presencia de microorganismos capaces de actuar sobre ellos.

Entre los principales factores podemos encontrar:

-Tipo de hábitat: los desechos plásticos (macro y mesoplásticos) se pueden encontrar en playas, aguas superficiales y aguas profundas. En estos tres sitios el grado de degradación va a ser diferente, debido a que las condiciones son también distintas. En las aguas profundas, la falta de radiación UV, las bajas temperaturas y una menor concentración de O₂ hacen que el proceso se ralentice y la degradación extensa sea menos probable que en los otros ambientes (Andrady, 2011). Por eso algunos autores han sugerido que se realicen estudios de biodegradación en medio acuático en 6 hábitats diferentes: el supralitoral (zona de salpicaduras), eulitoral (o intermareal), sublitoral (submareal), región bentónica (fondo marino), pelágico y enterrado en sedimentos.

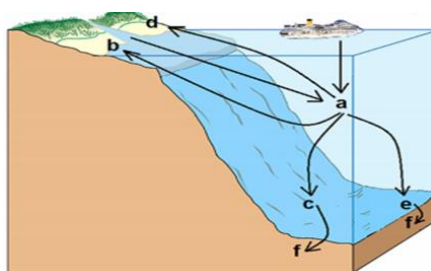


Figura 6. Visión general de los diferentes hábitats marinos. (a) Dominio pelágico. (b) Zona eulitoral. (c) Zona sublitoral. (d) Zona supralitoral. (e) Región bentónica. (f) Enterrado en sedimentos.

Estos hábitats difieren principalmente en la temperatura, cantidad de luz que les llega, presión, densidad y contenido en oxígeno y nutriente principalmente. Diferentes autores han encontrado que la biodegradación en hábitat pelágico (agua marina de la superficie) es más eficiente que en el hábitat eutrófico (lagos y embalses con exceso de fitoplancton) y que la máxima velocidad de biodegradación podría darse en la interfase agua-sedimentos, por ser más rico en microorganismos (Tosin et al., 2012).

-Condiciones de flujo de la masa de agua: estáticas o dinámicas, con o sin la presencia de sedimentos. Algunos estudios han demostrado que la velocidad de biodegradación es mayor en condiciones estáticas que dinámicas. Esto se debe a que en condiciones dinámicas se representa un entorno más realista influyendo por tanto la variación de temperatura y el suministro limitante de nutrientes. El contacto con sedimento también podría influir, de manera positiva, en la biodegradación (Thellen et al., 2008).

-Temperatura, pH: según la profundidad, la estación del año y la zona geográfica, la temperatura suele variar bastante. Así, se han encontrado cambios en la velocidad de biodegradación en función de la temperatura ambiente (Volova et al., 2007). La mayoría de los estudios se realizan entre 12-22°C y un pH entre 7.9 y 8.1.

-Forma del polímero. Algunos autores han encontrado que los films de PHA se degradan más rápido que los pellets de PHA debido a su mayor área superficial que facilita la adhesión de microorganismos a su superficie (Volova et al., 2010).

-Tipo de microorganismos causantes de la degradación de plásticos, que depende de las condiciones y tipo de agua. Se han encontrado diferentes especies en sistemas acuáticos (marino y de agua dulce) capaces de degradar plásticos, entre ellas, *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Alvanivorax*, *Tenacibaculum*, *Lepthotrix*, *Entrobacter*, *Variovorax* y *Gracilivorax* y *Actinomyces* incluyendo *Streptomycetes*, entre otros.

4.3 MÉTODOS PARA MONITORIZAR EL PROCESO DE BIODEGRADACIÓN DE PLÁSTICOS

Para asegurar un estándar mundial de biodegradabilidad, la organización Internacional de Normalización (ISO), la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD) y la Sociedad Estadounidense de Ensayos y Materiales (ASTM) han establecido procedimientos de ensayo que permiten evaluar de manera correcta la biodegradación de polímeros teniendo en cuenta una variedad de factores ambientales.

4.3.1 MEDIOS NO ACUÁTICOS

La mayoría de los estudios sobre biodegradación de plásticos se ha realizado en medios no acuáticos, tanto en suelo como en condiciones de compostaje. La mayor diferencia entre ambos estriba en las temperaturas empleadas durante el ensayo de biodegradación (58°C en compostaje) y el tipo de material que rodea al plástico durante el ensayo: en uno es compost

fresco obtenido de una planta de compostaje que debe requerir unas condiciones específicas y el otro, se usa un escenario real (en condiciones reales de suelo) (Briassoulis y Dejean, 2010).

Existen diferentes normas, siendo las más comunes para evaluar la biodegradación en condiciones de compostaje la ASTM D6400–12 (2012), la norma internacional ISO / DIS 17088 (2012) y la norma EN 13432 (2000). Los criterios de compostabilidad en los diferentes estándares son parecidos, como se puede observar en la Tabla 2: Mínimo un 60% de conversión del Carbono orgánico en CO₂ tras 6 meses de prueba, no más del 10% del peso seco original después del tamizado tras 84 días (desintegración), niveles bajos de metales pesados y que no presenten toxicidad en suelo o sobre organismos acuáticos (ensayos de ecotoxicidad). Como muestra control se suele usar celulosa microcristalina.

Tabla 2. Comparación de las especificaciones de los estándares de compostabilidad ASTM D6400, ISO 17088, EN 1342 (Muniasami et al., 2013).

	ASTM D6400	ISO 17088	EN 13432
Mineralización	-Materiales de 1 polímero: El 60 % del C orgánico conversión en CO ₂ tras 180 días. -Materiales de +1 polímero: el 90%. Analizar individualmente los compuestos orgánicos presentes en cantidad > 1%.	-Materiales de 1 polímero: El 60 % del C orgánico conversión en CO ₂ tras 180 días. -Materiales de +1 polímero: el 90%.	60 % de biodegradación en 180 días ya sea por residuos biológicos, envases, productos de papel y plásticos biodegradables.
Desintegración	No más del 10% del peso seco original del polímero después del tamizado tras 84 días.	No más del 10% de p.s. original en tamiz de 2 mm tras de 84 días.	No >10% de residuos en tamiz de 2 mm y 84 días.
Ecotoxicidad	No impacto adverso en la capacidad del compost para el crecimiento de las plantas. Niveles bajos de metales pesados.	Niveles bajos de metales pesados. Mínimo 50% de sólidos volátiles. Evaluación ecotoxicológica.	Niveles bajos de metales pesados. Análisis fisicoquímico del compost y Ev. ecotoxicológica.

Como se puede observar en la Tabla 3, existen dos estándares que establecen una serie de especificaciones para la biodegradación de polímeros en el suelo, ASTM D5988-12 (2012) e ISO 17556: 2003 (2003). En ASTM D5988-12 (2012), el CO₂ desprendido es analizado primero cada 3-4 días durante las 2-3 primeras semanas, y a partir de entonces es medido entre una vez por semana y una vez cada 3, durando la prueba 6 meses. El material de referencia debe ser

biodegradable mínimo en un 70% tras seis meses. En ISO 17556: 2003 (2003) para determinar la biodegradación se analiza la demanda de oxígeno o la cantidad de dióxido de carbono desprendido durante un período de seis meses. El grado de biodegradación debe ser mayor que el 60% del material en la fase de meseta o al final de la prueba.

