



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Estudio comparativo de la biodegradabilidad de las fibras
de poliéster respecto de las fibras de poliéster reciclado

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería Textil

AUTOR/A: Mira Martínez, Alejandro

Tutor/a: Bonet Aracil, María Angeles

CURSO ACADÉMICO: 2023/2024

Resumen

Los plásticos están suponiendo una preocupación ambiental en la sociedad actual. La alta resistencia a la degradación que tienen los polímeros orgánicos químicos, está produciendo que estos se acumulen en el medio ambiente de manera desproporcionada, contaminando excesivamente y generando microplásticos.

El poliéster, plástico de la familia de polietileno tereftalato (PET), es la fibra plástica más utilizada en el sector textil. La producción y utilización excesiva de este plástico virgen, está produciendo una cantidad desmesurada en residuo del cual solo el 14.8% es reciclada (*Informes de Expertos*). Esto produce que el no reciclado se acumule en los mares o vertederos durante cientos de años. Este plástico tiene una alta resistencia a la degradación lo que produce un impacto importante en el caso de que no se recicle correctamente.

El poliéster que se logra reciclar, si el proceso de reciclado ha sido por medio mecánico, se caracteriza por tener propiedades de cristalinidad y resistencia inferiores al poliéster virgen.

En este estudio se quiere analizar como esa pérdida de propiedades del poliéster virgen respecto al poliéster reciclado, afectan a la biodegradabilidad del mismo en un suelo normalizado, con el fin de encontrar métodos que potencien la biodegradación del poliéster reciclado.

El método que se realizará para la simulación y medición de la biodegradabilidad del material estará basado en la norma EN ISO 17556:2020, norma para la biodegradación de plásticos en suelo.

Palabras claves: Poliéster (PES), Poliéster reciclado (rPES), biodegradación, suelo.

Resum

Els plàstics estan suposant una preocupació ambiental en la societat actual. L'alta resistència a la degradació que tenen els polímers orgànics químics està produint que aquests s'acumulen en el medi ambient de manera desproporcionada, contaminant excessivament i generant microplàstics.

El polièster, plàstic de la família de polietileno tereftalat (PET), és la fibra plàstica més utilitzada en el sector tèxtil. La producció i utilització excessiva d'aquest plàstic verge, està produint una quantitat desmesurada en residu del qual només el 14,8% és reciclada (*Informes de Expertos*). Això fa que el no reciclat s'acumule en els mars o abocadors durant centenars d'anys. Aquest plàstic té una alta resistència a la degradació la qual cosa produeix un impacte important en el cas que no es recicle correctament.

El polièster que s'aconsegueix reciclar, si el procés de reciclat ha estat per mitjà mecànic, es caracteritza per tindre propietats de cristallinitat i resistència inferiors al polièster verge.

En aquest estudi es vol analitzar com aquesta pèrdua de propietats del polièster verge respecte al polièster reciclat, afecten a la biodegradabilitat del mateix en un sòl normalitzat, amb la finalitat de trobar mètodes que potencien la biodegradació del polièster reciclat.

El mètode que es realitzarà per a la simulació i mesurament de la biodegradabilitat del material estarà basat en la norma EN ISO 17556:2020, norma per a la biodegradació de plàstics en sòl.

Paraules clau: Polièster (PES), Polièster reciclat (rPES), biodegradació, sòl.

Abstract

Plastics are becoming an environmental concern in today's society. The high resistance to degradation that chemical organic polymers have is causing them to accumulate in the environment disproportionately, excessively polluting and generating microplastics.

Polyester, a plastic from the polyethylene terephthalate (PET) family, is the most widely used plastic fiber in the textile sector. The excessive production and use of this virgin plastic is producing an excessive amount of waste, of which only 14.8% is recycled (*Informes de Expertos*). This causes the non-recycled portion to accumulate in the seas or landfills for hundreds of years. This plastic has a high resistance to degradation, which has a significant impact if it is not properly recycled.

The polyester that is successfully recycled, if the recycling process has been mechanical, is characterized by having lower crystallinity and strength properties than virgin polyester.

This study aims to analyze how the loss of properties of virgin polyester compared to recycled polyester affects its biodegradability in a standardized soil, in order to find methods that enhance the biodegradation of recycled polyester.

The method to be used for the simulation and measurement of the material's biodegradability will be based on the EN ISO 17556:2020 standard, a standard for the biodegradation of plastics in soil.

Key words: Polyester (PES), Recycled Polyester (rPES), biodegradation, soil.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	7
2. OBJETIVO.....	10
3. ESTADO DEL ARTE.....	10
3.1. Estructura del poliéster	10
3.2. Proceso de biodegradación.	11
3.3. Reciclado orgánico.....	11
3.4. Mecanismo de degradación poliéster.....	12
3.5. Tipos de enzimas para la degradación.....	13
3.5.1. <i>Enzimas para degradar el poliéster.</i>	13
3.5.2. <i>Enzimas comunes en medio sustrato terrestre.</i>	16
3.6. Tipos de medios de biodegradación existentes normalizados.	16
3.6.1. <i>Medio suelo</i>	16
3.6.2. <i>Medio compost</i>	17
3.6.3. <i>Medio acuoso</i>	18
3.7. Normas de requisitos y criterios de biodegradación y compostabilidad. 18	
3.8. Técnicas de medición de la biodegradabilidad.....	20
3.8.1. <i>Métodos por demanda de oxígeno. (barométricos)</i>	20
3.8.2. <i>Métodos de detección directa del CO₂</i>	21
3.9. Técnicas de análisis de propiedades fibras textiles.....	21
3.9.1. <i>Valoración Karl Ficher</i>	21
3.9.2. <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	22
3.9.3. <i>Microscopia electrónica de barrido</i>	22
3.9.4. <i>Termogravimetría (TGA)</i>	23
3.9.5. <i>Espectroscopia Raman</i>	23
3.9.6. <i>Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)</i>	24
3.9.7. <i>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</i>	24
3.9.8. <i>Difractometría de rayos X (XRF)</i>	24
3.9.9. <i>Resistencia a la tracción y alargamiento.</i>	25
3.9.10. <i>Análisis del carbono orgánico total (TOC)</i>	25
4. EXPERIMENTAL.....	25
4.1. Materiales	26
4.1.1. <i>Materiales para la preparación del suelo</i>	26
4.1.2. <i>Materiales para obtener peso seco.</i>	27
4.1.3. <i>Materiales y equipos para la biodegradabilidad final</i>	27

4.1.4.	<i>Materiales y equipos para la caracterización previa y posterior</i>	28
4.2.	Métodos	28
4.2.1.	<i>Preparación del suelo normalizado</i>	28
4.2.2.	<i>Preparación del material de ensayo</i>	29
4.2.3.	<i>Preparación de los reactores de ensayo.</i>	30
4.2.4.	<i>Medición del CO₂ generado y control del ensayo.</i>	32
4.2.5.	<i>Medición del TOC</i>	34
4.2.6.	<i>Medición del DSC</i>	35
4.2.7.	<i>Medición de la tracción</i>	35
5.	RESULTADOS	36
5.1.	Biodegradabilidad	36
5.2.	Análisis carbono total (TOC)	38
5.3.	Cristalinidad muestras por DSC	39
5.4.	Resistencia a la tracción de las muestras	42
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	44
6.1.	Biodegradabilidad	44
6.2.	Carbono total	45
6.3.	Estructura cristalina	45
6.4.	Resistencia.	47
7.	CONCLUSIONES	47
8.	FUTUROS PASOS	48
9.	BIBLIOGRAFÍA	50

LISTADO DE GRÁFICAS

Gráfico 1 Valores medios de degradación de cada material con barras de desviación estándar	37
Gráfico 2 DSC poliéster virgen inicial PES	39
Gráfico 3 DSC poliéster reciclado inicial rPES	39
Gráfico 4 DSC PES reactor 5.....	40
Gráfico 5 DSC PES reactor 6.....	40
Gráfico 6 DSC rPES reactor 7	41
Gráfico 7 DSC rPES reactor 8	41

Listado de figuras.

Fig. 1 Mecanismo final síntesis PET (Díaz Panea, F. J)	10
--	----

Fig. 2 Mecanismo biodegradabilidad plásticos (Pires, J. R. A., Souza, V. G. L., Fuciños, P., Pastrana, L., & Fernando, A.)	12
Fig. 3 proceso catalítico enzima TfCut2. (Pérez Parrilla, J)	14
Fig. 4 Mecanismo enzima PETase. (Manzano Rivera, R. A)	15
Fig. 5 Mecanismo enzimático METasa y PETasa. (Manzano Rivera, R. A)	16
Fig. 6 Sistema de medición CO ₂ . 1) Entrada de aire, 2) Medidor del caudal de aire, 3) absorbedor de CO ₂ , 4) humidificador, 5) Matraz de ensayo, 6) Botellas de absorción del CO ₂	21
Fig. 7 Reacción detección de agua Karl Ficher (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.).....	21
Fig. 8 higrómetro de suelo marca “TEKCOPLUS”.....	27
Fig. 9 Pesado de la tierra normalizada	31
Fig. 10 Reactores de ensayo	31

LISTADO DE TABLAS.

Tabla 1 Valores Dt(%) a tiempo final.....	37
Tabla 2 Valores medios D(%)	38
Tabla 3 Resultados TOC	38
Tabla 4 Comparativa valores medios TOC	39
Tabla 5 Resultados integral normalizada j/g (DSC) y T(°C) de fusión.....	42
Tabla 6 Comparativa resultados medios de cristalinidad.....	42
Tabla 7 comparativa valores medios T(°C)	42
Tabla 8 Media resultados PES inicial, alargamiento y tenacidad.....	42
Tabla 9 Comparativa resultados alargamiento.....	44
Tabla 10 Comparativa resultados tenacidad.	44
Tabla 11 Comparativa biodegradabilidad vs cristalinidad.....	46

LISTADO DE ECUACIONES.

Ecuación. 1 cálculo porcentaje de humedad.	29
Ecuación. 2 cálculo moles de aire interior del reactor.....	32
Ecuación. 3 relación oxígeno esperado con la cantidad de carbono total. (Donata Dubber & Nicholas F. Gray).	32
Ecuación. 4 cálculo del CO ₂ aproximado esperado en el reactor.	33
Ecuación. 5 Reacción estequiométrica Ba(OH) ₂	33
Ecuación. 6 fórmula molaridad, siendo n el número de moles y V el volumen de la disolución.	33
Ecuación. 7 fórmula obtención miligramos CO ₂ , (International Organization for Standardization (ISO))	34

Ecuación. 8 fórmula degradación (International Organization for Standardization (ISO)).....	36
Ecuación. 9 fórmula cantidad de dióxido de carbono teórico (International Organization for Standardization (ISO)).	36
Ecuación. 10 fórmula obtención cristalinidad (Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J).	41
Ecuación. 11 cálculo cantidad de carbono teórico del poliéster.	45

1. INTRODUCCIÓN

La evolución productiva en el ámbito industrial lleva tiempo encaminándose en busca de la producción circular. La reutilización y reciclabilidad de los productos que se consumen y se fabrican tiene gran importancia en los objetivos de sostenibilidad de los países.

Uno de los trabajos de las empresas actuales es buscar soluciones innovadoras para encaminarse a los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) promovidos a nivel mundial para el 2030. El camino de los países y las empresas debe de trasladarse hacia un estado de bienestar general manteniendo las condiciones habitables en nuestro planeta.

Los países firmantes del plan de acción de los ODS, entre ellos España, se comprometieron al cumplimiento de esta agenda con el fin de mejorar hacia las personas, el planeta y la prosperidad. Para ello, cada país creó un plan de acción con el fin de crear políticas para una regulación europea y nacional que permita mejorar los derechos humanos y sostenibilidad del planeta (*Organización de las Naciones Unidas*).

El plástico es un material muy presente en nuestra economía y nuestra vida cotidiana; tiene funciones múltiples que ayudan a resolver diversos problemas a los que se enfrenta nuestra sociedad. Ello explica que el consumo de plástico haya crecido de forma exponencial desde que comenzó la fabricación en serie, tendencia que, previsiblemente, continuará en las próximas décadas.

Pero estas ventajas y argumentos se tornan en inconvenientes que originan graves problemas cuando analizamos su efecto sobre el medio ambiente. Desde la pérdida de recursos cuando los productos de plástico se destinan a vertedero, hasta el impacto derivado de su abandono, ya que se degradan muy lentamente, permaneciendo sus elementos básicos en el medio, fragmentados a largo plazo en partículas de tamaño micro o incluso nano, aunque los productos que los contuvieron o la finalidad para la que estaban diseñados hayan desaparecido hace tiempo. Esta persistencia de los plásticos en el medio, junto con la presencia de algunos elementos tóxicos en la composición de los productos y su capacidad de absorber contaminantes del entorno, una vez abandonados, se asocia con problemas ambientales que derivan en problemas económicos, sociales, sanitarios y biológicos, especialmente en el ámbito marino (*Ley 7/2022, de 8 de abril*).

España es el cuarto país de la Unión Europea con mayor demanda de plásticos, donde hasta el 50% de los mismos acabaron en vertederos en 2016 (*Greenpeace. 2021, 6 de mayo*).

Una de las principales fuentes de generación de residuos plásticos es la industria de envases y embalajes. Es por ello, que en 2022 se recogieron de forma selectiva dos millones de toneladas de envases domésticos, lo que equivale a sólo el 39,6% del total de residuos de envases domésticos generados en España (*Greenpeace. 2021, 6 de mayo*). Por lo que, según Greenpeace, en España no

se están cumpliendo los objetivos establecidos en el reciclado de envase plástico, establecidos en el R.D. 1055/2022.

Otra de las industrias a destacar en la generación de residuos plásticos es la industria textil. La industria textil es conocida por ser la segunda industria más contaminantes a nivel global y ser uno de los sectores que genera mayores impactos negativos a nivel ambiental y social. El sector textil es responsable del 10% de las emisiones de gases a nivel mundial, de la producción del 20% del agua residual y del 30% de los residuos plásticos en los océanos. Es uno de los sectores más importantes económica y socialmente, por lo que puede generar grandes impactos positivos o negativos dependiendo de su uso y de contribuir o no al logro de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS) (*Vázquez Roldán, R*).

En 2020 el consumo textil por habitante medio de la Unión Europea requirió 400 m² de suelo, 9 m² de agua y 391 kg de materias primas. Esto causó una huella de carbono de 270 kg. Los europeos consumen de media casi 26 kg y se desprenden de unos 11 kg de textiles cada año. La ropa usada puede exportarse fuera de la UE, pero la mayoría (87 %) es incinerada o depositada en vertederos (*Parlamento Europeo*).

Estos datos nos indican, que la creación de plástico a nivel mundial está emparejada con la creación de tecnologías de reciclaje o medios de reciclaje efectivos, medios que ayuden a nivelar la creación de plástico reciclado respecto a su consumo y su desecho.

La mayoría del plástico que se consume, no llega a ser reciclado o no es apto para ser reciclado. El depósito de los plásticos en los vertederos está siendo eliminado pues en lugar de ser una solución es un grave problema por su reducida degradabilidad, tanto desde el punto de vista de deterioro del paisaje, cómo porque su descomposición en vertederos origina una fuerte producción de metano, más nocivo que el dióxido de carbono (*Arandes, J., Bilbao, J., & López, D*).