Tabla 3. Normativas más usadas para el estudio de la biodegradabilidad de plásticos en suelo.

Estándar	Método	Temperatura (°C)	Período de tiempo (meses)	Requerimientos de biodegradación
ASTM D5988	CO ₂	25±2	6	Min 70% de CO ₂ desprendido
ISO 17556	O ₂ , CO ₂	20-25	6	>60% CO ₂ desprendido

4.3.2 SISTEMAS ACUÁTICOS

En los sistemas acuáticos se encuentran los ambientes marinos como mares y océanos, las aguas residuales y los ambientes de agua dulce como ríos y lagos.

El número de regulaciones para la evaluación de la biodegradación en medio marino es extenso, siendo las más comunes las dictadas por la OECD, ISO y ASTM. Algunos de ellas no proporcionan un valor límite para poder denominar a un plástico como “biodegradable”, simplemente dan unas especificaciones para poder realizar los ensayos de forma controlada y después poder hacer comparaciones.

AERÓBICOS MARINOS

Para los ambientes marinos, las regulaciones más comunes son dos estándares internacionales (ISO 18830: 2016 (2016) e ISO 19679: 2016 (2016)), tres métodos de prueba (ASTM D6691-09 (2009), ASTM D7473-12 (2012) y ASTM D7991-15 (2015)) y dos del OECD (306 y 301D), los cuales hacen referencia a la biodegradación aeróbica de los plásticos. Las principales características se muestran en la tabla 4:

Tabla 4. Normativas más usadas para el estudio de la biodegradabilidad de plásticos en medios acuáticos marinos.

Norma	Metodología	Muestra	Especificaciones	Requerimientos de biodegradación
ISO 18830: 2016	Medida de demanda biológica de O ₂	En polvo	T ^a =15-28°C (±2) Para materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar/sedimento. Simula hábitat zona sublitoral Condiciones aeróbicas	DBO: el control negativo no debe exceder un límite superior especificado (dependiendo del inóculo inicial). Duración máxima: 2 años
ISO 19679: 2016	Evolución de CO ₂ en laboratorio	En polvo	T ^a =15-28°C (±2) Para materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar/sedimento. Simula hábitat zona sublitoral	CO ₂ : Más del 60% de biodegradabilidad Duración máxima: 2 años
ASTM D6691-09	Evolución de CO ₂ bajo condiciones controladas	En polvo	T ^a =30°C (±1) Inóculo consiste en un mínimo 9 microorganismos. La solución marina se prepara en laboratorio siguiendo un estándar. Se verifica inóculo mediante test de identificación.	CO ₂ : Más del 70% de biodegradabilidad Duración máxima 3 meses
ASTM D7473-12	Evidencia visual y pérdida de masa (ΔM)	En polvo	T ^a : Variable dependiendo de las condiciones Incubaciones de acuario de sistema abierto.	En muestras con mínimo un 30% de biodegradabilidad según ASTM D6691-09

				Duración máxima 6 meses
ASTM D7991-15	Evolución de CO ₂	Trozo entero enterrado en sedimentos arenosos	T ^a =15-28°C (±2) Para plásticos enterrados en sedimentos en condiciones controladas de laboratorio.	CO ₂ : Más del 70% de biodegradabilidad Duración máxima 2 años
OECD 306	Evolución de CO ₂	Estático	Se usan condiciones estandarizadas	Si el 60% del carbono orgánico del material se convierte en CO ₂ en un período de entre 10 y 28 días.
OECD 301B	Evolución de CO ₂	Estático	Usan estándar inculo activado y/o medio marino sintético con microorganismos del mar	CO ₂ : mínimo 60% en 10 días
OECD 301D	Medida DBO	Estático	Se usan condiciones estandarizadas	Si el 60% del carbono orgánico del material se convierte en CO ₂ en un período de entre 10 y 28 días.
Vinçotte OK Biodegradable MARINE (2015)	-	-	-	90% biodegradación después de seis meses de exposición.

Los estándares incluyen pruebas de biodegradación las cuales se basan en la eliminación de compuestos orgánicos, que se miden a través del carbón disuelto o mediante la medida de demanda de oxígeno o evolución de CO₂ y se basan en laboratorio. El método de prueba ASTM D6691-09 (2009) utiliza medidas de evolución de CO₂ bajo condiciones controladas, mientras que ASTM D7473-12 (2012) se basa en la evidencia visual y en la pérdida de masa después de la exposición al agua de mar en un sistema de flujo continuo. Este último método es utilizado solo en materiales que cumplen mínimo un 30% de biodegradabilidad con ASTM D6691-09 (2009) ya que por sí solo no es suficiente para determinar la biodegradabilidad. En cuanto a ASTM D7991-15 (2015) este se centra en medir la biodegradabilidad aeróbica de los plásticos simulando el entierro en sedimentos arenosos de mareas. Para ello utiliza también mediciones de la evolución de CO₂. Como sustancia de referencia, se suele utilizar anilina o benzoato sódico.

Existe también para productos biodegradables en ambientes marinos, una marca de conformidad (Vinçotte OK Biodegradable MARINE (2015)). Un requisito para que un producto sea aceptado como biodegradable bajo esta marca es presentar una biodegradación de un 90% después de seis meses de exposición.

Para entornos marinos, los inóculos especificados provienen de cepas preseleccionadas, agua de mar, sedimentos o una combinación de agua de mar y sedimentos. Las pruebas se realizan generalmente con la exposición directa del producto, la cual puede ser una opción o un requisito. Las temperaturas empleadas van de 13 a 30°C. Los inóculos para ambos hábitats pueden tener su origen en una o varias fuentes ambientales y se recomienda en varios estándares el empleo de recuentos de 10³-10⁶ ml⁻¹ UFC.

Todos estos estándares y métodos de prueba se centran en la biodegradación en la interfaz agua de mar-sedimento y dentro de la arena aeróbica.

Los métodos de pruebas existentes para los diferentes entornos acuáticos tienen en común que mayoritariamente el objetivo principal es evaluar la biodegradabilidad final empleando condiciones de prueba estáticas. Además, los requisitos para la validez y replicación experimental, el tipo de polímeros y la morfología son parecidos. El número de réplicas varía en función del método de prueba, pero son unas tres en general. La mayoría de las pruebas recomiendan el uso de plásticos en polvo, sin embargo, en ASTM D7991-15 (2015) se recomienda el uso de películas en lugar de producto en polvo.

En cuanto a la duración de las pruebas se establece un máximo de seis meses exceptuando ASTM D7991-15 (2015), BS ISO 18830: 2016 (2016) y BS ISO 19679: 2016 (2016), que implican una duración máxima de 2 años.

Cada norma establece unos criterios mínimos para considerar un plástico como degradable (Tabla 3), requiriéndose mínimo un 60-90% de biodegradabilidad entre seis y 24 meses.

ANAERÓBICOS MARINOS

Sin embargo, respecto a entornos marinos anaeróbicos, marismas, aguas salobres o ambientes de aguas profundas pobres en nutrientes, no existe ninguna norma ni especificación que tenga como objetivo evaluar la biodegradabilidad en estos hábitats (Harrison et al., 2018)

AGUAS RESIDUALES

Para aguas residuales se han desarrollado también varios estándares de biodegradabilidad y métodos de prueba para plásticos, tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas. (Estándares para condiciones aeróbicas: ISO 14851:2004 (2004) e ISO 14852:2004 (2004), estándares para condiciones anaeróbicas: ISO 13975: 2012 (2012) e ISO 14853: 2016 (2016)).

En cuanto al inóculo para aguas residuales, este puede provenir de varias fuentes: lodos procedentes del campo o preparados en el laboratorio, compost, suelo, heces de ganado, u otros residuos orgánicos. Las pruebas se realizan mayoritariamente (exceptuando el estándar ISO 13975: 2012 (2012)) con la exposición del producto a un medio inoculado artificialmente en condiciones controladas de laboratorio y a una temperatura específica (entre 19-60°C).

SISTEMAS ACUÁTICOS DE AGUA DULCE

En cambio, para ambientes de agua dulce (ríos, arroyos, lagos...) no existe ningún estándar activo ni especificación de biodegradabilidad de plásticos. Solo existe la marca de conformidad *Vinçotte OK Biodegradable WATER* (2013) con la cual se requiere que el producto tenga una tasa de biodegradación del 90% a temperaturas de 20 a 25°C y dentro de los 56 días posteriores a la incubación, para ser aceptado.

4.2 ESTUDIOS DE BIODEGRADACIÓN DE FILMS EN MEDIO ACUÁTICO

Tal y como muestran la Figura 7, la biodegradación de plásticos se ha estudiado principalmente en entornos de compostaje y en suelo, pero existen algunos estudios en ambientes acuáticos, que han ido ganando importancia a lo largo de estos últimos años.

Estudios publicados de biodegradación de plásticos en agua, compost y suelo

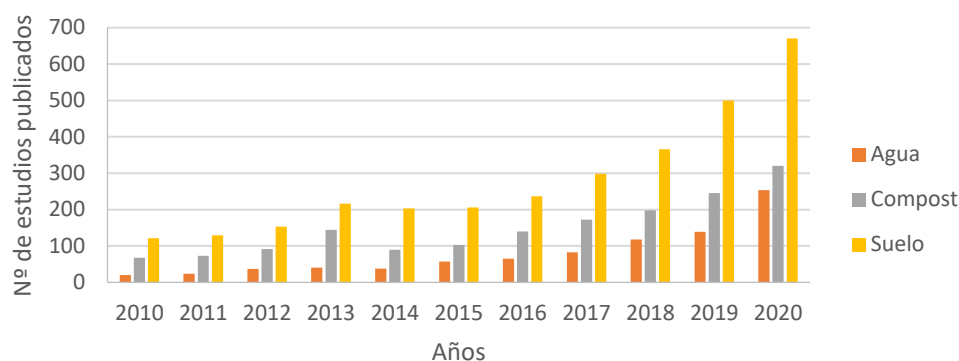


Figura 7. Número de estudios publicados de 2010 a 2020 que aparecen en *Science direct* con las palabras clave “biodegradation-plastics-aquatic environment”, “biodegradation-plastics-soil” y “biodegradation-plastics-compost”.

Dada la acumulación a escala mundial de desechos plásticos en ríos, lagos, aguas polares y profundas, aguas costeras, existe la necesidad de más datos experimentales sobre la biodegradación de polímeros en la mayoría de los sistemas acuáticos (Harrison et al., 2018).

Se han realizado algunos estudios relacionados con la biodegradación de películas en medios acuáticos. La tabla 5 resume los resultados obtenidos para diferentes polímeros, según describen diferentes estudios. Sin embargo, tal y como se ha comentado anteriormente, el proceso de biodegradación de los polímeros es un fenómeno complejo que normalmente tendrá lugar de forma simultánea con la degradación abiótica. La mayoría de los estudios encontrados no estudia la conversión de carbono del polímero ($C_{\text{Polímero}}$) en CO_2 por parte de los microorganismos, sino utilizan alguna técnica que les permita, indirectamente, conocer la degradación total del plástico (llevada a cabo de forma biótica y abiótica) a través de la medición de los cambios en las propiedades del material (por ejemplo, de propiedades mecánicas), peso molecular o pérdida de masa, que quedan alteradas como consecuencia del proceso degradativo. Lo que sí se ha omitido en esta revisión son aquellos trabajos donde solo se evalúe la degradación abiótica de plásticos en medios marinos, por ejemplo, por utilizar soluciones tamponadas sin la presencia de microorganismos.

Tabla 5. Condiciones de los ensayos de degradación y biodegradación en medio acuático de algunos bioplásticos.

Polímero	Mediciones	Tipo de medio	Condiciones ambientales	Periodo (días)	Resultados	Biodegradable*	Referencia
PHB/PHV	Pérdida de masa (ΔM) ¹ Tasa degradación (TD)	Agua dulce (río)	Embalse de recreación eutrófica. Profundidad 1 metro	31-42	$\Delta M=34.6-43.5\%$ TD: $0.011-0.014 d^{-1}$	-	Volova et al., 2006
PHB	Pérdida de masa (ΔM) Tasa degradación (TD)	Agua dulce (río)	Embalse de recreación eutrófica. Profundidad 1 metro	22-45	$\Delta M=93\%$ TD: $0.008-0.174 d^{-1}$	-	Volova et al., 2006
PHBV	Respirometría (% CO ₂) Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	Laboratorio (estático): Tª 30°C. Presencia de sedimento. En matraces de 75 ml. Acuario (dinámico): Tª 12-22°C. Con y sin contacto con sedimento. En tanques.	38-90	% CO ₂ =70% ΔM estático=75-85% ΔM dinámico=33-50%	Sí, según norma ASTM D6691-09	Thellen et al., 2008
PHB	Respirometría (% CO ₂) Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	Laboratorio (estático): Tª 30°C, con presencia de sedimento, en matraces de 75 ml. Acuario (dinámico): Tª 12-22°C, con y sin contacto con sedimento, en tanques.	18-100	% CO ₂ =80-90% ΔM estática= 90% ΔM dinámica <90%	Sí, según norma ASTM D6691-09	Thellen et al., 2008
PHB/PHV	Pérdida de masa (ΔM), Variación de la masa molecular (ΔMr)	Agua de mar	Condiciones dinámicas. Profundidad 120 cm. Tª 27.10-30.4 °C	160	$\Delta M=13-58\%$ $\Delta Mr= 16\%-57\%$ Cristalina/amorfa= No cambios	-	Volova et al., 2010