Los plásticos representan entre un 20% y un 30% de todo el volumen de residuos sólidos en este tipo de instalaciones de residuos urbanos, debido a las grandes cantidades vertidas y a que es un material recalcitrante que permanecerá depositado mientras gran parte de los demás compuestos son degradados. Los lixiviados, líquidos resultantes de la percolación de un fluido sobre un sólido, son unos de los mayores responsables de la presencia de microplásticos en el suelo. Estos permean a través del subsuelo con las lluvias, llevando a los microplásticos a alcanzar aguas superficiales o subterráneas (*Díaz Panea, F. J*).

La mayoría de los microplásticos de los textiles se liberan durante los primeros lavados. Precisamente, la moda rápida se basa en una producción en masa, con precios bajos y grandes volúmenes de ventas, lo que fomenta que se produzcan muchos de estos primeros lavados. Una sola carga de ropa de poliéster puede verter 700 000 fibras microplásticas que pueden llegar a la cadena alimentaria. El lavado de materiales sintéticos lleva a la acumulación anual de más de medio

millón de toneladas de microplásticos en el fondo de los océanos. Además de este problema global, la contaminación generada por la producción de prendas de vestir tiene un impacto devastador en la salud de la población local, los animales y los ecosistemas donde se ubican las fábricas (*Parlamento Europeo*).

La Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) y la Organización Internacional de Normalización (ISO) definen la degradación como “un proceso irreversible que conduce a un cambio significativo de la estructura de un material, normalmente se caracteriza por una pérdida de propiedades (integridad, masa molecular, estructura o resistencia mecánica) y fragmentación”. La degradación se ve afectada por las condiciones ambientales y el producto durante un período de tiempo que comprende una o más etapas (*Castellón Castro, C. A., Tejeda López, L. N., & Tejeda Benítez, L. P*)

El proceso de degradación en los polímeros plásticos consta de dos fases: la desintegración y la mineralización. La primera fase está asociada con el deterioro de las propiedades físicas, como la decoloración, pérdida de propiedades mecánicas y la fragmentación. La segunda fase es la conversión final de fragmentos del plástico a pequeñas moléculas como dióxido de carbono (CO₂), agua (H₂O) y biomasa celular en condiciones aeróbicas; en condiciones anaeróbicas se forma CH₄, CO₂ y biomasa celular (*Castellón Castro, C. A., Tejeda López, L. N., & Tejeda Benítez, L. P*).

La fibra de poliéster es la fibra más utilizada del sector textil, pertenece a la misma familia que proviene Polietilen tereftalato (PET). El mercado mundial de dicha fibra alcanzó un volumen de 55.23 millones de toneladas en 2022. Se espera que el mercado siga creciendo en el pronóstico de 2023-2028 un 3.90%. (*Informes de Expertos*).

La exigencia de la fibra de poliéster está cambiando su panorama por efecto de la mayor exigencia del sector textil y de la confección. Este sector es el mayor consumidor de fibra de poliéster a escala mundial y el aumento coexistente de la requisición de fibra de poliéster en esta industria está impulsado por su bajo coste, versatilidad y facilidad de cuidado. Además, las ventas de fibra de poliéster han mejorado tras la pandemia debido a la transición en la demanda de fibras sintéticas vírgenes de base fósil de bajo coste. Estas fibras son cada vez más populares y tienen una cuota de producción mundial del 54%, de la que el 14,8% es reciclada. (*Informes de Expertos*).

El estudio de cómo el proceso de biodegradación afecta al poliéster reciclado y el poliéster virgen, caracterizando el material mediante diferentes técnicas, puede indicar si tras el reciclado del poliéster, cuando este ya no puede seguir reciclándose, se pueden utilizar vías de eliminación que puedan mineralizar el material no reciclable.

Actualmente se están desarrollando distintas técnicas de biodegradación con el fin de acercarse al reciclado total de los residuos generando la menor cantidad de contaminación en el proceso y obteniendo bioproductos sostenibles para el

medioambiente y la agricultura como los biofertilizantes y bioestimulantes (Díaz Panea, F. J).

Estas nuevas vías de biodegradación, necesitan comprender si hay distintos tipos de macroorganismos que se pueden potenciar para fomentar la biodegradación de los materiales plásticos, eliminando la generación de microplásticos.

2. OBJETIVO

En el siguiente estudio se estudiará la biodegradación de las fibras de poliéster virgen y las fibras de poliéster reciclado.

De los resultados obtenidos del estudio principal, se estudiarán pérdidas de propiedades de ambos materiales sometidos al mismo proceso, con el fin de establecer comparaciones entre un poliéster reciclado y uno convencional

Los resultados obtenidos servirán de base para encontrar alternativas futuras para potenciar la descomposición del rPES.

3. ESTADO DEL ARTE

3.1. Estructura del poliéster

El Polietilen tereftalato (PET) es un polímero termoplástico de gran consumo perteneciente a la familia de los poliésteres. Su estructura química se caracteriza por enlaces éster formados entre el ácido tereftálico y el etilenglicol. Estos enlaces son hidrolíticamente estables, lo que dificulta la biodegradación.

La síntesis del PET cuenta con dos posibles rutas de polimerización. La primera es una reacción de esterificación, donde el ácido tereftálico (TPA) reacciona con etilen glicol (EG). La segunda es una reacción de trans-esterificación, donde el dimetil tereftalato (DMT) reacciona con el etilen glicol (EG). Ambas rutas permiten la obtención del producto intermedio bis-(2-hidroxietil) tereftalato que posteriormente es sometido a procesos de pre-polimerización y polimerización (policondensación) (Díaz Rodríguez, R)

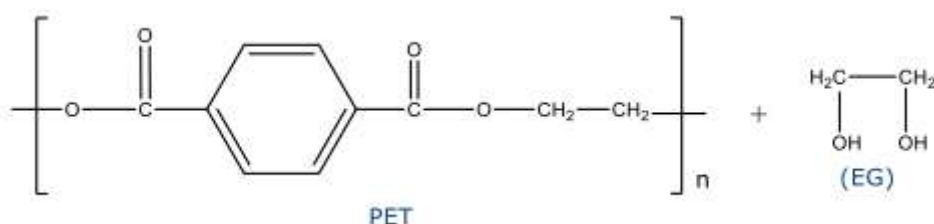


Fig. 1 Mecanismo final síntesis PET (Díaz Panea, F. J)

El PET pertenece al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres. El poliéster común más utilizado es el poliéster aromático, pero también existen los poliésteres alifáticos.

La estructura molecular del poliéster se caracteriza por contener el grupo éster en la cadena principal (-COO-) (Díaz Rodríguez, R). Las estructuras alifáticas como aromáticas contienen el grupo éster, pero sus propiedades y comportamiento son distintos.

Los poliésteres alifáticos, como la policaprolactona o el poliadipato de butilenglicol, son biodegradables, pero sus puntos de fusión en torno a 60 °C los excluye de muchas aplicaciones. En cambio, los poliésteres aromáticos, como el politereftalato de etilenglicol y el politereftalato de butilenglicol, presentan altos puntos de fusión, pero no son biodegradables. La combinación de poliésteres alifáticos y aromáticos permite conseguir la combinación de la biodegradabilidad de los poliésteres alifáticos y las propiedades de los poliésteres aromáticos. En los últimos años se ha comercializado una amplia variedad de copoliésteres alifáticos-aromáticos que pueden descomponerse en CO₂ y agua en condiciones apropiadas cuando se exponen a la acción combinada de agua y microorganismos (*Díaz Rodríguez, R*).

3.2. Proceso de biodegradación.

En la biodegradación de un polímero se producen una serie de reacciones provocadas por el ataque de microorganismos como bacterias, hongos o algas. Estos producen una variedad de enzimas que reaccionan con los polímeros. El ataque enzimático se produce por la necesidad de los microorganismos por encontrar alimento en la cadena principal de polímero (*Mondéjar Belchí, M*). Dependiendo de si el sistema se encuentra en presencia o no de oxígeno, en el sistema se activan las bacterias anaerobias o aerobias.

Los sistemas anaerobios, contienen aquellos gérmenes que sólo pueden desarrollarse en ausencia de cantidades significativas de oxígeno (O₂) y bajo condiciones de potenciales redox (Eh) muy reducidos, por tanto, son estrictos en cuanto a sus exigencias de medio ambiente. Una de las familias de anaerobias más difundidas son los “Plásmidos” (*Rivas, C., & Mota, M*). Por el contrario, los sistemas aerobios necesitan consumo de oxígeno para proliferar y generar la desfragmentación de los polímeros. En la reacción de desfragmentación de las cadenas de carbono, utilizan oxígeno para crear cadenas más cortas, sales y CO₂. Sin la presencia de oxígeno, estas bacterias no son capaces de producir el proceso catalítico.

3.3. Reciclado orgánico.

Los residuos orgánicos pueden ser degradados por acción biológica. Se descomponen, con el tiempo, para resintetizar productos que pueden integrarse al suelo. Su origen es de tipo animal, vegetal y todos aquellos materiales que contengan carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Su inadecuado manejo puede conducir a la contaminación del suelo el agua y el aire. A su vez puede generar focos infecciosos y atracción de vectores de enfermedades (*Vasicek, A., Baridón, E., Pellegrini, A. E., Millán, G. J., Mildemberg, J. C., Cattani, V., & Iribar, M. T*).

El reciclado orgánico, acorde con la definición proporcionado por la norma ISO 17088:2021 es un tratamiento aeróbico, también conocido como compostaje, o anaeróbico, conocido como digestión, de los residuos plásticos en condiciones controladas utilizando microorganismos para producir, en presencia de oxígeno, residuos orgánicos estabilizados (compost), dióxido de carbono y agua, o en

ausencia de oxígeno, residuos orgánicos estabilizados (compost) , metano y dióxido de carbono. (*International Organization for Standardization (ISO)*)

El compostaje es un proceso de transformación aeróbica controlada de los materiales orgánicos contenidos en los residuos por medio de la actividad de los microorganismos. Este proceso combina fases mesófila -A- (15 a 45°C), termófila -B- (45 a 70°C) y de maduración -C- a temperatura ambiente. Obteniendo la transformación de un residuo orgánico en un producto estable, que puede estar libre de patógenos y factible de ser aplicado al suelo (*Vasicek, A., Baridón, E., Pellegrini, A. E., Millán, G. J., Mildemberg, J. C., Cattani, V., & Iribar, M. T.*).

El compost es una sustancia estabilizada, precursora de la humificación, que se obtiene en el proceso de compostaje, con unas características concretas como son la estabilidad, homogeneidad, inocuidad y alto valor para uso agrícola según la calidad de origen del residuo. (*Vasicek, A., Baridón, E., Pellegrini, A. E., Millán, G. J., Mildemberg, J. C., Cattani, V., & Iribar, M. T.*)

3.4. Mecanismo de degradación poliéster

La degradación se considera una pérdida de estructura molecular a través de las reacciones químicas que dan lugar a la ruptura de enlaces primarios en el polímero y que lleva a una modificación apreciable de sus propiedades. La degradación puede implicar tanto modificaciones en la estructura química como

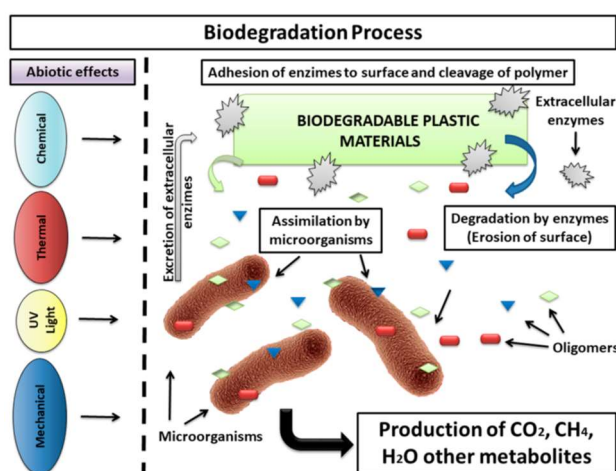


Fig. 2 Mecanismo biodegradabilidad plásticos (*Pires, J. R. A., Souza, V. G. L., Fuciños, P., Pastrana, L., & Fernando, A.*)

en la reducción del grado de polimerización, conservando en este caso la estructura química original [13]. Los factores que influyen en la velocidad de degradación son:

- Las condiciones ambientales del medio: Temperatura, humedad y pH.
- Características del polímero: presencia de enlaces químicos susceptibles de hidrólisis, hidrofobicidad, estereoquímica, peso de las moléculas, cristalinidad, superficie específica, temperatura de transición vítrea y

de fusión.

- Características de los microorganismos: cantidad, variedad, fuente y actividad.

Los diferentes mecanismos de degradación se pueden diferenciar en cinco, que normalmente interactúan de modo sinérgico (*Fernando de Fuentes, A.*):

- Fotodegradación
- Oxidación mediante aditivos químicos.

- Degradación térmica.
- Degradación mecánica.
- Degradación mediante la acción de microorganismos.

En la Fig 2 se observa visualmente los diferentes mecanismos mencionados anteriormente que activan la biodegradabilidad aeróbica.

La capacidad de biodegradación de un polímero es independiente al origen de la materia prima, y únicamente depende de la estructura molecular que lo forma. Los poliésteres alifáticos son los polímeros, de origen químico, que presentan mejores propiedades de biodegradación frente los polietilenos. La presencia de grupos esteres le proporciona mejores propiedades a la biodegradación (*Fernando de Fuentes, A.*).

La mayoría de los polímeros sintéticos biodegradables, como por ejemplo el ácido poliláctico ($[-O-CH-CO-] CH_3$), policaprolactona ($[-(CH_2)_5-COO-]$) o Ácido poliglicólico ($[-O-CH_2-COO-CH_2-CO-]$) (*Díaz Panea, F. J.*), contienen enlaces hidrolizables a lo largo de la cadena. Estos enlaces son susceptibles de degradación por microorganismos y enzimas hidrolíticas (*Fernando de Fuentes, A.*).

El carácter hidrofílico del polímero afecta considerablemente a la biodegradabilidad debido principalmente a que las reacciones catalizadas por enzimas tienen lugar en medios acuosos (*Fernando de Fuentes, A.*). Los estudios realizados indican que ésta aumenta en las zonas en el que el material se organiza con un bajo grado de orden, siendo degradables prioritariamente las zonas amorfas y llegándose mucho después a la degradación de las partes más cristalinas. La flexibilidad de la cadena polimérica para poder adaptarse al centro activo del enzima es otro factor, relacionado con la constitución química, que afecta a la biodegradabilidad (*Díaz Rodríguez, R.*).

Al ser a base de petróleo, el poliéster es bastante hidrofóbico, con una recuperación de humedad de solo el 0.4 %, mientras que las fibras de origen celulósico como el algodón y la viscosa, al contener grupos hidroxilos altamente polares, tienen un carácter más hidrofílico (*Brian Rohrig.*). Esto implica que la hidrólisis que favorece a la degradación del poliéster, se vea mermada al tener menos propiedades de absorción de agua que una fibra celulósica.

3.5. Tipos de enzimas para la degradación

3.5.1. Enzimas para degradar el poliéster.

Debido a la composición de las enzimas, según el tipo de enzima, tiene la capacidad de biodegradar o consumir ciertos tipos de materiales.

Las principales enzimas capaces de degradar PET son las hidrolasas, principalmente lipasas, esterasas, carboxilesterasas y cutinasas, que pueden catalizar la escisión de los enlaces éster por medio de una reacción en la que se consume una molécula de agua (*Pérez Parrilla, J.*).

La utilización de estas enzimas descritas a continuación está enfocada a la degradación del PET, tipo de poliéster. Su funcionamiento puede ser aplicable a la fibra de poliéster textil.