	Variación relación fase cristalina y amorfa						
PHB	Pérdida de masa (ΔM), Variación de la masa molecular (ΔM_r) Variación relación fase cristalina y amorfa	Agua de mar	Condiciones dinámicas. Profundidad 120 cm. T° 27.10-30.4 $^{\circ}$ C	160	$\Delta M=38-54\%$ $\Delta M_r= 16\%-26\%$ Cristalina/amorfa= No cambios	-	Volova et al., 2010
PHB/V	Propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, RR) y morfología superficial (MS)	Agua de mar	Profundidad: 321 m, 350 m, 612 m. Bajas temperaturas y alta presión hidrostática.	90-360	RR=0% MS: desgaste de la superficie	-	Sekiguchi et al., 2011
PHB	Tasa degradación (TD)	Agua de mar	Zona intermareal, pelágica (10 m profundidad), bentónica (20 m profundidad).	-	TD: Bentónico> Intermareal> Pelágico	-	Briassoulis et al., 2019
a-PHB con PHBV	Pérdida de masa (ΔM), Cambios en la superficie, Cambios en el peso molecular (ΔM_r), Cambios en la composición y las	Compost y agua del mar	Condiciones dinámicas	180	ΔM : en función de la composición y de las condiciones ambientales.	-	Rutkowska et al., 2008

	propiedades termomecánicas						
PHBV	Pérdida de masa (ΔM) Cambios en la superficie, en el peso molecular (ΔM_r), en la composición y las propiedades termomecánicas	Compost y agua del mar	Condiciones dinámicas	180	ΔM : más significativa que ΔM_r	-	Rutkowska et al., 2008
P (3HB)	Pérdida de masa (ΔM)	Agua dulce y agua de mar	-	270-358	ΔM agua dulce= 34% ΔM agua mar= 31%	-	Mergaert et al., 1995
P (3HB-co-10%-3-HV)	Pérdida de masa (ΔM)	Agua dulce y agua de mar	-	270-358	ΔM agua dulce= 77% ΔM agua mar= 49%	-	Mergaert et al., 1995
P (3HB-co-20%-3HV)	Pérdida de masa (ΔM)	Agua dulce y agua de mar	-	270-358	ΔM agua dulce= 100% ΔM agua mar= 52%	-	Mergaert et al., 1995
R-PHB	Microscopía óptica, gravimetría, cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y pruebas mecánicas de tracción.	Agua de mar	Condiciones dinámicas.	-	Degradación: R-PHB y PLLA > PCL Condiciones dinámicas > condiciones estáticas	-	Tsuji y Suzuyoshi, 2002

Co-poliésteres naturales y sintéticos	Características macroscópicas de la superficie y Pérdida de masa (ΔM)	Compost y agua de mar	-	45-120	Degradación más rápida en compost que en agua de mar	-	Rutkowska et al. 2003
Almidón/PHBV	Pérdida de masa (ΔM) Deterioro de las propiedades de tracción	Aguas marinas tropicales	-	360	+ almidón \rightarrow mayor biodegradación	-	Imam et al., 1999
PHBHHx	Pérdida de masa (ΔM) Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Agua de mar	-	28	$\Delta M = 31-50\%$	-	Sashiwa et al., 2018
PHBHHx/ PBTA	Pérdida de masa (ΔM) Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Agua de mar	-	28	$\Delta M = 1-19\%$	-	Sashiwa et al., 2018
PHBHHx/ PBS	Pérdida de masa (ΔM) Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Agua de mar	-	28	$\Delta M = 1-41\%$	-	Sashiwa et al., 2018
PHBHHx/ PLA	Pérdida de masa (ΔM) Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Agua de mar	-	28	$\Delta M = 1-33\%$	-	Sashiwa et al., 2018
PE/ almidón	Pérdida de masa (ΔM), resistencia a la tracción y la morfología.	Agua de mar	Exposición marina en el Mar Báltico y en laboratorio	600	\downarrow RT $\Delta M = 0.6\%$	No	Rutkowska et al., 2002

PCL	Pérdida de masa (ΔM) Cambios en la morfología superficial	agua dulce (estanque) y marina	-	45-315	ΔM Estanque=39% ΔM mar=100%	-	Heimowska et al., 2017
PCL	Propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, RR) y morfología superficial (MS)	Agua de mar	Profundidad: 321 m, 350 m, 612 m. Bajas temperaturas y alta presión hidrostática.	270-360	RR=0-20 % MS: abundantes poros y grietas heterogéneas	-	Sekiguchi et al., 2011
PCL	Microscopía óptica, gravimetría, cromatografía de permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y pruebas mecánicas de tracción.	Agua de mar	Condiciones dinámicas.	-	Degradación: PCL < PLLA y R-PHB Condiciones dinámicas > condiciones estáticas	-	Tsuji y Suzuyoshi, 2002
PLA PET	Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	Sin sedimento en condiciones eufóticas y afóticas Con sedimento en condiciones no contaminadas y contaminadas	365	ΔM : PLA > PET	-	Beltrán-Sanahuja et al., 2020
PLLA	Microscopía óptica, gravimetría, cromatografía de	Agua de mar	Condiciones dinámicas.	-	Degradación: PLLA y R-PHB > PCL	-	Tsuji y Suzuyoshi, 2002

	permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y pruebas mecánicas de tracción.				Condiciones dinámicas > condiciones estáticas		
Nylon 4	Pérdida de masa (ΔM) Demanda biológica de oxígeno (DBO)	Agua de mar	-	21-25	$\Delta M = 30\%$ DBO = 80%	-	Tachibana et. al, 2013
PBS	Propiedades mecánicas (resistencia a la rotura, RR) y morfología superficial (MS)	Agua de mar	Profundidad: 321 m, 350 m, 612 m. Bajas temperaturas y alta presión hidrostática.	360	RR \approx 100% MS: superficie rugosa con muchas manchas	-	Sekiguchi et al., 2011
PBSe	Tasa degradación (TD)	Agua de mar	Zona intermareal, pelágica (10 m profundidad), bentónica (20 m profundidad).	-	TD: Bentónico > Intermareal > Pelágico	-	Briassoulis et al., 2019
PBSeT	Tasa degradación (TD)	Agua de mar	Zona intermareal, pelágica (10 m profundidad), bentónica (20 m profundidad).	-	TD: Bentónico > Intermareal > Pelágico	-	Briassoulis et al., 2019
Plásticos compo- stables comerciales	Resistencia a la tracción (RT) Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	-	300	\downarrow RT $\Delta M \approx 100\%$	-	O'Brine y Thompson, 2010

oxo- biodegradable s	Resistencia a la tracción Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	-	180	↓RT $\Delta M = 2\%$	No	O'Brine y Thompson, 2010
polietileno estándar	Resistencia a la tracción Pérdida de masa (ΔM)	Agua de mar	-	300	↓RT $\Delta M = 2\%$	No	O'Brine y Thompson, 2010