Algunos de los tipos de enzimas propuestas para maximizar el rendimiento de degradación de los materiales del poliéster son:

- Thermobifida fusca TfH, TfCut2, TfCa

Hidrolasa extracelular producida por un actinomiceto termófilo que es capaz de despolimerizar el PET. Demostró tener una alta capacidad hidrolítica sobre el PET, si bien los materiales de PET utilizados en los experimentos presentaban dos características que hacían que su degradación fuera más fácil: una baja cristalinidad y una temperatura de transición vítrea próxima a la temperatura óptima de la enzima (55°C).

La gran actividad del TfH para hidrolizar el PET se debe, en gran medida, a su termo-estabilidad, que le permite mantener su estabilidad a temperaturas altas. Además, la enzima presenta características estructurales que le permiten degradar con mayor facilidad las cadenas menos móviles del polímero.

Se describió posteriormente un derivado de esta enzima denominada como TfCut2. Un tipo de

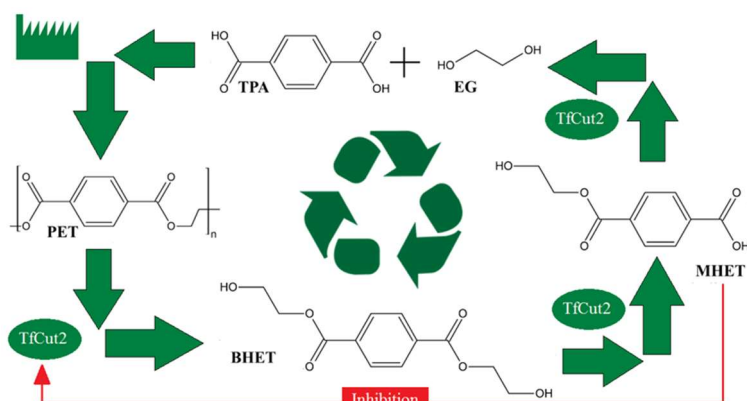


Fig. 3 proceso catalítico enzima TfCut2. (Pérez Parrilla, J)

cutinasa, que catalizan la ruptura de los enlaces esteres de la cutina, sin embargo, se han descrito varias enzimas pertenecientes a esta familia que son capaces de degradar los enlaces esteres del PET. Se caracteriza de nuevo por su termo-estabilidad en la reacción de hidrolisis con el PET y el ester. Se producen diversos productos solubles, principalmente ácido mono(2hidroxietil) tereftálico (MHET), junto con cantidades menores de ácido bis(2-hidroxietil) tereftálico (BHET) y TPA. Esta enzima presenta inconvenientes, ya que los productos intermedios MHET y BHET pueden ocupar el lugar del PET en el sitio de unión al sustrato y, en consecuencia, actuar como inhibidores competitivos de la TfCut2. El proceso enzimático y de inhibición sucede acorde con la fig. 3. (Pérez Parrilla, J).

TfCa derivada de las enzimas anteriores, es capaz de eliminar los intermediarios procedentes de la hidrólisis del PET. La posible combinación de la TfCut2 + TfCa puede potenciar el mecanismo de degradación enzimático (Pérez Parrilla, J).

- Humicola insolens y Candida antártica.

Estas enzimas de la familia de las lipasas y cutinasas presentan actividad hidrolítica sobre el PET. Como enzimas a destacar están la cutinasa HiC, producida por el hongo termófilo *Humincola insolens* y la lipasa B de levadura *Candida antártica* (CALB). Existen varios estudios en los que se describe que la actividad hidrolítica de la HiC es bastante superior a la de otras cutinasas y lipasas, llegando a provocar en láminas de PET de baja cristalinidad (7%), una pérdida de peso del 97% después de 96 horas de incubación a 70°C. Esto implica que la hidrólisis del PET amorfo se produce a temperaturas muy cercanas a su temperatura de transición vítrea (T_g , 75°C). Por otro lado la cutinasa HiC presenta limitaciones, ya que tiene una baja actividad a temperatura ambiente y es poco efectiva sobre polímeros PET de alta cristalinidad. Al igual que las enzimas detalladas en el punto anterior, presenta los problemas de los intermediarios liberados por hidrólisis MHET y BHET. Para resolver este problema también se ha planteado la utilización de sistemas que combinan, en este caso, la cutinasa HiC con una segunda enzima (CALB) que cataliza rápidamente la conversión de MHET en TPA, impidiendo de esta forma que el intermediario actúe como un inhibidor competitivo de la cutinasa (Pérez Parrilla, J).

- *Saccharomonospora viridis* AHK190, enzimas esterasas

Las enzimas esterasas son utilizadas para romper los enlaces ésteres de los monómeros de PET, se las pueden encontrar en la mayoría de los organismos vivos. (Manzano Rivera, R. A)

Con esta enzima se observó que la actividad de hidrolización de PET aumentaba en presencia de iones de Ca^{+} . A pesar de los estudios y avances que se han realizado, se ha considerado que presenta las mismas limitaciones de las lipasas y cutinasas (Manzano Rivera, R. A)

- IsPETasa (PETasa)

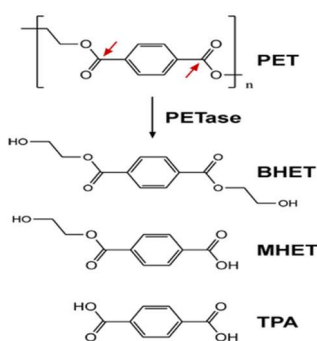


Fig. 4 Mecanismo enzima PETase. (Manzano Rivera, R. A)

Aislada de la bacteria *I. sakaiensis* 201-F6, la cual utiliza el PET como fuente de energía y carbono, fue encontrada en una fábrica de reciclaje de botellas de plástico en Japón. Consta de una excelente actividad hidrolítica para hidrolizar PET a BHET, de MHET en TPA. Esta enzima degrada a 30 °C con pH 7, tiene un rango que va de 5.5 a 120 veces de eficiencia a comparación con las otras enzimas. En la fig. 4.

Enzima MHETasa.

Encargada de degradar el MEHT del PET, intermedio formado en la hidrólisis del PET. Es capaz de reducirlo a TPA y EG a temperatura ambiente (Manzano Rivera, R. A).

En la fig. 5 se observa el mecanismo para romper las cadenas moleculares del PET y llegar a los intermedios. Utilizada para potenciar la rotura de cadenas intermedias en combinación con la PETase.

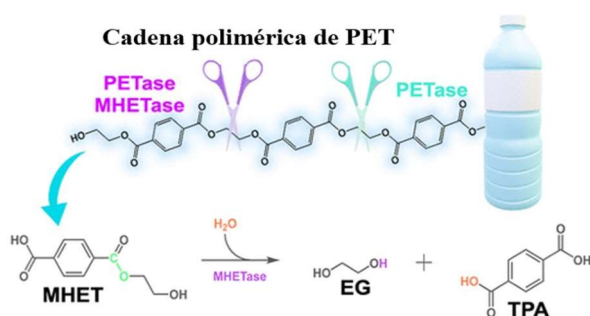


Fig. 5 Mecanismo enzimático METasa y PETasa. (Manzano Rivera, R. A)

3.5.2. Enzimas comunes en medio sustrato terrestre.

La importancia fundamental de la actividad de las enzimas del suelo radica en que el funcionamiento de los ecosistemas no se puede entender correctamente sin la participación de los procesos enzimáticos. Las enzimas determinan la pauta de gran parte de las transformaciones químicas que se producen en el suelo. Muchos investigadores han revisado el interés de las enzimas en el suelo. (Albiach, R., Bonmatí, M., Canet, R., García, C., García, A., Gil, F., ... & Trasar, C)

Con las enzimas del suelo se puede establecer categorías según su función: hidrolasas, oxidoreductasas, liasas y transferasas. Las enzimas del suelo más estudiadas son las oxidoreductasas (en particular, deshidrogenasas, catalasas y peroxidasas) y las hidrolasas (sobre todo fosfatasa, proteasas y ureasa); menos estudios se han llevado a cabo sobre otras enzimas del tipo transferasas o liasas. Una parte de las enzimas del suelo son sin duda extracelulares, liberadas durante el metabolismo y muerte celular, aunque, por lo regular, su vida media como enzimas libres es muy corta; otras son intracelulares, formando parte de la biomasa microbiana. Por último, existen las enzimas inmovilizadas que son las que pueden mantener un nivel constante y estable de actividad enzimática en el suelo, independiente de la proliferación microbiana y de las formas usuales de regulación de la síntesis y secreción de enzimas. (Albiach, R., Bonmatí, M., Canet, R., García, C., García, A., Gil, F., ... & Trasar, C)

3.6. Tipos de medios de biodegradación existentes normalizados.

Los tipos de métodos existentes y normalizados se diferencian en el medio donde se descompone el material y la manera de medición de la biodegradabilidad. Existen métodos que se caracterizan por medir la biodegradación por la demanda de oxígeno que se genera en el medio cerrado, por otro lado, hay métodos que detectan el CO₂ generado en cada momento en el medio mediante se recircula aire y finalmente métodos que miden la variación de masa producida en el medio.

3.6.1. Medio suelo

Métodos de biodegradación donde el proceso se produce con el material en contacto con un sustrato terrestre normalizado, donde se asegura la correcta actividad de los microorganismos.

En este tipo de métodos de degradación, el proceso se produce en contacto con un sustrato terrestre normalizado, donde se crean las condiciones de humedad y actividad microbacteriana adecuadas, que simulan una degradación normalizada cuando los materiales finalicen su ciclo vertido en el suelo.

Normas como la ISO 17556:2019 (Determinación de la biodegradabilidad aeróbica última de los materiales plásticos en el suelo mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro o la cantidad de dióxido de carbono generada) (*Asociación Española de Normalización (UNE)*) o su análogo americano, ASTM D5988-18 ("Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in Soil") (*ASTM International*). Estas normas son las más enfocadas para poder analizar materiales como las fibras textiles, ya que la composición del poliéster es plástica. Adicionalmente, en el objeto y campo de aplicación de la norma se cita que el método aplica a polímeros naturales y/o sintéticos, copolímeros o mezcla de estos, materiales plásticos que contienen aditivos tales como plastificantes o colorantes y polímeros solubles en agua (*Asociación Española de Normalización (UNE)*).

Otras normas como la ISO 11266:1994, esta norma proporciona directrices para evaluar el impacto de sustancias contaminantes en los organismos del suelo, ayudando a entender mejor los efectos potenciales en la salud del suelo y en la biodiversidad. Pero en cambio, esta norma no proporciona método para una medición adecuada de la cantidad de CO₂ generado o O₂ consumido.

La norma OECD 304 A "Inherent Biodegradability in Soil", creadas por la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (*Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD)*), también proporciona un método estandarizado para poder medir la calidad del suelo y la biodegradabilidad ocurrida en él. Aunque este tipo de normas están enfocadas para productos químicos, debido a esto la cantidad adicionada de producto y actividad bacteriana es la adecuada para atacar este tipo de productos. También los tiempos de ensayo son mucho más reducidos.

3.6.2. Medio compost

Los procesos de compostaje natural ocurren en sistema aeróbico y anaeróbico. En estos procesos tanto las bacterias como los hongos convierten la materia en elementos menos complejos como humus, agua, dióxido de carbono, calor o metano en el caso de circunstancias anaeróbicas. (*Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., & de Oliveira, T. V.*)

Con la norma ISO 14855-1 (Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis de dióxido de carbono generado. Parte 1: Método general) (*Asociación Española de Normalización (UNE)*) y ISO 14855-2 (Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en condiciones de compostaje controladas. Método según el análisis de dióxido de carbono generado. Parte 2: Medición gravimétrica del dióxido de carbono liberado en un ensayo de laboratorio) (*International Organization for Standardization (ISO)*). La diferencia entre ambos métodos reside en la metodología de detección de la

biodegradabilidad utilizada. Su análogo americano corresponde a la norma ASTM D5338-15 ("Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials Under Controlled Composting Conditions, Incorporating Thermophilic Temperatures") (*ASTM International*)

3.6.3. Medio acuoso

Estos métodos se caracterizan por producirse la biodegradabilidad en un medio controlado acuoso. Medios donde se ha adicionado las correspondientes sales y actividad de microorganismos para asegurar su biodegradabilidad normalizada.

Las normas como la EN ISO 14851 (Determinación de la biodegradabilidad aerobia final de materiales plásticos en medio acuoso. Método para la determinación de la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado) (*Pires, J. R. A., Souza, V. G. L., Fuciños, P., Pastrana, L., & Fernando, A.*) o EN ISO 14852 (Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en medio acuoso. Método según el análisis de dióxido de carbono liberado) (*International Organization for Standardization (ISO)*).

Otros medios acuosos donde poder analizar la biodegradabilidad es en medio marino. En este medio se somete el material a contacto con sedimentos marinos o agua marina directamente cogida de una zona y profundidad determinada. Normas como EN ISO 19679 (Determinación de la biodegradabilidad aeróbica de los materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar/sedimentos. Método por el análisis del dióxido de carbono liberado) o ISO 18830 (Determinación de la biodegradación aeróbica de materiales plásticos no flotantes en una interfaz agua de mar/sedimento arenoso. Método mediante la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado) (*International Organization for Standardization (ISO)*). Existiendo también sus análogos americanos como ASTM D6691-17 ("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*).

3.7. Normas de requisitos y criterios de biodegradación y compostabilidad.

Además de las normas y métodos que determinan los criterios de ensayo para poder ensayar de manera adecuada y normalizada un material, existen normas que citan criterios de control para poder definir que es adecuado y poder considerar como biodegradable o compostable un material.

Normas como la EN 13432:2001 (Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. Programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje) (*Asociación Española de Normalización (UNE)*). Creada por el comité del envase y embalaje europeo, en esta norma de requisitos, se definen los criterios de biodegradabilidad, desintegración y ecotoxicidad para aquellos envases plásticos valorizables en el proceso de compostaje.

En la norma, se establece un plan de ensayo para poder garantizar un producto como biodegradable y compostable. Las bases del plan buscan garantizar los siguientes puntos.

- Biodegradabilidad aeróbica final:

Los métodos de biodegradación citados para ensayos generalmente son en medio compost (como la norma ISO 14855-1 o ISO 14855-2, citados con anterioridad), aunque también permite el uso de normas en medio acuoso (ISO 14851).

Los métodos se basan en añadir al material a un compost sólido normalizado, o medio acuoso con alta cantidad bacteriana, donde se monitoriza en el tiempo el CO₂ generado o el oxígeno consumido. Al comparar estos parámetros con el compost sin el material a ensayar, se obtiene una diferencia de CO₂ u oxígeno debido a la degradación del material ensayado.

Se establece en el documento, que para que un producto pueda ser valorizable como compostable, al menos el 90% de su carbono orgánico debe haberse convertido en CO₂ después de 180 días de ensayo.

- Determinación de la desintegración.

En este punto se realiza un proceso de compostaje, a escala laboratorio, donde se evalúa la desfragmentación tras 3 meses de ensayo, donde se ha controlado la temperatura y la humedad. Se debe medir la desfragmentación del producto, pasando el residuo final por un tamiz de 2 mm de poro, siendo el requisito de que no se debe de recoger más de un 10% del peso inicial.

- Calidad del compost final.

En esta parte se analiza la ecotoxicidad del producto final. Sobre el residuo que se ha obtenido del proceso de compostaje, se realiza un proceso de sembrado de semillas de distintas especies vegetales, acorde con la norma OECD 208, donde se evalúa el crecimiento de los brotes y biomasa, comparando el crecimiento con la mezcla compost donde no se ha compostado el material y la mezcla de compost donde se ha producido el proceso de compostaje. También se analiza el pH, presencia de nitrógeno total, fósforo, magnesio y potasio.

Sobre el material a testar se realiza un ensayo de metales como Zn (zinc), Cu (cobre), Ni (níquel), Cd (cadmio), Pb (plomo) y Hg (mercurio) con el fin de comprobar que el material analizado no contiene sustancias nocivas.

Otra norma ISO que marca los criterios de reciclado orgánico (reciclado a base de descomposición por microorganismos para crear un subproducto). La ISO 17088:2021 ("Plastics — Organic recycling — Specifications for compostable plastics") (*International Organization for Standardization (ISO)*) en este caso creada por el comité del plástico internacional. Norma muy similar a la EN 13432, vista anteriormente, con los mismos requisitos de cumplimiento. Los criterios para considerar un material como compostable son similares a la EN 13432. En

esta norma se permite la opción de utilizar la ISO 17556, como método adicional, para poder medir la biodegradabilidad en suelo.

La norma ASTM D6400-21 ("Standard Specification for Labeling of Plastics Designed to be Aerobically Composted in Municipal or Industrial Facilities") (*ASTM International*), se aplica a los plásticos y productos a base de plástico diseñados para el compostaje aeróbico en instalaciones municipales o industriales y podría decirse que es equivalente a la norma EN 13432.

La norma EN 14995:2007 (Plásticos. Evaluación de la compostabilidad. Programa de ensayo y especificaciones) (*Asociación Española de Normalización (UNE)*). Creada por el comité de plásticos nacional, evalúa criterios de ensayo y requisitos para la compostabilidad o trazabilidad anaeróbica de materiales plásticos. Criterios y requisitos similares a la norma ISO 17088, siendo básicamente equivalentes.

El Reglamento (UE) 2023/2055 de la Comisión de 25 de septiembre de 2023 que modifica, por lo que respecta a las micropartículas de polímeros sintéticos, el anexo XVII del Reglamento (CE) n.º 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y mezclas químicas (REACH) (*Reglamento (UE) 2023/2055*), en la entrada 78, se indican criterios de ensayo para los microplásticos generados, para poder evaluar la biodegradabilidad de los polímeros orgánicos. Se citan normas de ensayo para estos polímeros en medio acuoso, como los métodos OECD 301 B, C, D, ISO 14852 o ISO 14851 y otros métodos para medir la biodegradabilidad en el suelo como la norma ISO 17556. Indicando requisitos para las normas en medio acuoso de más del 90% de degradación del material en 6 meses de ensayo o en medio suelo de más del 90% de degradación en 24 meses de ensayo.

3.8. Técnicas de medición de la biodegradabilidad.

3.8.1. Métodos por demanda de oxígeno. (barométricos)

La cantidad de oxígeno que necesitan los microorganismos para oxidar residuos orgánicos de modo aerobio se denomina Demanda Bioquímica de Oxígeno. Se usa como medida de la cantidad de oxígeno requerido para la oxidación de la materia orgánica biodegradable (*Lecca, E. R., & Lizama, E. C. R.*). Esta técnica se utiliza para la medición de muestras de agua.

Métodos de análisis como el OECD 301 método F (*Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD)*) utilizan respirómetros que se colocan sobre la cabeza del reactor cerrado. Estos respirómetros monitorizan la bajada de presión producida dentro del reactor. Si dentro del reactor se coloca un hidróxido (como NaOH, Ba(OH)₂ o KOH), este absorbe el CO₂ que se genera en el reactor. Poco a poco, se produce una depresión debida al oxígeno consumido por las bacterias. Esta depresión es indicada con el respirómetro. Teniendo en cuenta que la bajada de presión es producida por los miligramos de oxígeno consumidos, se obtiene la diferencia respecto a la presión inicial, siendo posible calcular los mg de oxígenos consumidos por la ley de los gases ideales.

Otro tipo de métodos descritos en la norma ISO 17556 anexo A (*International Organization for Standardization (ISO)*), descrita en los puntos anteriores, indican métodos de análisis volumétricos. Capaces de detectar el oxígeno que se consume en el reactor inyectando de nuevo ese oxígeno. Siempre se debe utilizar un hidróxido para eliminar el CO₂ producido y restablecer el equilibrio con el oxígeno introducido.

3.8.2. Métodos de detección directa del CO₂

Normas de análisis ya mencionadas en los puntos anteriores, como la ISO 17556 anexo B o C, proporcionan métodos de análisis directos del CO₂, utilizando un

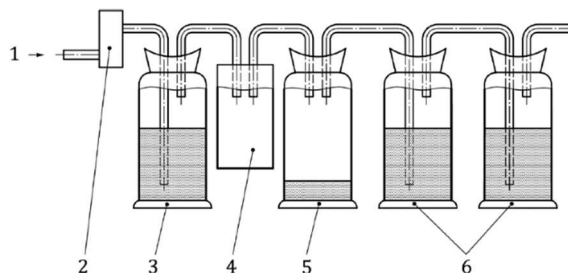


Fig. 6 Sistema de medición CO₂. 1) Entrada de aire, 2) Medidor del caudal de aire, 3) absorbedor de CO₂, 4) humidificador, 5) Matraz de ensayo, 6) Botellas de absorción del CO₂

absorbedor de CO₂, donde posteriormente el absorbedor es valorado de mediante una volumetría con un ácido, para poder obtener, por estequiometría, la cantidad de CO₂ absorbido (fig. 6). El anexo B de la norma es capaz de hacerlo mediante un flujo continuo de aire, y el anexo C utiliza un sistema cerrado, el cual debe ir abriéndose de manera sistemática.

3.9. Técnicas de análisis de propiedades fibras textiles.

Se realiza un barrido experimental de todas las técnicas de análisis específicas para poder valorar las distintas propiedades de los materiales de poliéster utilizados y poder identificar cuáles son asumibles y aplicables al actual estudio.

3.9.1. Valoración Karl Fischer.

Método analítico que evalúa el contenido en agua de los materiales. Dicho método proporciona resultados en cuestión de minutos. El fin de la técnica analítica es determinar trazas de agua en compuestos orgánicos. Medios que generalmente son anhidros.

La titulación de Karl Fischer está basada en la siguiente reacción de oxidación-reducción entre el I₂, y el SO₂, en presencia de agua. Produciéndose una reacción como la fig. 7 (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.).

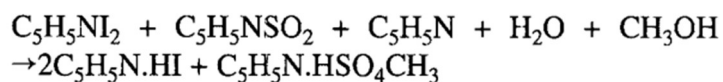


Fig. 7 Reacción detección de agua Karl Fischer (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.)

En dicha reacción se utiliza metanol como disolvente y piridina (C₂H₂N) como estabilizante.

Esta técnica se ha utilizado en investigaciones con el fin de comparar el poliéster PET virgen del reciclado. Buscando analizar el contenido de agua después de secado, en las moléculas poliméricas aplicando un gradiente de temperatura. Detectando que las escamas de PET reciclado tal como se reciben tienen casi

un diez por ciento más de agua que el granulado de poliéster PET virgen. (*Senthil Kumar, P., & Suganya, S*)

3.9.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La técnica del DSC se usa para medir los cambios de entalpía debidos a modificaciones en las propiedades químicas y físicas de un material, en función del tiempo o la temperatura. Este método le permite identificar y caracterizar materiales. La calorimetría diferencial de barrido es rápida, muy sensible y fácil de usar. Método elegido en muchas investigaciones para determinar cantidades térmicas, estudiar procesos térmicos, y caracterizar o simplemente comparar materiales.

La diferencia básica entre la calorimetría de barrido diferencial y el análisis térmico diferencial estriba en que el primero es un método calorimétrico en el cual se miden diferencias de energía (*Botí Blasco, M. D. L. R*).

Investigaciones, como *Botí Blasco, M. D. L. R* concluyen con el estudio de los parámetros térmicos del poliéster que, tras aplicar radiaciones Beta, se produce un aumento de la cristalinidad. Indicando que el polímero ha sufrido una despolimerización ya que cuanto más cortas son las cadenas poliméricas, mayor tendencia a la formación de estructuras cristalinas (*Botí Blasco, M. D. L. R*).

En otras investigaciones se han utilizado calorimetría diferencial de barrido (DSC) para medir la cinética de curado isoterma de resinas de poliéster insaturado. En la investigación de *De La Caba, K., Guerrero, P., Mondragon, I., & Kenny, J. M* la cinética de las reacciones detalla las conversiones de enlaces C=C de estireno y poliéster. La técnica ha sido utilizada para analizar el efecto de la temperatura en la cinética de curado de una resina de poliéster insaturado. (*De La Caba, K., Guerrero, P., Mondragon, I., & Kenny, J. M*).

Investigaciones como la referencia *Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J* mediante la calorimetría diferencial de barrido han cuantificado la contribución de la cristalinidad de los cristalinicos formados durante el proceso de termofijado de la fibra de poliéster a la cristalinidad total de la fibra (*Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J*).

3.9.3. Microscopia electrónica de barrido.

Técnica utilizada para evaluar la superficie de la fibra, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Investigaciones como *Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.* utilizaron esta técnica con el fin de comparar la base circular de las fibras de poliéster virgen con las de poliéster reciclado. Indicando que, en los casos de poliéster con fibras redondas, la técnica proporciona menos información sobre como la fibra se afecta, en fibras en forma de Y T o incluso fibras huecas se puede

observar diferencias más detalladas con esta técnica. (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.)

Otros investigadores, como (Rosa Galán, À. D. L), han utilizado la técnica para evaluar sobre superficies de polímeros biodegradables, posibles defectos en la aplicación de aditivos bactericidas a las fibras como bacteriófagos (Rosa Galán, À. D. L)

3.9.4. Termogravimetría (TGA)

El análisis térmico gravimétrico (TGA) se centra en las mediciones de peso con respecto a la temperatura.

Se pueden medir las fibras de poliéster con respecto a la contracción, flexión o expansión, el contenido de humedad, el rango de temperatura que es proporcional a la estabilidad térmica y la resistencia de la fibra. (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.)

Con el análisis de TGA, utilizando el rango de temperatura adecuado, la pérdida de masa debido al contenido de productos volátiles, cenizas y los compuestos inorgánicos contenidos en el material. La técnica fue utilizada en investigaciones por Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Dubois, P., Kubies, D., Calberg, C., & Jérôme, R), con el fin de analizar de un material biodegradable laminado con nanocomposites de silicato en poly(caprolactona), utilizando la técnica para contabilizar el contenido en volátiles y cenizas contenido en el material resultante (Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Dubois, P., Kubies, D., Calberg, C., & Jérôme, R).

3.9.5. Espectroscopia Raman

Los textiles adulterados se pueden examinar utilizando modos de sistema vibratorios, rotacionales y de baja frecuencia mediante espectroscopía Raman. Esta identificación a nivel molecular emplea luz dispersa, normalmente monocromática en la región infrarroja y, a menudo, se encuentra en la región ultravioleta. El cambio se produce durante vibraciones moleculares o interacciones que expresan energía para proporcionar información sobre la muestra analizada (Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.). Se obtiene como resultado la huella digital de la estructura molecular identificada. La identificación molecular incluye densidad y cristalinidad con grupos funcionales a menudo menos polares.

Esta tecnología se ha aplicado a las fibras textiles para poder evaluar acabados superficiales sobre los tejidos. La investigación de (Rosales-Candelas, I), utiliza esta técnica para evaluar acabados sobre la superficie de las fibras acrílicas (Rosales-Candelas, I).

Otras investigaciones como la de Ortega Ruiz, P, utilizaron la tecnología Raman para la detección de microplásticos generados, obteniendo resultados muy satisfactorios para la detección de microplásticos cuando su concentración es baja, media y alta. Sin embargo, para concentraciones muy bajas su capacidad de detección se ve limitada debido a la fluorescencia y el ruido que hace que sea muy difícil la identificación de los picos (Ortega Ruiz, P).

3.9.6. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Las técnicas espectrofotométricas permiten obtener información de una muestra mediante mediciones de las interacciones de la radiación con la propia muestra. La radiación aplicada puede ser en forma de calor, de electricidad, de luz, de partículas o sometiénola a alguna reacción química. La espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (FTIR) es una de las técnicas fundamentales en el análisis cualitativo, permitiendo identificar o descartar la presencia de grupos funcionales, la naturaleza de los compuestos y la estructura de las moléculas mediante absorción IR.

Generalmente es utilizada para detectar si se han adicionado o han reaccionado bien los aditivos añadidos a un material o fibra. En el estudio realizado por Gutiérrez Bouzán, M. C., & Rodríguez Urioz, R., utilizaron esta técnica para poder identificar si en tejidos defectuosos, generalmente por rotura de costuras, se encontraban restos de siliconas sobre las fibras o hilos utilizados (*Gutiérrez Bouzán, M. C., & Rodríguez Urioz, R.*).

3.9.7. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Las técnicas cromatografías están basadas en la separación de los componentes de una mezcla, aprovechando la distribución de dichos componentes entre dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria. Generalmente, mediante el empleo de una columna que contiene la fase estacionaria, los compuestos a separar son arrastrados por la fase móvil y son analizados a su paso por el detector. Si la fase móvil es un gas, da lugar a la cromatografía de gases, mientras que, si es un líquido, se denomina cromatografía líquida. (*Gutiérrez Bouzán, M. C., Burdó Expósito, A., & Cegarra Sánchez, J.*)

La cromatografía GPC es un tipo de cromatografía en la cual la base estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida. Su principal aplicación es la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de estudiar el peso molecular y distribución de los polímeros.

Gutiérrez Bouzán, M. C., Burdó Expósito, A., & Cegarra Sánchez, J. utilizaron la cromatografía GPC en siliconas para conocer la distribución de pesos moleculares de los polímeros y en especial, de los aminosiloxanos, permitiendo calcular la polidispersidad las muestras estudiadas y su peso molecular relativo en número (MN) y en peso (MW) (*Gutiérrez Bouzán, M. C., Burdó Expósito, A., & Cegarra Sánchez, J.*)

Con esta técnica sería posible estudiar la distribución molecular de las estructuras poliméricas del poliéster, detectando cambios estructurales después de determinados procesos y peso molecular en la estructura.

3.9.8. Difractometría de rayos X (XRF)

Esta técnica ofrece información estructural de las moléculas internas de los materiales analizados. Emiten rayos X sobre las muestras y gracias a sus rápidos detectores, recogen simultáneamente todo el espectro de datos de difracción molecular.

Es una técnica no destructiva que proporciona conocimientos sobre la cristalinidad de una fibra, la estructura interna de una fibra, la forma de las muestras dispersas, la composición química y la distribución de la fibra analizada.

La cristalinidad de las fibras ocupa de una amplia gama de cristalinos, semicristalinos y amorfos según el espectro obtenido dentro del ángulo 2θ . La determinación de la configuración molecular α y β de la fibra se realiza mediante dispersión de rayos X según el principio de la teoría dinámica de la difracción. En el estudio de *Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G. (2013)*, se utilizó para comprobar las distintas estructuras internas de cristalinidad y capacidad amorfa de fibras de poliéster reciclado (*Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G.*)

3.9.9. Resistencia a la tracción y alargamiento.

Esta técnica proporciona la cantidad de energía mecánica que es capaz de absorber una fibra, antes de romperse. Con ella se pueden detectar las propiedades mecánicas de la fibra, tales como su resistencia máxima y alargamiento máximo del material.

En el estudio realizado por *Byung-Wan, J. O., Park, S. K., & Cheol-Hwan, K. I. M. (2006)* se estudian las propiedades mecánicas de los poliésteres reciclados y se estudia su impacto en los hormigones poliméricos. Debido a las efectivas propiedades mecánicas de los poliésteres reciclados, se utiliza en los sectores de la construcción para mejorar la resistencia de los hormigones.