*En medio acuático ¹Tasa degradación (TD): ($\Delta M/M_0$) /t

Como se puede ver en la Tabla 5, la mayoría de los estudios de biodegradabilidad en sistemas acuáticos se han realizado en medio marino sobre diferentes polihidroxitiratos (PHB) (65%), que es un polihidroxicanoato (PHA), un polímero perteneciente a la clase de los poliésteres, producido por ciertos microorganismos como un producto de asimilación de carbono (a partir de glucosa o almidón). El poli-3-hidroxitirato (P3HB) es probablemente el tipo de PHB más común de los polihidroxitiratos, pero muchos otros polímeros de esta clase son producidos por una buena variedad de organismos: estos incluyen poli-4-hidroxitirato (P4HB), polihidroxicvalerato (PHV) y copolímeros de éstos (como el PHBV que es un copolímero de P3HB y PHV). También hay algunos estudios en PBS (polibutileno succinato) y PCL (policaprolactona), poliésteres biodegradables derivados del petróleo, y PLA (ácido poliláctico), obtenido por la polimerización del ácido láctico obtenido de biomasa.

En los diferentes estudios se compara la biodegradabilidad de diferentes plásticos entre sí o se evalúa como la adición de aditivos, el efecto de la profundidad del mar o de las condiciones estáticas y dinámicas, la presencia o no de sedimentos afecta al comportamiento de biodegradación de los mismos.

Así, Volova et al. (2007) estudiaron la dinámica de degradación de PHA (Polihidroxicanoatos) en un entorno natural de agua e identificaron los microorganismos involucrados en el proceso. Para ello emplearon dos tipos de PHA, un homopolímero (PHB) y un copolímero PHB/PHV. Las películas poliméricas fueron introducidas en trampas de malla de nylon en un embalse de recreación eutrófica a una profundidad de 1 m. La pérdida de masa fue empleada como método para evaluar la degradación de los polímeros. El estudio fue realizado durante los veranos de 1999-2001. Los resultados mostraron que el comportamiento de degradación (porcentaje de biodegradación y tasa de degradación) fue diferente en cada año. Estas diferencias fueron seguramente debidas a que la temperatura del agua fue distinta.

Thellen et al. (2008) llevaron a cabo un estudio de procesamiento, caracterización y biodegradación marina de películas de polihidroxicanoato (PHA) obtenidas por extrusión. Fueron empleadas tres resinas de polihidroxitirato (PHB) y tres de polihidroxitiratovalerato (PHBV) con contenido variable de valerato. Se realizaron dos pruebas de biodegradación. La primera prueba (prueba de laboratorio nivel 1) basada en el método de prueba ASTM 6691 empleó la respirometría con un inóculo de 12 microorganismos marinos y a 30°C. En la segunda prueba (prueba de nivel 2), se realizó una incubación estática (de laboratorio) y otra dinámica (de acuario). La prueba duró 90 días, variando la temperatura entre 12 y 22°C y el pH entre 7.8 y 8.1. Los resultados mostraron que todas las muestras eran altamente biodegradables en el

medio marino, obteniéndose con el método de prueba ASTM D-6691, más del 70% de mineralización en 40 días de prueba. En las pruebas de Nivel II, la muestra de PHBV perdió peso más rápidamente mediante incubación estática (tras 38 días perdió un 75-85% del peso inicial) que mediante incubación dinámica (tras 90 días perdió 33-50%). En cuanto al contacto o no con sedimento, en condiciones de laboratorio no hubo ninguna diferencia, pero sí se produjo una biodegradación más rápida en condiciones dinámicas. Respecto a las muestras de PHB, se observó un comportamiento diferente con respecto a las muestras de PHBV.

Desde el 11 de marzo al 27 de julio de 2009 se realizó un estudio (Volova et al., 2010) en el que se compararon las tasas de biodegradación de dos polímeros (PHB y PHB/PHV) en forma tanto de films como de pellets en agua de mar a 28.75 °C. El experimento se llevó a cabo en condiciones dinámicas y sumergiendo las muestras a una profundidad de 120 cm en agua de mar. Se evaluó la biodegradación de los polímeros en base a los siguientes parámetros: disminución de la masa, cambios en la masa molecular y cambio en la relación entre la fase ordenada (cristalina) y la desordenada (amorfa). Los resultados indicaron una pérdida de masa más rápida en películas que en pellets debido a su mayor área superficial (y, por tanto, mayor adherencia de los microorganismos), sin observarse cambios entre la fase amorfa y la fase cristalina.

En 2011, se llevó a cabo un estudio de biodegradación de PHB/V (polihidroxibutirato/ valerato), PBS (polibutileno succinato) y PCL (policaprolactona) en aguas profundas de tres ciudades japonesas (Rausu, Toyama y Kume) (Sekiguchi et al., 2011). En este mismo estudio se aisló por primera vez bacterias degradantes de PCL de aguas marinas de distintas profundidades. Para el estudio de biodegradación, fibras de PHB/V, PBS y PCL, fueron introducidas en tanques con agua de mar bombeada continuamente. Las fibras se retiraron del tanque después de 1, 3, 6,9 y 12 meses. Se evaluó la resistencia a la rotura y la morfología superficial de las fibras. Los resultados mostraron que la resistencia a la rotura disminuyó considerablemente con el tiempo de remojo tanto en fibras de PCL como en fibras de PHBV-V. En cuanto a las fibras de PBS, no hubo una reducción de la resistencia, por lo que se asume una baja disponibilidad a la biodegradación en las condiciones del ensayo.

Tsuji y Suzuyoshi (2002) estudiaron la degradación de varios poliésteres biodegradables en agua de mar en condiciones dinámicas. Los poliésteres empleados fueron poli (ϵ -caprolactona) (PCL), poli [(R) -3-hidroxibutirato] (R-PHB) y poli (L-lactida) (PLLA). Los resultados se compararon con los obtenidos para las películas de poliéster biodegradadas en el agua de mar en condiciones estáticas. Las pruebas realizadas fueron microscopía óptica, gravimetría, cromatografía de

permeación en gel (GPC), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y pruebas mecánicas de tracción. Las pruebas de gravimetría y tracción mostraron que las tensiones mecánicas y las deformaciones en el agua de mar dinámica causaron una degradación más rápida de todas las películas en comparación con la del agua de mar estática. Esto se produjo de manera más pronunciada en películas de R-PHB y PLLA con Tg relativamente alta que en películas de PCL con Tg relativamente baja.

Briassoulis et al. (2019) estudiaron el comportamiento de desintegración de los bioplásticos polihidroxibutirato (PHB), polibutileno sebacato (PBSe) y polibutileno sebacato-co-tereftalato (PBSeT) en diferentes zonas del mar Egeo. Los tres entornos donde se realizó el estudio fueron la zona eulitoral o intermareal, la zona pelágica y la zona sublitoral o bentónica. Según este estudio, la desintegración, como medida indicativa de biodegradación, se produjo en todas las zonas, pero no a la misma velocidad. El ambiente con mayor tasa de biodegradación fue el bentónico, seguido por el intermareal y por último el pelágico.