Relacionando los valores de resistencia máxima de un hilo con la masa lineal del hilo, o título del hilo, se obtiene la tenacidad de la fibra. Dicha tenacidad se obtiene en N/denier o N/tex. Es la medida de la resistencia potencial por gramaje de hilo o fibra. Técnica potencialmente interesante para poder analizar la pérdida de resistencia estructural de las cadenas poliméricas internas de la fibra.

3.9.10. Análisis del carbono orgánico total (TOC)

Se trata de una medición instrumental que se lleva a cabo con un analizador de TOC. Este instrumento realiza una oxidación térmica de la muestra de agua a 850°C y posteriormente determina el contenido de carbono mediante un analizador de IR (*López Grima, V., & Crespi Rosell, M.*).

Estudios como *López Grima, V., & Crespi Rosell, M.* utilizan esta técnica para evaluar los efluentes del sector textil, pudiendo detectar los colorantes, restos de fibras y microplásticos.

Generalmente esta técnica ha sido usada para medios acuosos, pero poder cuantificar la evaluación del contenido en carbono sobre materiales sólidos, puede ser de interés en materiales poliméricos.

4. EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se ha utilizado un medio de ensayo con sustrato terrestre y se ha realizado la medición de la biodegradación mediante el análisis del dióxido de carbono generado. El método de ensayo utilizado para la

realización del estudio se basa en la norma UNE-EN ISO 17556:2020. El método de medición del CO₂ generado se realiza mediante el método volumétrico utilizando una disolución de hidróxido de bario (Ba(OH)₂), anexo C2 de la norma ISO 17556:2020.

El uso de este método como el apropiado para el estudio, es debido a que se busca analizar el poliéster en su ciclo de vida final, cuando es vertido sin control en el suelo.

Con las normas de requisitos de compostabilidad y reglamento de microplásticos estudiados en el estado del arte, se decide un tiempo aproximado de 180 días para evaluar el ensayo objeto de estudio. Si el tiempo de ensayo según el reglamento (UE) 2023/2055 es de 180 a 360 días, estimar el cumplimiento mínimo de dicho reglamento europeo para microplásticos, define una hoja de ruta apropiada para la biodegradabilidad de un textil.

Acorde con el análisis del estado del arte, las técnicas de análisis utilizadas para este estudio fueron la medición de TOC, resistencia a la tracción y DSC. Buscando una variedad de técnicas que centren el estudio en la variación del carbono en la estructura, cristalinidad de las cadenas moleculares y pérdida de propiedades físicas del material.

4.1. Materiales

Se detallan a continuación los materiales para la preparación y realización del ensayo.

4.1.1. Materiales para la preparación del suelo

El suelo normalizado utilizado como sustrato en el proceso de biodegradabilidad consta de una mezcla de arena de cuarzo industrial con un tamaño de partícula entre 0.2-0.05 mm, arcilla de caolita con al menos un 30% de caolita, referencia Caolín RE 1 Polvo marca “Bioky”, suelo natural recolectado de la capa superficial de un bosque de la zona del interior de Alicante y finalmente compost extraído del tanque de aireación de la depuradora EDAR encargada de la zona de Cocentaina y Alcoy, provincia de Alicante.

Para controlar el tamaño del suelo natural y el compost extraído de la depuradora, se utilizó un tamiz circular de apertura de malla de 5 mm de poro.

Para pesar la cantidad necesaria de cada componente, se utilizó una balanza analítica con precisión de 0.01 gramo marca “Metler Toledo”.



Fig. 8 higrómetro de suelo marca “TEKCOPLUS”

Se utilizaron sales para normalizar el suelo preparado como dihidrogenofosfato de potasio (CAS 7778-77-0), sulfato de magnesio (CAS 7487-88-9), nitrato de sodio (CAS 7631-99-4), urea (CAS 57-13-6) y cloruro de amonio (CAS 12125-02-9).

El recipiente utilizado para realizar la mezcla del suelo normalizado, fue un contenedor de polipropileno de 10 litros de volumen. Lo suficientemente grande para realizar la mezcla y homogenizarla perfectamente.

Se utilizó un agitador neumático con 0.5 KW de potencia, para homogenizar perfectamente la mezcla de tierra realizada.

Se controla la humedad de la tierra preparada mediante un higrómetro de varilla larga marca “TEKCOPLUS” de varilla de 0.5 m de longitud, fig. 8. El

objetivo del higrómetro es utilizarlo de referencia en la humedad final del suelo preparado.

4.1.2. Materiales para obtener peso seco.

Con el objetivo de eliminar el contenido en humedad de los componentes utilizados para obtener la cantidad de materia seca contenida en el producto, se utiliza una balanza analítica con una exactitud de 0.001 mg marca “metler toledo”, una estufa con recirculación de aire marca “binder”, capaz de superar los 150°C y crisoles de 100 mL de volumen para contener las diferentes muestras.

4.1.3. Materiales y equipos para la biodegradabilidad final

Los reactores utilizados para contener la mezcla de ensayo fueron botes herméticos de 2,5 L de volumen. Los botes elegidos como reactor contenían un sistema de cierre hermético para producir el sistema cerrado dentro del reactor.

Se utilizaron vasos de precipitados de 250 mL de volumen, con el objetivo de contener la disolución trampa dentro del reactor, siendo necesario uno por reactor.

Para poder absorber el CO₂ generado en el proceso de biodegradación, se utilizó una disolución de Ba(OH)₂ al 0.025M preparada con agua desionizada. La sal de Ba(OH)₂ utilizada para la medición es Ba(OH)₂·8H₂O de la marca “Scharlau” CAS: 12230-71-6.

Con el fin de realizar la volumetría del Ba(OH)_2 consumido en el ensayo, se utilizó una micropipeta de 10 mL de volumen, un agitador magnético, un imán de agitación y una bureta de 50 mL de volumen para realizar la adición del ácido sobre la alícuota de la disolución trampa. Se utilizó, como indicador para la volumetría, fenolftaleína.

Celulosa microcristalina de la marca Sigma Aldrich polvo de 20 μm con CAS 9004-34-6, fue utilizada como material de referencia en los reactores de control.

Los hilos, objeto de estudio, fueron hilos de poliéster blanqueado 150 deniers (DEN), aunque ambos hilos fueron de poliéster, uno de ellos estaba compuesto por poliéster virgen (PES) y el otro por poliéster reciclado (rPES).

Se utilizó una cámara o incubador marca “Lovibond” con la capacidad de 1m².

4.1.4. Materiales y equipos para la caracterización previa y posterior

Se utilizó un equipo analizador del carbono orgánico total, para obtener el carbono orgánico total (COT) del material de ensayo. El equipo que se utilizó es el modelo “Vario TOC cube de Elementar”, consta de tecnología de combustión del compuesto con analizador NDIR.

El analizador de Carbono Orgánico Total (TOC) que se utilizó, utiliza tecnología avanzada para proporcionar análisis precisos de muestras tanto líquidas como sólidas. Este instrumento emplea una combustión a alta temperatura, que puede alcanzar hasta 1200°C, junto con la detección de CO_2 mediante un detector infrarrojo (IR). Esta técnica permite la determinación precisa de TOC, Carbono Inorgánico Total (TIC), y Carbono Residual Oxidable (ROC) en diversas matrices de muestras (*Elementar*).

Con el fin de medir la composición y cristalinidad de los materiales de ensayo de PES y rPES, se utilizó un equipo de DSC (calorimetría diferencial de barrido), equipo de la marca “mettler Toledo”. La técnica se basa en la medida de la diferencia de flujos de calor entre la muestra objeto de estudio y una muestra de referencia, sometidas a ensayo en el mismo instante. Son sometidas a un programa controlado de temperatura, donde se debe encontrar el punto de fusión y degradación de la muestra objeto de estudio (*Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J.*).

Se utilizó un dinamómetro vertical marca “Instron” con una célula de carga de 100N para realizar el ensayo de resistencia a la tracción de fibras norma EN ISO 2062:2010. La pretensión utilizada fue de 0.5cN/Tex.

4.2. Métodos

En este punto se detallan los métodos de medición y análisis utilizados para la preparación de la biodegradabilidad, medición y caracterización posterior y previa del material objeto de análisis.

4.2.1. Preparación del suelo normalizado

Se preparó un suelo normalizado, evitando en la mayor parte posible la influencia de agentes externos, como la cantidad de materia orgánica inicial en el suelo, que puedan afectar al valor de biodegradabilidad buscado.

Antes de añadir los pesos adecuados para la composición del suelo normalizado, se debe de tener en cuenta, que el peso añadido es sobre materia seca de producto. Para ello se calcula el contenido de humedad, en porcentaje, de cada ingrediente. Se pesó al menos dos gramos de cada uno de los ingredientes sobre un recipiente, que previamente habían sido secado en una estufa a 105°C durante al menos 8 horas y atemperado en un desecador hasta temperatura constante. El peso del recipiente se anotó previamente. Seguidamente los recipientes con las muestras se introducen en una estufa a 105°C durante al menos 24 horas. Trascurrido el tiempo, se extrajeron las muestras de la estufa y se introdujeron en un desecador durante 30 minutos, hasta que la temperatura de las muestras fue constante. Finalmente se volvió a pesar los recipientes con las muestras, y se obtuvo por diferencia de pesada la masa seca del producto y el porcentaje de humedad que tiene el producto. El porcentaje de humedad se tuvo en cuenta para restar al peso final añadido.

La composición del suelo se compone por arena de cuarzo industrial (700 g/Kg), con un contenido de las partículas entre 0.05 mm y 0.2 mm, arcilla caolita (100 g/Kg), suelo natural (160 g/Kg). El suelo natural previamente fue cribado realizado un tamizado de las partículas, utilizando un tamiz de 5 mm de poro. Se eliminaron, de este modo, restos de paja o madera. Finalmente se añadió, a la composición del suelo normalizado, compost aireado de una planta de los lodos extraídos del tanque aeróbico de una estación depuradora de aguas residuales (EDAR) urbana (40 g/Kg). El compost ha ido previamente tamizado mediante un tamiz de 5 mm de poro.

Una vez se añadieron todas las composiciones, el suelo normalizado se homogenizó lo máximo posible, realizando una agitación vigorosa sobre el suelo.

A continuación, se cogió una muestra del suelo y se calculó de nuevo el contenido en humedad del suelo normalizado. Se calculó la humedad obtenida realizando la ecuación 1.

$$H(\%) = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} \times 100$$

Ecuación. 1 cálculo porcentaje de humedad.

Se añadió agua al suelo hasta que se obtuvo una humedad aproximada al 50% retenida. En el agua añadida para obtener la humedad adecuada, se diluyeron las siguientes sales en peso por kg de suelo preparado. 0.2 g/Kg de dihidrogenofosfato de potasio, 0.1 g/Kg de sulfato de magnesio, 0.4 g/Kg de nitrato de sodio, 0.2 g/Kg de urea y 0.4 g/Kg de cloruro de amonio. Estas sales se añadieron para aportar al suelo las condiciones adecuadas.

4.2.2. Preparación del material de ensayo

Se midió previamente el porcentaje de humedad. Los materiales objeto de estudio fueron el poliéster virgen, el poliéster reciclado y la celulosa microcristalina de referencia. El peso adicionado a cada reactor debe ser sobre masa seca, debido a esto, previo al ensayo se tenían dos opciones, o eliminar la humedad directamente de las muestras analizadas o calcular el contenido en

humedad en las muestras en las mismas condiciones que se ensayó. Para este estudio se optó calcular la humedad de las muestras.

En la obtención cálculo de la humedad media contenida en las muestras, primero se secaron a 105°C, durante al menos 8 horas los recipientes que se utilizaron para pesar la cantidad de muestra, después se atemperaron en un desecador los recipientes hasta que tuvieran una temperatura constante. Se anotaron los pesos de los recipientes. Se pesaron dos gramos de cada uno de los materiales de ensayo y se registraron los pesos. En una estufa se introdujeron las muestras a 105°C, durante al menos 24 horas. Finalizando este tiempo se atemperaron las muestras en un desecador hasta temperatura constante y se pesaron de nuevo las muestras anotando el peso final. Para el cálculo del porcentaje de humedad se utilizó de nuevo la ecuación 1 mostrada en el punto 4.2.1.

El material de ensayo debe ser añadido al reactor en pequeñas partículas, acorde con la norma de referencia, lo más triturado posible. Para el objeto de este estudio se quiere estudiar la pérdida de propiedades mecánicas de los fragmentos del hilo después del ensayo, debido a esto, para no meter longitudes de hilo muy grandes, los fragmentos aproximadamente tenían una medida de 25 mm. El peso de muestra que se añadió a cada reactor es de 2,5 g de peso seco, para ello se tuvo en cuenta el peso restando la humedad calculada previamente.

Antes de incorporar la muestra dentro del reactor, el material de ensayo de poliéster añadido en el reactor, debe estar humedecido durante al menos 30 segundos en agua destilada, con el fin que entre húmedo en la mezcla del reactor y favorecer la hidrólisis.

4.2.3. Preparación de los reactores de ensayo.

Fueron preparados un total de 8 reactores, denominados del 1 al 8. Cada muestra se midió por duplicado. El reactor 1 y 2 contenía únicamente suelo normalizado, en los reactores 3 y 4 se introdujo suelo normalizado más el material de referencia de celulosa cristalina, en los reactores 5 y 6 se introdujo suelo normalizado más el peso requerido de PES y en los reactores 7 y 8 se introdujo el material de ensayo con el rPES.

Se depositaron 200 g de suelo normalizado en el fondo de cada reactor, tal y como se muestra en la *fig. 9*. Seguidamente, se añadió el material de ensayo adecuado en los reactores 3, 4, 5, 6, 7 y 8. En el caso del material de ensayo de referencia, se añadió la cantidad de celulosa microcristalina sobre la superficie



Fig. 9 Pesado de la tierra normalizada

de la tierra y seguidamente se mezcló homogéneamente con la tierra hasta tener una superficie homogénea.

Para añadir el material de ensayo de PES y rPES, previamente se humedeció tal y como se indica en el punto anterior, se mezcló el material de ensayo con la tierra, intentando que todos los fragmentos de poliéster quedaran enterrados por el suelo normalizado como en la *fig. 9*.

Antes de cerrar los reactores se añadió en el interior un vaso de precipitado con 100 ml de la disolución trampa de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.025M con la ayuda de una probeta milimétrica.

El hidróxido de bario será el encargado de absorber el CO_2 generado en el proceso de biodegradación, por esta razón se le denomina la disolución trampa.

Para la preparación de esta disolución se utilizó, sal de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, pesando 8 gramos en un litro de agua destilada. Una vez se preparó la disolución, se comprobó su concentración, realizando una valoración volumétrica con HCl 0.05 mol/L, tal como se explica en el punto 4.2.4 y la *ecuación 7*. El resultado de la valoración debe ser la concentración de sal real que se ha preparado.

Una vez, todos los reactores contenían el vaso de precipitados con la disolución trampa en el centro del reactor, se cerró con la tapa hermética los reactores y se colocaron dentro del cámara incubador a 22°C y en oscuridad, tal y como se observa en la *fig. 10*. El tiempo de ensayo final fue de aproximadamente 180 días.



Fig. 10 Reactores de ensayo

Durante el tiempo de ensayo, se debe controlar la humedad del sustrato terrestre, la cantidad de CO_2 absorbido por la trama de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

4.2.4. Medición del CO₂ generado y control del ensayo.

Los botes de ensayo deben ser controlados, dependiendo de la actividad que tengan en su interior. Para ello, fue necesario conocer la cantidad de oxígeno que es capaz de almacenar el interior del reactor. Se utilizó la ley de los gases ideales $P \times V = n \times R \times T$, sabiendo que P es la presión atmosférica en atmosferas (1 atm), V es el volumen en litros (L) del espacio dentro del reactor (2,2L), n es el número de moles (mol) dentro del bote, R es la constante de gases ideales, en este caso es 0.082 L·atm/mol·K, y finalmente T es la temperatura en Kelvins (295 K).

Aunque el volumen de los reactores era de 2,5L, se tuvo en cuenta que el suelo normalizado y el agua adicionada ocupaba un volumen de 300 ml.

Se calculó la cantidad de moles de aire que contiene el reactor. (ecuación 2)

$$n = \frac{P \times V}{R \times T} = \frac{1 \times 2.2}{0.082 \times 295} = 0.091 \text{ moles de aire.}$$

Ecuación. 2 cálculo moles de aire interior del reactor.

Este volumen de aire es aproximado, ya que el reactor contiene el sustrato terrestre, el cual también ocupa el volumen, teniendo cuenta que el aire este compuesto por un 20.94% de oxígeno, los moles de oxígeno son de 0.019 moles de oxígeno. Se utilizó la masa molecular del oxígeno gas (O₂) es de 32 g/mol y la fórmula de los moles, $m = n \times P_m$, siendo m la masa en gramos y P_m el peso molecular en gramos por mol. Se obtuvo que los gramos de oxígeno dentro del reactor son de 0.609 g o 609 mg de oxígeno. Este es el límite de oxígeno que hay dentro del reactor cerrado, por lo tanto, se tuvo en cuenta de airear el reactor, abriendo la tapa, antes de que este oxígeno se consuma y afecte al proceso de biodegradación.

El cálculo anterior nos indicó la cantidad de O₂ posible en el reactor. Se buscó una relación aproximada para conocer qué cantidad de CO₂, que es lo que se midió en el ensayo es capaz de consumir el oxígeno. Se utilizó la siguiente relación aproximada para poder conocerla relación de la cantidad de demanda de oxígeno (COD) con la cantidad de CO₂ emitido. (Ecuación 3)

$$COD = 3.00 \times TOC + 49.2$$

Ecuación. 3 relación oxígeno esperado con la cantidad de carbono total. (Donata Dubber & Nicholas F. Gray).

Aunque esta relación esta estudiada para las aguas residuales, se decide utilizar como relación aproximada en este ensayo. Por lo tanto, se tuvo en cuenta que el COD era 609 mg. Con lo que se calcularon 186,74 mg de COT esperado.

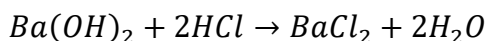
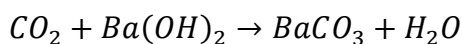
Como la masa molar del C es 12 y la del CO₂ es 44, teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es de 1 mol de carbono genera un mol de CO₂ y la ecuación del número de moles. Se obtiene la ecuación 4.

$$n = \frac{m}{Pm} \rightarrow \frac{m \text{ de } C}{Pm \text{ del } C} = \frac{m \text{ de } CO_2}{Pm \text{ del } CO_2} \rightarrow m \text{ de } CO_2 = \frac{0,18674}{12} \times 44 = 0.6847 \text{ g} \\ = 684.70 \text{ mg}$$

Ecuación. 4 cálculo del CO₂ aproximado esperado en el reactor.

Esto nos indica que para que el sistema funcione correctamente en el reactor, debemos de cambiar las trampas y oxigenar antes de que se consuman más de 684.70 mg de CO₂

Los vasos de precipitados, denominados trampas, contenían 100 mL de Ba(OH)₂. El CO₂ producido reacciona con el Ba(OH)₂ y precipitó como carbonato de bario (BaCO₃). Esto produjo que la reacción vaya disminuyendo su pH alcalino a la vez que se consume el Ba(OH)₂. La cantidad de CO₂ liberado se determinó valorando el Ba(OH)₂ restante con HCl. Produciéndose la reacción de la *ecuación 5*.



Ecuación. 5 Reacción estequiométrica Ba(OH)₂

Acorde con la reacción anterior, 0.025 M de Ba(OH)₂, son capaces de absorber 0.025 M de CO₂. Cuando el CO₂ se va absorbiendo, en la disolución va precipitando cloruro de bario y a la vez el pH de la disolución se va neutralizando. Se utiliza un indicador de fenolftaleína para poder controlar cuando la disolución se neutraliza y calcular el CO₂ generado.

Teniendo en cuenta que la disolución trampa puede atrapar 0.025 M de CO₂ y se introducen 100 ml en cada trampa, el número de moles por trampa es de 0.0025 moles, calculado gracias a la fórmula de la molaridad (ecuación 6). Si el peso molar del CO₂ es de 44. Cada trampa puede atrapar 110 mg de CO₂ del ambiente.

$$M = \frac{n}{V}$$

Ecuación. 6 fórmula molaridad, siendo n el número de moles y V el volumen de la disolución.

Este cálculo permitió comprender que la trampa pudiera consumirse completamente sin afectar al equilibrio de oxígeno del sistema. Por lo tanto, se pudo incluir hasta dos trampas de 100 mL cada una, permitiendo que una de ellas precipite antes y la otra pueda seguir funcionando.

Aun así, se intentó que el tiempo de medida fuera cada semana, antes de que precipitara la trampa.

Una vez se extrajo la disolución trampa del interior del reactor, se intercambió por una trampa con disolución nueva y se realizó la volumetría de la disolución extraída. Esto se realizó sin tiempos intermedios. Para ello se pipeteo de la disolución una alícuota de 10 mL, con el uso de una micropipeta, y se trasvasa a un nuevo vaso de precipitado que contendrá un imán de agitación. Se añadió

de nuevo a la disolución 2 gotas de fenolftaleína y se adiciona el HCl, para neutralizar la disolución, contenida en la bureta. El proceso de adición de HCl se realizó hasta que el color morado de la fenolftaleína viró a banco soluble. La disolución estuvo continuamente en 400 rpm de agitación. Se anotó finalmente el volumen de HCl utilizados para producir la neutralización.

Para obtener los mg de CO₂ absorbidos, una vez ya se realizó la volumetría de la alícuota de Ba(OH)₂ con HCl, se utilizó la ecuación 7.

$$m = \left(\frac{2C_B \times V_{B0}}{C_A} - V_A \times \frac{V_{Bt}}{V_{Bz}} \right) \times C_A \times 22$$

Ecuación. 7 fórmula obtención miligramos CO₂, (*International Organization for Standardization (ISO)*)

Siendo m la masa en miligramos de CO₂ retenido en las botellas absorbentes, C_A es la concentración exacta de la solución de HCl, en moles por litro, C_B es la concentración exacta de la solución de Ba(OH)₂ en moles por litro, V_{B0} es el volumen de la disolución de Ba(OH)₂ al comienzo del ensayo, V_{Bt}, en ml, es el volumen de Ba(OH)₂ en el tiempo de medición después de la valoración, V_{Bz}, en ml, es el volumen de las alícuotas de Ba(OH)₂ utilizadas en la valoración, V_A, en ml, es el volumen de la disolución de HCl utilizada en la valoración y el 22 de la fórmula corresponde a la mitad de la masa molecular del CO₂ [17] ya que 1 mol de CO₂ necesita 2 de HCl para reaccionar.

4.2.5. Medición del TOC

El análisis de medición de la cantidad de carbono orgánico total de las muestras se realizó para encontrar dos fines distintos. El primer fin fue obtener el carbono orgánico de las muestras inicial, necesario para obtener el porcentaje de biodegradabilidad tras el ensayo. El segundo fin de la realización del ensayo fue comparar la cantidad de carbono orgánico total de las muestras antes del ensayo, con el obtenido, en el tiempo final de ensayo, tras realizar la biodegradabilidad de las muestras.

Para la preparación de las muestras en el equipo utilizado, se pesaron en 10 y 15 mg de muestra, utilizando una balanza analítica de precisión, sobre un soporte especial de aluminio previamente tarado. Se tuvo especial cuidado de manejar el soporte con pinzas y guantes, para no contaminar con materia orgánica el soporte. Las muestras post-análisis se limpiaron varias veces con abundante agua, para eliminar todos los restos de suelo, posteriormente se secó en una estufa a 105°C durante 24 horas, con el fin de eliminar el agua contenida en las muestras tras el lavado y el ensayo.

Una vez la muestra estaba pesada en el soporte de aluminio, se envolvió la muestra formando una pequeña bola de aluminio, teniendo especial cuidado de que la muestra quede contenida en su interior. Seguidamente se coloca la muestra en el porta muestras del equipo de análisis.

La columna de combustión del equipo debe estar a 950°C, para producir la combustión adecuada de las muestras. También se debe configurar el flujo de aire sintético de entrada al equipo en 150 ml/min.

En la columna de combustión se producirá la calcinación de la muestra y el detector IR nos proporcionará la variación de luz infrarroja producida por la generación de CO₂ generado tras la calcinación. El área resultante nos proporcionó la concentración de CT.

4.2.6. Medición del DSC

La técnica de calorimetría diferencial de barrido se utilizó con el fin de estudiar la pérdida de cristalinidad del material, tras el ensayo de biodegradabilidad realizado.

Se analizó el DSC sobre los materiales de PES y rPES iniciales, y los luego los finales extraídos de cada reactor. Se tuvo especial cuidado de limpiar bien los hilos resultantes tras el ensayo de biodegradabilidad, para eliminar las máximas trazas de tierra y residuo, procedente de la tierra de análisis. Posteriormente, se secaron las muestras en estufa, a 105°C durante 24 horas, para asegurar la eliminación de agua.

Se pesó aproximadamente 10 mg de muestra para cada análisis, y se registró el peso para, posteriormente, introducirlo en el equipo de análisis. La muestra se pesó sobre la capsula soporte de aluminio, preparado para el equipo, y se cerró la capsula con otro soporte igual, en el cual se realizaron dos pequeños agujeros sobre la parte central. Las cápsulas se introdujeron en el equipo tanto con la muestra correspondiente como con una cápsula denominada blanco que corresponde a una cápsula vacía.

El programa de temperatura se fijó hasta 300°C, con un gradiente de 1 grado por segundo.

4.2.7. Medición de la tracción

La medición de las propiedades de resistencia de los hilos de ensayo, se realizó mediante la medición de la resistencia a la tracción basada en la norma ISO 2062:2010.

Se tomó una distancia entre mordazas de 20 mm, como los hilos iniciales introducidos en el reactor se cortaron con una longitud de aproximadamente 25 mm, todos tendrían como máximo esta longitud. De esta manera todos los hilos analizados quedaban totalmente sujetos por las mordazas.

Se realizaron 10 repeticiones, de distintos fragmentos de hilo del mismo reactor, de tracción por material de ensayo a ensayar, con el fin de poder tener un resultado óptimo de coeficiente de variación (CV). Se realizó este ensayo en los reactores 5, 6, 7 y 8, ya que estos son los que contenían fibras de PES y rPES.

Se utilizó el título de hilo, en unidades de tex, para poder calcular la tenacidad del hilo. Debido a que la tenacidad de hilo se expresa como cN/tex. Teniendo en cuenta que el título de los hilos facilitado por el fabricante es de 150 DEN, se utilizó la conversión de 1 DEN = 0.1111 tex. Con esto se obtuvo que los hilos tenían 16.665 tex.

5. RESULTADOS

Se muestra los resultados obtenidos tras el proceso experimental y la caracterización previa y posterior realizada.

5.1. Biodegradabilidad

Los miligramos de cada CO₂ absorbidos cada tiempo de medición (t) se utilizaron para calcular la biodegradabilidad final de los materiales en ese tiempo. Se tuvo en cuenta la siguiente fórmula (ecuación 8) que relaciona los miligramos obtenidos del reactor de sustrato con el material de ensayo y el reactor con sustrato sin el material de ensayo.

$$Dt(\%) = \frac{m_t - m_B}{ThCO_2} \times 100$$

Ecuación. 8 fórmula degradación (*International Organization for Standardization (ISO)*)

En la ecuación anterior, m_t son los miligramos de CO₂ generados por el reactor con muestra en el tiempo t, m_B son los miligramos de CO₂ generados por el reactor únicamente con sustrato en el mismo tiempo t que la muestra. ThCO₂ es la cantidad de CO₂ teórica esperada de la muestra de ensayo. Finalmente, el resultado buscado es Dt, es el porcentaje de degradación en el tiempo t teniendo en cuenta el CO₂ liberado por la muestra entre el esperado de la muestra (*International Organization for Standardization (ISO)*)

El cálculo del ThCO₂, según se detalla por la norma ISO 17556 se puede calcular según la siguiente fórmula (Ecuación 9).

$$ThCO_2 = \frac{44}{12} \times m \times wc$$

Ecuación. 9 fórmula cantidad de dióxido de carbono teórico (*International Organization for Standardization (ISO)*).

Siendo m la masa del material de ensayo, sin el contenido en humedad, en miligramos y wc es el contenido en carbono del material de ensayo en porcentaje, obtenido gracias al análisis de TOC de la muestra.

El multiplicador de la fórmula de 44/12 aplicado de la fórmula es debido a que el TOC es porcentaje de carbono y debemos de obtener el CO₂ teórico esperado en la muestra, para ello se realiza el mismo cálculo que en la *ecuación 4* multiplicar por la masa molecular del CO₂ dividida entre la del carbono.

El ensayo se realizó durante 189 días, y durante el ensayo se mantuvo la humedad en el sistema, añadiendo agua con las sales utilizadas en la preparación inicial del sustrato terrestre.

Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente gráfico (Gráfico 1):

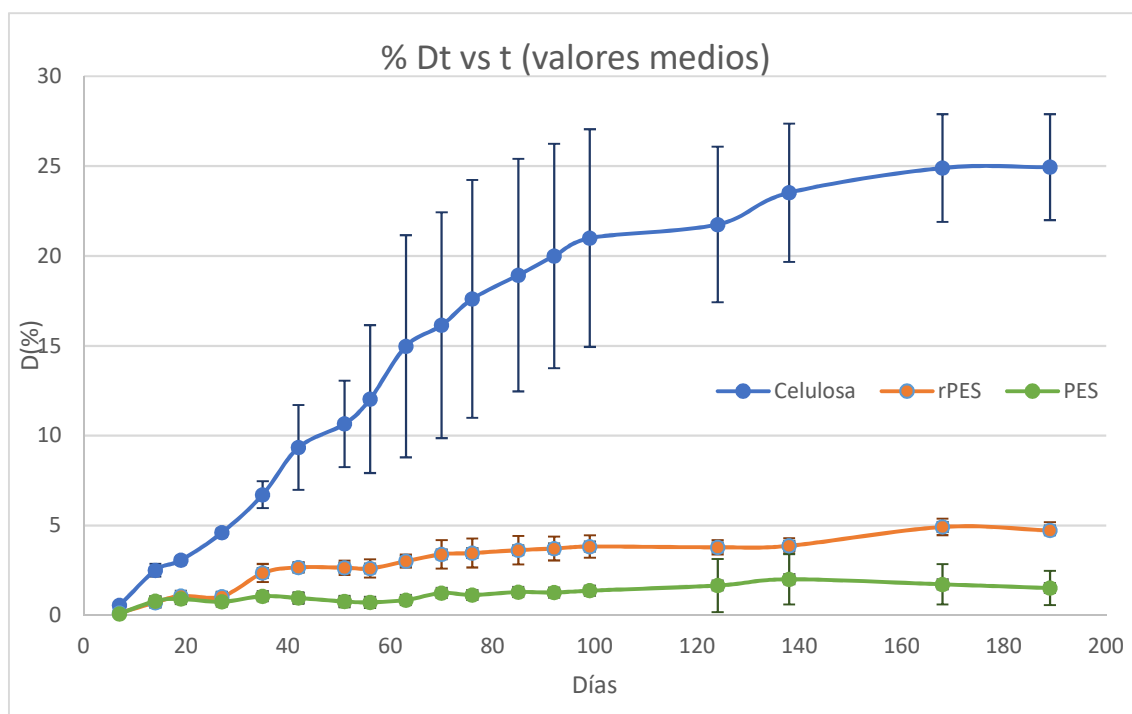


Gráfico 1 Valores medios de degradación de cada material con barras de desviación estándar

En el gráfico 1, se observa la variación de la biodegradabilidad respecto al tiempo, incluyendo en el gráfico los resultados medios de cada uno de los materiales (Celulosa, PES, rPES).