O'Brine y Thompson (2010) observaron la degradación en el medio marino de diferentes tipos de plástico: oxo-biodegradables, plásticos compostables y polietileno estándar. Los tres tipos de materiales mostraron una disminución de la resistencia a la tracción, pero a diferentes velocidades. Los plásticos compostables se degradaron prácticamente en su totalidad en menos de 24 semanas. En cambio, los otros plásticos, tras 40 semanas aún conservaban el 98% de su estructura inicial. Con esto se concluyó que los plásticos compostables pueden degradarse con relativa rapidez en comparación con los plásticos oxobiodegradables y convencionales.

Rutkowska et al. (2008) compararon la degradación ambiental de mezclas binarias de poli [(R, S)-3-hidroxibutirato] (α-PHB) con poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxicvalerato) natural (PHBV, 12% en moles de unidades 3HV) y PHBV simple. Los ambientes empleados fueron compost y agua del mar Báltico en condiciones dinámicas. Para determinar la degradación se evaluó la pérdida de peso de las muestras, los cambios en la superficie, los cambios en el peso molecular y la polidispersidad, así como los cambios en la composición y las propiedades termomecánicas de las mezclas. Tras seis semanas, los resultados mostraron que hubo una pérdida de peso de PHBV simple más significativa que el cambio en el peso molecular en los dos ambientes. Se observó únicamente degradación enzimática de las mezclas.

Mergaert et al. (1995) realizaron un estudio de biodegradación *in situ* de muestras de poli (3-hidroxibutirato), poli (3-hidroxibutirato-co-10% -3-hidroxicvalerato) y poli (el 3-hidroxibutirato-co-20% -3-hidroxicvalerato) denominadas como P (3HB), P (3HB-co-10% -3HV) y P (3HB-co-20% -3HV), respectivamente, tanto en agua dulce como en agua de mar. Los resultados mostraron

una mayor degradación de las muestras en agua dulce que en la salada (mayor pérdida de peso) siendo las tasas de degradación mayores en verano, cuando la temperatura del agua era más alta.

Imam et al. (1999) analizaron la biodegradación de polímeros de almidón-poli (β -hidroxibutirato-Co- β -hidroxivalerato) en aguas tropicales. Para el estudio se emplearon muestras con diferente proporción de almidón (100%, 50%, 30% y 0%) y con presencia y ausencia de óxido de polietileno (PEO), el cual mejora la adherencia entre el almidón y el PHBV. El estudio se llevó a cabo en dos estaciones situadas dentro de un manglar y en dos estaciones situadas en alta mar. Durante un año, se determinó la pérdida de peso y el deterioro de las propiedades de tracción. Los resultados mostraron una correlación entre la proporción de almidón y la tasa biodegradación, siendo la mayor tasa la de las muestras 100% almidón. Esto se confirmó al analizar los microorganismos de los diferentes entornos acuáticos, observándose una mayor presencia de microorganismos degradadores de almidón que de PHBV. En cuanto a la presencia de PEO, la tasa de biodegradación disminuyó ligeramente.

Rutkowska et al. (2002) investigaron la biodegradabilidad de mezclas de polietileno y almidón en agua de mar. Las proporciones de almidón en las muestras empleadas fueron 8%, 5% y 0%. También se empleó polietileno con aditivos prodegradantes (20%). El experimento se llevó a cabo en condiciones de exposición marina en el Mar Báltico y en el laboratorio en un medio líquido que contenía agua de mar con azida de sodio (NaN_3) para evaluar la resistencia del polietileno a la hidrólisis. La incubación de las muestras duró 20 meses y se midieron los cambios de peso, la resistencia a la tracción y la morfología. Para el polietileno puro, no se produjo cambios de peso. Las mezclas tampoco fueron mucho más susceptibles a la biodegradación. No se produjo más del 0.6 % de pérdida de peso en doce meses para ninguna de las muestras. La pérdida de peso tampoco fue significativa para las muestras incubadas en agua de mar con NaN_3 . Respecto a los cambios en la resistencia a la tracción, estos fueron más visibles que el cambio de peso. Estos resultados pusieron de manifiesto la no biodegradabilidad del polietileno.

Rutkowska et al. (2003) observaron el comportamiento de biodegradación de mezclas de co-poliésteres naturales y sintéticos en dos entornos diferentes (compost y agua de mar). En compost se estudió el comportamiento durante 16 semanas mientras que en agua durante 6. Las características macroscópicas de la superficie y la pérdida de peso de las muestras se midieron en el experimento. Los resultados revelaron que todos los co-poliésteres se degradaron más rápidamente en compost que en agua de mar.

Heimowska et al. (2017) investigaron la biodegradación de la poli (ϵ -caprolactona) [PCL] tanto en agua dulce (estanque) como marina (Mar Báltico). Los métodos empleados para evaluar la biodegradación fueron la observación de la pérdida de peso y de los cambios en la morfología superficial de las muestras. La poli (ϵ -caprolactona) fue más biodegradable en agua de mar que en agua dulce. En agua marina tras seis semanas, la biodegradación fue completa, sin embargo, en el estanque tras 42 semanas la biodegradación fue del 39%.

Tachibana et. al (2013) investigaron la biodegradabilidad de films de nylon 4 en medio marino. Para ello analizaron la pérdida de peso y la demanda biológica de O_2 (DBO). La pérdida de peso fue del 30% tras tres semanas y la DBO del 80% en 25 días. También se observó una reducción en el peso molecular del polímero como consecuencia de la biodegradación.

Sashiwa et al. (2020) evaluaron la biodegradación en agua de mar de poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) (PHBHHx) puro y combinado con otros poliésteres (PBTA, PBS y PLA). Se empleó para el estudio el método de pérdida de masa y el de demanda biológica de oxígeno (DBO). El PHBHHx puro mostró una muy buena biodegradación, ya que tras 28 días, la biodegradación del PHBHHx fue del 31-50%. En las mezclas se observó una disminución de biodegradación al disminuir la proporción de PHBHHx. Esto indicó por tanto que incluir PHBHHx en mezclas de PHA influye de manera positiva en la biodegradación marina.

Beltrán-Sanahuja et al. (2020) compararon la degradación de materiales convencionales (PET) y de obtenidos de biomasa (PLA) en medio marino bajo diferentes condiciones durante 1 año. Para ello, se simuló la columna de agua en condiciones eufóticas y afóticas (con y sin disponibilidad de luz) y también el fondo marino, con sedimento. En estas condiciones, se estudió la pérdida de peso, que fue mayor en PLA (29%). La pérdida de peso en PET no se vio influenciada por la columna de agua o el sedimento ya que no es degradado por microorganismos. Sin embargo, en los materiales a base de PLA, la tasa de degradación fue aproximadamente 5 veces mayor cuando el plástico se puso en contacto con el sedimento, por la mayor concentración de bacterias.