Los resultados por cada uno de los reactores en el punto t (189 días) de fin de ensayo se muestran en la tabla 1:

Dt(%)						
Días	Celulosa (reactor 3)	Celulosa (reactor 4)	PES (reactor 5)	PES (reactor 6)	rPES (reactor 7)	rPES (reactor 8)
189	27,03	22,86	0,85	2,20	5,05	4,41

Tabla 1 Valores Dt(%) a tiempo final.

El tiempo final fue 189 días, debido a que, aunque se pretendía llegar a 180 días, la última medición se realizó a 189 días.

Se calculan los valores medios de cada reactor que contienen celulosa, PES y rPES. Se muestran en la *tabla 2* con franjas intermedias de tiempos aproximadamente 30 días, ya que los días de medición dependieron de las semanas y la saturación de las trampas.

% Degradación media			
Días	Celulosa	PES	rPES
35	6,72	1,07	2,36
63	14,98	0,86	3,02
92	20,00	1,27	3,72
124	21,75	1,67	3,79
168	24,90	1,73	4,92
189	24,94	1,52	4,73

Tabla 2 Valores medios D(%)

5.2. Análisis carbono total (TOC)

En la siguiente tabla (*tabla 3*) se muestran los resultados obtenidos de las medidas de carbono total realizado sobre las muestras. Se realizaron dos repeticiones de cada material de ensayo inicial (PES y rPES) por reactor de ensayos. Los que contienen el material tras la biodegradabilidad, han sido del reactor 5 al 8.

Name	TOC Área	TOC [%]
rPES	2964483	59,33
rPES	3600099	58,29
PES	2901949	59,20
PES	2933874	58,99
PES reactor 5	2926486	57,35
PES reactor 5	2840662	56,65
PES reactor 6	2920032	58,04
PES reactor 6	2986287	56,57
rPES reactor 7	3224020	57,04
rPES reactor 7	2798663	56,72
rPES reactor 8	3006697	56,70
rPES reactor 8	3264325	57,91

Tabla 3 Resultados TOC

Con los resultados obtenidos de cada análisis, se realiza la media de TC de las dos repeticiones de los materiales iniciales y de las 4 repeticiones de cada material ensayado, correspondientes a 2 por reactor. Se comparan con los materiales ensayados e iniciales calculando la variación entre ambos y se comparada con la media de las repeticiones de los materiales iniciales. (Tabla 4)

Material	Inicial (TOC %)	Ensayado (TOC %)	% variación
PES	59,09	57,15	3,29%
rPES	58,81	57,09	2,92%

Tabla 4 Comparativa valores medios TOC

5.3. Cristalinidad muestras por DSC

Se añaden los gráficos de cada análisis de DSC realizado con el fin de analizar los posibles cambios estructurales ocurridos. (gráficos 2, 3, 4, 5, 6, 7)

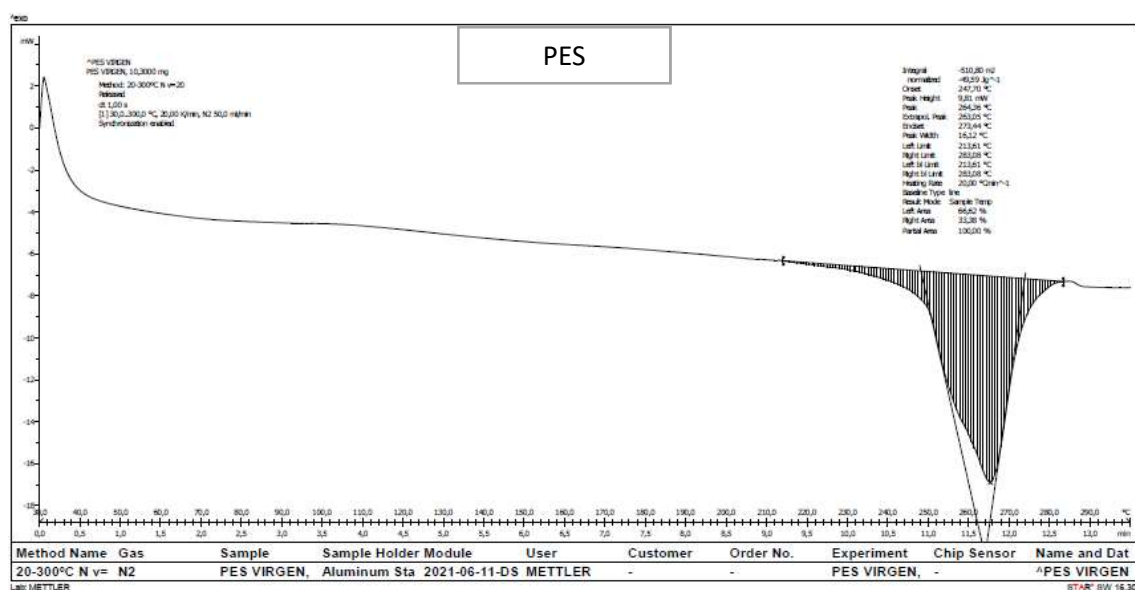


Gráfico 2 DSC poliéster virgen inicial PES

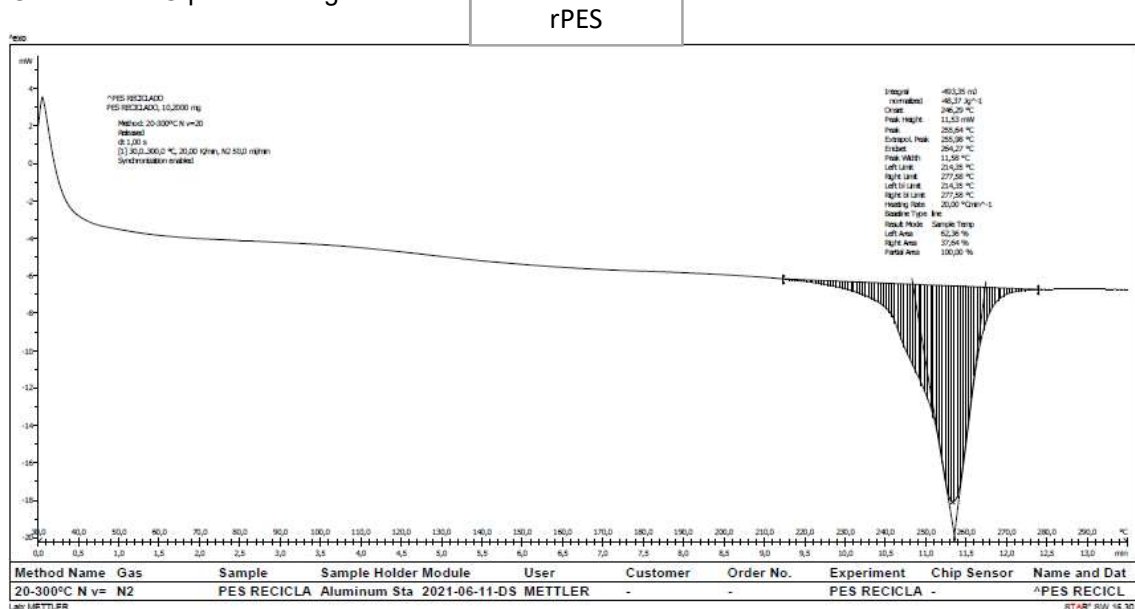


Gráfico 3 DSC poliéster reciclado inicial rPES

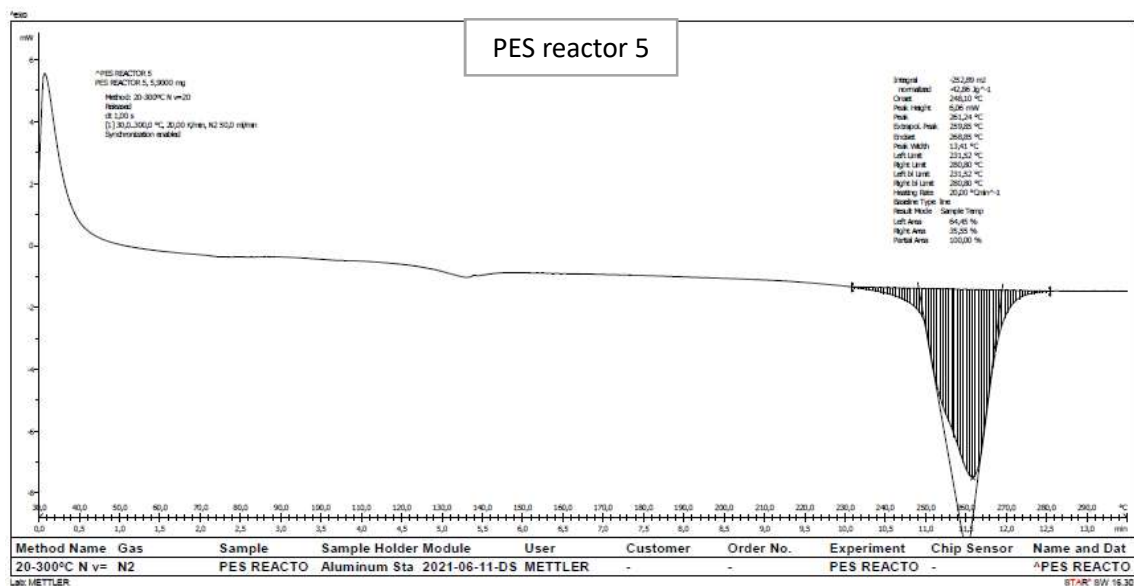


Gráfico 4 DSC PES reactor 5

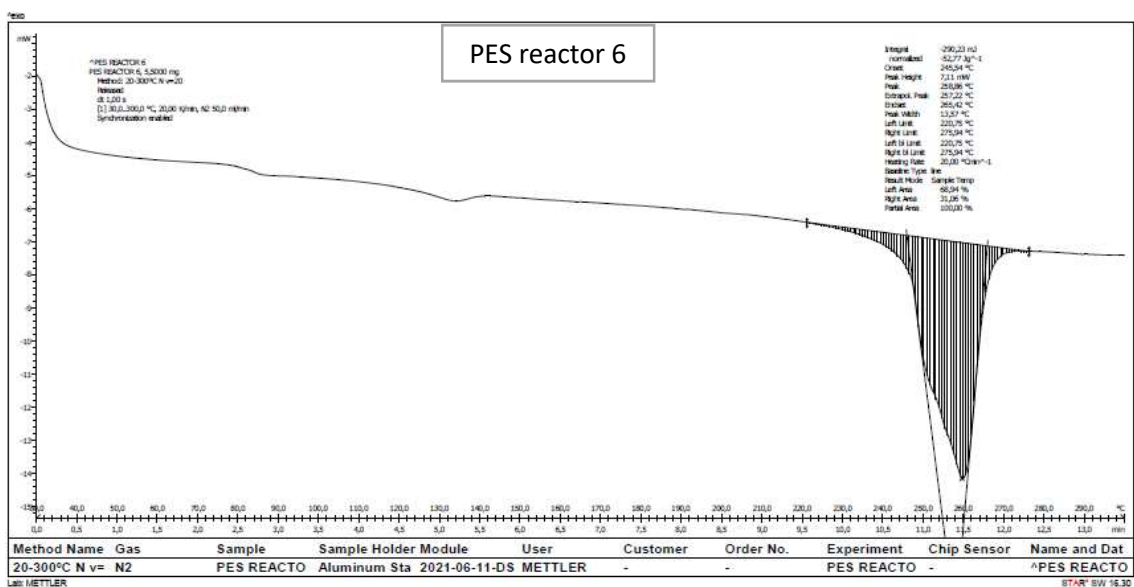


Gráfico 5 DSC PES reactor 6

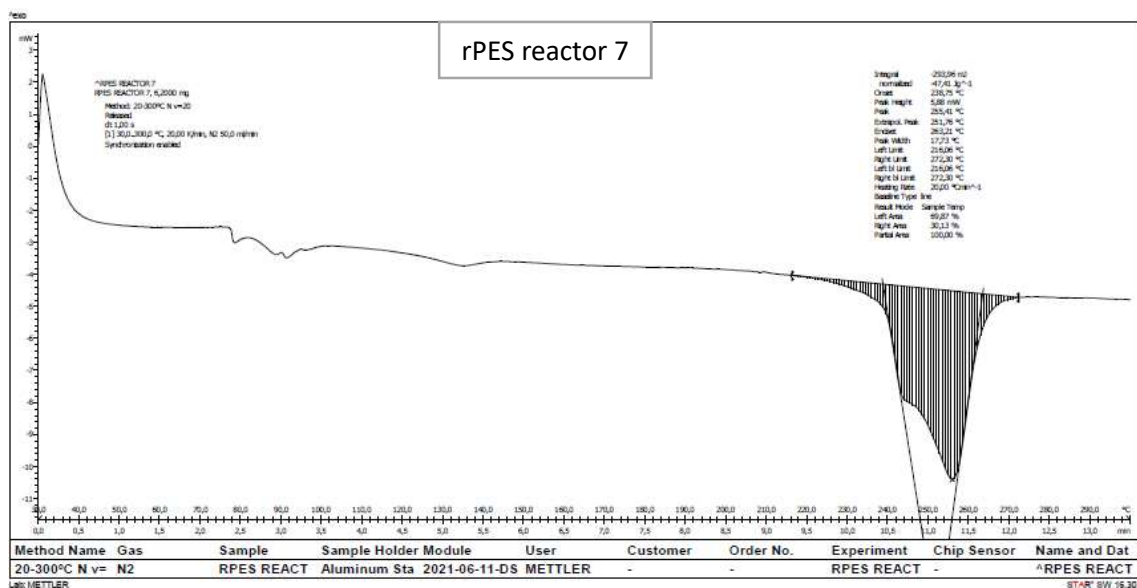


Gráfico 6 DSC rPES reactor 7

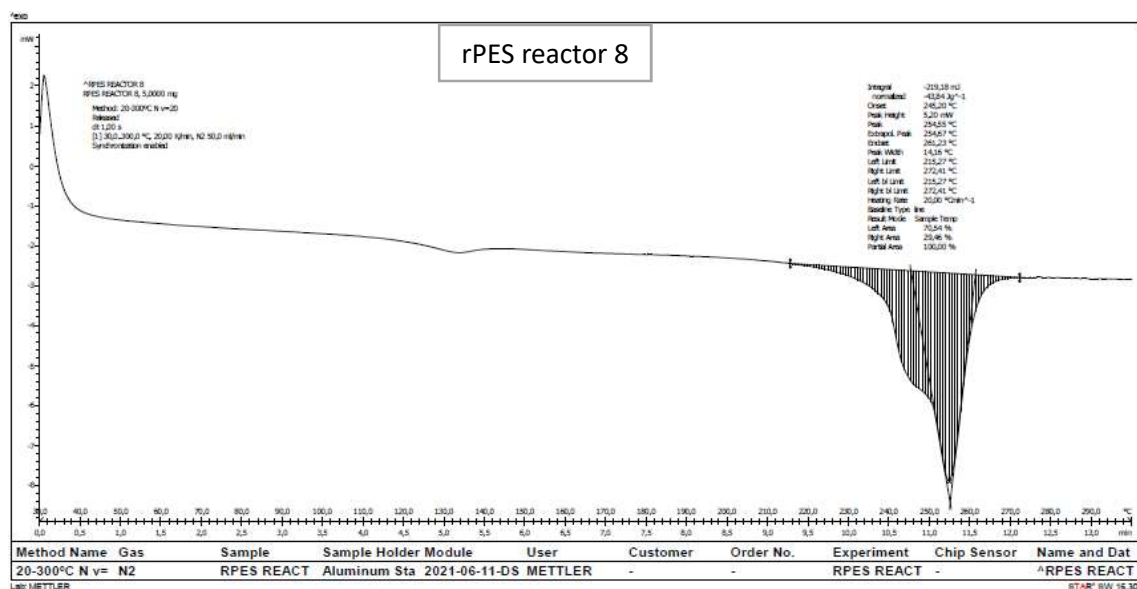


Gráfico 7 DSC rPES reactor 8

Tras el análisis de DSC realizado, se han obtenido los parámetros de temperatura de fusión ($T_f(^{\circ}\text{C})$) y la integral normalizada (J/g) mostrados en la tabla 5. Con el parámetro de integral normalizada, correspondiente a ΔH_{exp} , se calcula la cristalinidad de cada material. Sabiendo de manera bibliográfica que la ΔH_0 del poliéster es 117,6 J/g (Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J) y que la fórmula para obtener el porcentaje de cristalinidad (α) se muestra en la ecuación 10

$$\alpha = \frac{\Delta H_{\text{exp}}}{\Delta H_0} \times 100$$

Ecuación. 10 fórmula obtención cristalinidad (Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J).