Los estudios corroboran lo mencionado anteriormente, que las condiciones ambientales influyen en la biodegradación. Podemos observar que un mismo polímero presenta diferentes tasas de biodegradación en los diferentes estudios. La adición de ciertos compuestos también puede influir en la biodegradación ya sea acelerándola (tanino acetilado, PHBHHx) o retrasándola (PEO, disminución ligera de la tasa de biodegradación). Polímeros como el PHB o PHBV presentan una elevada biodegradabilidad. Sin embargo, polímeros convencionales como el polietileno apenas se degradan a lo largo del tiempo, quedando acumulado a lo largo de los

años y contaminando nuestros mares, por lo que es necesario que exista una mayor tendencia del uso de plásticos biodegradables.

5. CONCLUSIÓN

Cada vez hay una mayor producción de plásticos y un mayor número que termina en el mar. Estos plásticos, y especialmente los microplásticos, tienen un fuerte impacto en el ecosistema marino, en la salud humana y en la economía. Dada la excesiva producción de plásticos y el problema que suponen es necesaria la búsqueda de alternativas. En los últimos años, se ha impulsado el desarrollo de plásticos biodegradables como alternativa a los plásticos convencionales. Debido a que la biodegradabilidad está influenciada por los factores ambientales y el entorno, se han desarrollado estándares para el estudio en medio acuático, compost y suelo. En este estudio han sido evaluados los principales métodos que existen para analizar el comportamiento de biodegradación en medio marino, generalmente basados en la medición de CO_2 y O_2 , y la determinación de la pérdida de masa. También han sido estudiadas las variables que influyen en la cinética de biodegradación siendo principalmente el tipo de hábitat, las condiciones de flujo de masa, la temperatura y pH, la forma del polímero y el tipo de microorganismo.

Los plásticos biodegradables pueden ser una buena solución, pero para ello es necesario un mayor número de estudios que evalúen la biodegradabilidad en suelo, compost y especialmente en ambientes acuáticos, ya que algunos de los plásticos biodegradables por los que más se ha apostado, como el PLA, solo lo son en medio terrestre pero no en entornos marinos, y por tanto, no cumplen con las expectativas deseadas o solo parcialmente. Como ha quedado plasmado en este trabajo, el número de estudios sobre la biodegradación de plásticos en entornos acuáticos es insuficiente, a pesar de su creciente interés, y por tanto, se necesita una mayor labor de investigación para poder seguir avanzando hacia un futuro donde los plásticos no sean un problema para ningún tipo de ecosistema.

6. BIBLIOGRAFÍA

AGARWAL, S. (2020). Biodegradable Polymers: Present Opportunities and Challenges in Providing a Microplastic-Free Environment. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 221: 2000017.

ANDRADY, A.L. (2011). Microplastics in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 62:1596-1605.

ASTM D5338–03 (2004). Standard test method for determining the aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions.

ASTM D5988–12 (2012). Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting.

ASTM D6400–12 (2012). Standard specification for labeling of plastics designed to be aerobically composted in municipal or industrial facilities.

ASTM D6691-09 (2009). Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium or natural sea water inoculum. *ASTM International*. 1–4.

ASTM D7473-12 (2012). Standard test method for weight attrition of plastic materials in the marine environment by open system aquarium incubations. *ASTM International*. 1–4.

ASTM D7991-15 (2015). Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastics buried in sandy marine sediment under controlled laboratory conditions. *ASTM International*. 1–5.

ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE BASURAS MARINAS (AEBAM) (2020). Qué son las basuras marinas. Visto el 14 de noviembre de 2020.

<https://aebam.org/basuras-marinas/>

BARNES, D.K.; GALGANI, F.; THOMPSON, R.C.; BARLAZ, M. (2009). Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci*. 364: 1985-1998.

BELTRÁN-SANAHUJA, A.; CASADO-COY, N.; SIMÓ-CABRERA, L.; SANZ-LÁZARO, C. (2020). *Environmental Pollution*. 259, 113836.

BRIASSOULIS, D.; DEJEAN, C. (2010) Critical review of norms and standards for biodegradable agricultural plastics. Part 1. Biodegradation in soil. *Journal of Polymers and the Environment*. 18,3: 384-400.

BRIASSOULIS, D.; PIKASI, A.; BRIASSOULIS, CHR.; MISTRITIS, A. (2019). Disintegration behaviour of bio-based plastics in coastal zone marine environments: A field experiment under natural conditions. *Science of the total environment*. 688:208-223.

ELLEN MACARTHUR FOUNDATION (2014). The new plastics economy rethinking the future of plastics. Visto el 23 de octubre de 2020.

https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/EllenMacArthurFoundation_TheNewPlasticsEconomy_Pages.pdf

EUROPEAN STANDARD, EN 13432 (2000). Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation-test scheme and evaluation of the final acceptance of packaging, European Standard.

EUROPEAN BIOPLASTICS (2019). Visto el 14 de noviembre de 2020.

<https://www.european-bioplastics.org/>

GOPFERICH, A. (1996). Mechanisms of polymer degradation and erosion. *Biomaterials*. 17, 2: 103-114.

Gu, J.D. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation* 52,2: 69-91.

HARRISON, J.P.; BOARDMAN, C.; O'CALLAGHAN, K.; DELORT, A.M.; SONG, J. (2018). Biodegradability standards for carrier bags and plastic films in aquatic environments: a critical review. *Royal Society open science*. 5: 171792.

HEIMOWSKA, A.; MORAWSKA, M.; BOCHOJANISZEWSKA, A. (2017). Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) in natural water environments. *Polish Journal of Chemical Technology*. 19,1: 120-126.

HOPEWELL, J.; DVORAK, R.; KOSIOR, E. (2009). Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* 364: 2115-2126.

IMAM, S.H.; GORDON, S.H.; SHOGREN, R.L.; TOSTESON, T.R.; GOVIND, N.S.; GREENE, R.V. (1999). *Applied and Environmental Microbiology*. 65,2: 431-437.

ISO 13975:2012 Plastics. Determination of the ultimate anaerobic biodegradation of plastic materials in controlled slurry digestion systems. Method by measurement of biogas production. *The British Standards Institution (BSI)*. 1–22.

ISO 14851-1 (2005). Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide. Part 1: General method.

ISO 14851–2 (2005). Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions – Method by analysis of evolved carbon dioxide. Part 2: Gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test.

ISO 14851:2004 (2004). Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium. Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer. *The British Standards Institution (BSI)*. 1–24.

ISO 14852:2004 (2004). Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium. Method by analysis of evolved carbon dioxide. *The British Standards Institution (BSI)*. 1–26.

ISO 17088:2012 (2012). Specification of compostable plastics.

ISO-17556 (2003). Plastics – Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil.

ISO 18830:2016 Plastics (2016). Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sandy sediment interface. Method by measuring the oxygen demand in closed respirometer. *The British Standards Institution (BSI)*. 1-18.

ISO 19679:2016 Plastics (2016). Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sediment interface. Method by analysis of evolved carbon dioxide. *The British Standards Institution (BSI)*. 1–20.

JIS K 6953–1:2011 (2011). Determination of The Ultimate Aerobic Biodegradability of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions - Method By Analysis Of Evolved Carbon Dioxide - Part 1: General Method.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA A.K. (2005). Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*. 40,1:607-619.

LIAO, J.; BROSE, N.; PIZZI, A.; HOPPE, S.; ZHOU, X.; DU, G. (2020). Characterization and 3D printability of poly (lactic acid)/acetylated tannin composites. *Industrial Crops and Products*. 1,49: 112320.

MARGAERT, J.; WOUTERS, A.; SWINGS, J.; ANDERSON, C. (1995). In situ biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in natural waters. *Canadian Journal of Microbiology*. 41,13: 154-159.

MUNIYASAMY, S.; ANSTEY, A.; REDDY, M.M.; MISRA, M.; MONHANTY, A. (2013). Biodegradability and compostability of lignocellulosic based composite materials. *Journal of Renewable Materials*. 1,4: 253-272.

O’BRINE, T.; THOMPSON, R.C. (2010). Degradation of plastic carrier bags in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin*. 60,12: 2279-2283.

PLASTICS EUROPE, ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS (2018). Visto el 23 de octubre de 2020.

https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_A_F_web.pdf

PLASTICS EUROPE, ASSOCIATION OF PLASTICS MANUFACTURERS (2018). Visto el 23 de octubre de 2020.

https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf

PARLAMENTO EUROPEO (2018a). Plásticos en el océano: datos, consecuencias y nuevas normas europeas. Visto el 23 de octubre de 2020.

<https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20181005STO15110/plasticos-en-el-oceano-datos-efectos-y-nuevas-normas-europeas-infografia>

PARLAMENTO EUROPEO (2018b). Cómo reducir los residuos plásticos: la estrategia de la UE. Visto el 23 de octubre de 2020.

<https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/priorities/reducir-los-residuos-del-plastico/20180830STO11347/como-reducir-los-residuos-plasticos-la-estrategia-de-la-ue>

PARLAMENTO EUROPEO (2018c). Microplásticos: causas, efectos y soluciones. Visto el 24 de octubre de 2020.

<https://www.europarl.europa.eu/news/es/headlines/society/20181116STO19217/microplasticos-causas-efectos-y-soluciones>

POULAIN, M.; MERCIER, M.J.; BRANCH, L.; MARTIGNAC, M.; ROUTABOUL, C.; PEREZ, E.; DESJEAN, M.C.; TER HALLE, A. (2019). Small microplastics as a main contributor to plastic mass balance in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science and Technology*. 53: 1157–1164.

RUTKOWSKA, M.; HEIMOWSKA, A.; KRASOWSKA, K.; JANIK, H.Z. (2002). Biodegradability of Polyethylene Starch Blends in Sea Water. *Polish Journal of Environmental Studies*. 11, 3: 267-274.

RUTKOWSKA, M.; KRASOWSKA, K.; HEIMOWSKA, A.; KOWALCZUK, M. (2003). Degradation of the blends of natural and synthetic copolyesters in different natural environments. *Macromolecular symposia*.197,1: 421-430.

RUTKOWSKA, M.; KRASOWSKA, K.; HEIMOWSKA, A.; ADAMUS, G.; SOBOTA, M.; MUSIOL, M.; JANECEK, H.; SIKORSKA, W.; KRZAN, A.; ZAGAR, E.; KOWALCZUK, M. (2008). Environmental Degradation of Blends of Atactic Poly [(R, S)-3-hydroxybutyrate] with Natural PHBV in Baltic Sea Water and Compost with Activated Sludge. *Journal of Polymers and the Environment*. 16, pages183–19.

SASHIWA, H.; FUKUDA, R.; OKURA, T.; SATO, S.; NAKAYAMA, A. (2020). *Marine Drugs*. 18,11: 560.

SEKIGUCHI, T.; SAIKA, A.; NOMURA, K.; WATANABE, T.; WATANABE, T.; FUJIMOTO, Y.; ENOKI, M.; SATO, T. KATO, C.; KANEHIRO, H. (2011). Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of poly(3-caprolactone)-degrading bacteria. *Polymer Degradation and Stability* 96: 1397-1403.

TACHIBANA, K.; URANO, Y.; NUMATA, K. (2013). Biodegradability of nylon 4 film in a marine environment. *Polymer Degradation and Stability*.98,9: 1847-1851.

TER HALLE, A.; LADIRAT, L.; GENDRE, X.; GOUDOUNECHE, D.; PUSINERI, C.; ROUTABOUL, C.; TENAILLEAU, C.; DUPLOYER, B.; PEREZ, E. (2016). Understanding the fragmentation pattern of marine plastic debris. *Environmental Science and Technology*. 50: 5668–5675.

TER HALLE, A.; JEANNEAU, L.; MARTIGNAC, M.; JARDÉ, E.; PEDRONO, B.; BRACH L.; GIGAULT, J. (2017). Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environmental Science and Technology*. 51: 13689–13697.

THELLEN, C.; COYNE, M.; FROID, D.; AUERBACH, M.; WIRSEN, C.; RATTO, J.A. (2008). A processing, characterization and marine biodegradation study of melt-extruded polyhydroxyalkanoate (PHA) films. *Journal of Polymers and the Environment*, 16, 1: 1-11.

TOSIN, M.; WEBER, M.; SIOTTO, M.; LOTT, C.; INNOCENTI, D. (2012). Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions. *Frontiers in microbiology*, 3, 225: 1-9.

TSUJI, H.; SUZUYOSHI, K. (2002). Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawater. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 2:357-365.

Van Der Zee, M. (2011). Analytical methods for monitoring biodegradation processes of environmentally degradable polymers. *Handbook of Biodegradable Polymers: Synthesis, Characterization and Applications*.

VINÇOTTE (2013). Certification scheme OK Biodegradable WATER. Visto el 27 de octubre de 2020.

<https://www.tuv-at.be/home/>

VINÇOTTE (2015). Certification scheme OK Biodegradable MARINE. Visto el 27 de octubre de 2020.

<https://www.tuv-at.be/home/>

VOLOVA, T.G.; GLADYSHEY, M.I.; TRUSOVA, M.Y.; ZHILA, N.O. (2007). Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. *Polymer Degradation and Stability*, 92,4: 580-586.

VOLOVA, T.G.; BOYANDIN, A.N.; VASILIEV, A.D.; KARPOV, V.A.; PRUDNIKOVA, S.V.; MISHUKOVA, O.V.; BOYARSKIKH, U.A., FLIPENKO, M.L.; RUDNEV, V.P.; BÛI BẢ XUÂN; VU VIÊT DUNG, GITELSON, I.I. (2010). Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and identification of PHA-degrading bacteria. *Polymer Degradation and Stability*, 95,12: 2350-2359.