Material	Integral normalizada j/g	% Cristalinidad (α)	Tf(°C) de fusión
PES	-48,76	41,46	264,36
rPES	-48,37	41,13	255,64
PES Reactor 5	-42,86	36,45	261,24
PES Reactor 6	-52,77	44,87	258,86
rPES Reactor 7	-47,41	40,31	255,41
rPES Reactor 8	-43,84	37,28	254,55

Tabla 5 Resultados integral normalizada j/g (DSC) y T(°C) de fusión

Con los valores de cristalinidad y temperatura de fusión, se calcula la media de los reactores ensayados y la variación de cristalinidad y temperatura respecto al material inicial. (Tabla 6 y 7)

Material	Integral normalizada inicial j/g	Integral normalizada ensayada j/g	% variación cristalinidad
PES	41,46	40,65	1,94%
rPES	41,13	38,79	5,68%

Tabla 6 Comparativa resultados medios de cristalinidad

Material	T(°C) fusión inicial	T(°C) fusión ensayada	% variación T(°C)
PES	264,36	260,05	1,63%
rPES	255,64	254,98	0,26%

Tabla 7 comparativa valores medios T(°C)

5.4. Resistencia a la tracción de las muestras

Se agrupan los resultados, de tenacidad y alargamiento, de las 10 repeticiones realizadas por reactor, obteniendo la media de tracción y el coeficiente de variación (CV) de cada una de las muestras ensayadas. Los valores se muestran en la tabla 8:

Valores medios tracción	Alargamiento (%)	CV	Tenacidad (cN/tex)	CV
PES inicial	33	10	29,7	10
rPES inicial	32	8,1	38,7	4,9
PES Reactor 5	36	25	27,6	14,1
PES Reactor 6	34	27	25,2	10,6
PES Reactor 7	27	16	31,8	11,8
PES Reactor 8	40	46	27,1	19,1

Tabla 8 Media resultados PES inicial, alargamiento y tenacidad.

Para poder comparar los resultados de PES y rPES con sus respectivos reactores ensayados, se realiza la media de alargamiento y tenacidad de los reactores que contienen el mismo material de ensayo y se compara con el material inicial. En la tabla 9 y 10 pueden observarse los resultados.

Comparativa de alargamiento			
Material	Inicial (%)	Ensayado (%)	variación (%)
PES	33,00	35,00	-6,06
rPES	32,00	33,50	-4,69

Tabla 9 Comparativa resultados alargamiento.

Comparativa de tenacidad			
Material	Inicial (cN/tex)	Ensayado (cN/tex)	variación (%)
PES	29,70	26,40	11,11
rPES	38,70	29,45	23,90

Tabla 10 Comparativa resultados tenacidad.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos tras las diversas pruebas sometidas al PES y rPES se analizan con el fin de apreciar en que propiedades se ha visto afectado más el poliéster y la efectividad del estudio realizado.

6.1. Biodegradabilidad

De manera inicial, antes de discutir los resultados, se deben de analizar el porcentaje de degradación obtenido en el material de control, que en este caso fue la celulosa.

Acorde con el anexo F de la norma seguida durante este ensayo, ISO 17556, se incluyen ejemplos de degradación de la celulosa en este medio de ensayo, y generalmente esta alcanza valores superiores al 90% antes de 180 días. (*International Organization for Standardization (ISO)*)

Teniendo en cuenta lo anterior, los valores de celulosa obtenidos en este estudio alcanzan un promedio de 24.94% de degradación en 189 días de ensayo. Lo que nos indica que el material de ensayo no ha tenido una actividad bacteriana adecuada dentro del reactor cerrado. Otra de las hipótesis que pueden haber ocurrido dentro del reactor es que el sistema cerrado no fuera totalmente hermético y se pueda haber perdido gas CO₂, y que la trampa de hidróxido de bario no haya llegado a atrapar.

Al ser la celulosa un polímero orgánico natural con la característica principal de ser fácilmente biodegradable. A pesar de que en este estudio no se haya podido detectar su biodegradabilidad al completo, se observa una alta diferencia de biodegradabilidad entre la celulosa, utilizada como material de referencia, el PES y el rPES. Demostrando la dificultad que tienen los polímeros orgánicos de origen fósil frente a los polímeros orgánicos de origen natural.

Analizando la degradación del PES a 189 días de 1.52% de media, y la degradación del rPES en el mismo tiempo de 4.73% de media, se puede determinar que se ha producido una mayor rotura de cadenas poliméricas y mineralización de las cadenas de rPES respecto a las de PES, siendo un 58% mayor la del rPES respecto al % de PES obtenido. Aun así, el valor de biodegradabilidad obtenido de ambos materiales es muy inferior al material de referencia.

Los valores de degradación de PES han mantenido una degradación baja y esperada. Los valores de rPES siguen teniendo una degradación baja, con lo que el impacto del material en el suelo sigue siendo importante, pero el aumento de biodegradabilidad respecto al PES se caracteriza, con el resto de técnicas utilizadas en el estudio, si el impacto es significativo sobre la estructura de la fibra.

6.2. Carbono total.

La media de los valores de carbono total analizado en el material virgen y sobre el material degradado en cada reactor como se observa en la tabla 4 se obtiene una diferencia de un 3% entre el carbono detectado de manera inicial, al detectado sobre el material ensayado. Siendo menor el ensayado.

De manera teórica, siguiendo la fórmula ($C_{10}H_8O_4$) y peso molecular del poliéster (192 g/mol) y carbono (12 g/mol), se obtiene el siguiente calculo, que nos indica la cantidad de carbono teórico del poliéster. (Ecuación 11)

$$\%C_{pes} = \frac{10 \text{ mol de } C \times 12 \text{ g/mol}}{192 \text{ g/mol}} \times 100 = 63\%$$

Ecuación. 11 cálculo cantidad de carbono teórico del poliéster.

Siendo el 63% el porcentaje de carbono teórico por mol. Si se compara el valor teórico de carbono con el real obtenido mediante análisis elemental. Se obtiene que el teórico es un 6% superior respecto al PES virgen ensayado y un 7% superior respecto al poliéster reciclado ensayado, indicando que el material original tiene al menos un 6% de impurezas.

En los resultados de este ensayo, se observa en ambos materiales antes y después de ensayar se obtiene el mismo porcentaje de variación de TOC, lo que no indica ningún valor relevante al estudio. Como este ensayo mide porcentaje de carbono total de la muestra respecto al peso total, cuando el carbono se consume, se mineraliza y ese peso lo pierde la estructura de la muestra. Por ende, el porcentaje puede no ser coherente con la realidad de la biodegradabilidad.

6.3. Estructura cristalina

El objetivo de la realización del ensayo de cristalinidad, consiste en verificar si la degradación detectada en el ensayo de biodegradabilidad afectó a las estructuras de las cadenas cristalinas de poliéster, analizadas utilizando la entalpia producida en la fusión del material.

Se comparan los resultados de cristalinidad obtenida, tras el análisis de la ΔH_{exp} y la ΔH_0 , el valor de del PES y rPES inicial, respecto a los mismos materiales tras los 189 días de biodegradabilidad.

Se detecta en la *tabla 5*, como el valor de $\alpha(\%)$ del PES reactor 6 es incluso mayor que el del PES inicial, en concreto 3 puntos porcentuales superior. Este valor es incoherente para el ensayo, debido que, tras la degradación, aunque fuera un porcentaje muy pequeño, la cristalinidad debería ser menor. Pero al

realizar la media con el reactor 5, que también contiene poliéster, el valor de α (%) disminuye.

Se ha obtenido una variación media de α del 1.94% en el PES y del 5.68% en el rPES. Esto nos puede indicar una rotura de cadenas poliméricas tras la biodegradación. En este caso el porcentaje de pérdida de cristalinidad tiene cierta relación con la biodegradabilidad detectada. En la tabla 11 se busca comparar la relación de la degradabilidad detectada con su pérdida de cristalinidad, para ello se hace la desviación estándar entre el porcentaje de biodegradabilidad y el de pérdida de cristalinidad.

Material	% biodegradabilidad	% variación α	Desviación estándar
PES	1,52	1,94	0,30
rPES	4,73	5,68	0,67

Tabla 11 Comparativa biodegradabilidad vs cristalinidad.

En el caso del rPES, tanto la biodegradabilidad y la variación de cristalinidad esta con valores superiores al 4.5% y en el caso del PES inferiores al 2%, se observa relación entre ambos resultados.

Los polímeros semicristalinos se caracterizan por tener todas sus cadenas moleculares ordenadas. El poliéster es uno de estos polímeros (*Méndez-Bautista, M. T., & Coreño-Alonso, J.*). Cuando el proceso de biodegradabilidad ha comenzado a hidrolizar y degradar el material, las cadenas cristalinas son las que han comenzado a romperse. Esto da coherencia a los resultados similares entre porcentaje de biodegradabilidad y porcentaje de variación de cristalinidad del polímero tras el ensayo de biodegradabilidad.

Prestando interés en los gráficos 4 y 5, se observa como alrededor de 130°C aparece un pequeño pico que no se observan en el gráfico 2. Posiblemente estos picos se deban a la aparición de de temperatura de transición vítrea (T_g). De manera general los poliésteres no tienen este tipo de temperatura (*Méndez-Bautista, M. T., & Coreño-Alonso, J.*), ya que es características de las zonas amorfas dentro de la estructura molecular. Al aparecer en ambos gráficos 4 y 5 nos puede hacer pensar que parte de la estructura cristalina se ha convertido en amorfa, apareciendo de este modo T_g en el DSC. Ocurre lo mismo al analizar los gráficos 6 y 7. Se vuelve a observa el pico a 130°C que en el gráfico 3 no aparece.

No se ha obtenido una variación de T_f significativa. La T_f se caracteriza por las fuerzas intramoleculares producidas por la estructura de los enlaces (*Méndez-Bautista, M. T., & Coreño-Alonso, J.*). Siendo siempre los mismos enlaces en el interior de la molécula, la T_f no debe varia significativamente. Si que se ve afectada por la cristalinidad la ΔH_{exp} emitida en la fusión del polímero, dando un pico mayor según su cristalinidad.

Como mejora de la medición, se debería haber realizado más repeticiones de DSC para poder asegurar lo observado en los gráficos.

6.4. Resistencia.

Con las pruebas de biodegradabilidad y cristalinidad analizada en los puntos anteriores, se ha detectado cierta relación que debería afectar a la resistencia de los hilos. Si se ha producido una mayor biodegradación en el rPES que ha disminuido la cristalinidad del material, la resistencia del mismo debe verse afectada.

En este ensayo, obtenemos dos resultados para estudio, la variación de la tenacidad y el alargamiento. Analizando la tenacidad entre los materiales iniciales y tras los 189 días de ensayo, se obtiene un 11% de pérdida de resistencia en el PES y un 24% de pérdida de resistencia en el rPES. Esto nos indica que en el rPES puede haberse producido una pérdida de resistencia mucho mayor respecto al PES, valores que se relacionan con la mayor pérdida de cristalinidad y mayor degradación del rPES. Aunque cabe destacar que la pérdida de cristalinidad no ha sido tan significativa para la variación de resistencia obtenida.

La aparición de cadenas amorfas estudiadas en el punto 6.3, nos permite relacionar el aumento de alargamiento de los materiales PES y rPES tras el proceso de biodegradación, teniendo un aumento de un 6,06% y 4,69% respectivamente. La parte amorfa permite mayor estiramiento del material (*Méndez-Bautista, M. T., & Coreño-Alonso, J.*).

7. CONCLUSIONES

En la realización del estudio se ha buscado estudiar como el poliéster y el poliéster reciclado se comportan en el mismo medio de actividad lo más estándar posible, siendo este en medio suelo. Buscando obtener resultados de diferencias de comportamiento entre un material reciclado, con propiedades más afectadas debido al reciclado mecánico.

Realizando una comparativa entre las propiedades iniciales de ambos materiales, se observa como la tenacidad del poliéster reciclado obtenida es mayor que la del poliéster virgen y la entalpia de fusión obtenida es similar entre ambos poliésteres. Lo cual nos indica que el poliéster reciclado utilizado no es un material con malas propiedades mecánicas. Se debe haber utilizado un material reciclado de alta calidad para tener unas propiedades similares al poliéster virgen.

A pesar de que los resultados de la celulosa microcristalina, utilizada como material de referencia, no han sido los esperados, ya que con el tiempo de exposición realizado en el ensayo ha sido más que suficiente para que la biodegradabilidad de la celulosa se haya producido por completo.

No se han obtenido valores de biodegradabilidad del poliéster elevados. Lo normal para un material de origen orgánico sintético de origen fósil, es que su biodegradabilidad no sea elevada con el tiempo de exposición utilizado. Como se observa en el estudio de *Wang, Y., van Putten, R. J., Tietema, A., Parsons, J. R., & Gruter, G. J. M. (2024)* se comparan la biodegradabilidad del Ácido furano dicarboxílico (FDCA) con el poliéster sin tratar. Aunque utiliza una norma de

ensayo de compostabilidad (ISO 14855-1) nos indica una guía de que el poliéster utilizado tiene valores aproximados del 5% en 180 días de ensayo.

Con los resultados obtenidos y las discusiones realizadas entre ambos materiales antes y después de realizar el proceso de biodegradabilidad, se ha detectado como el poliéster reciclado ha visto más mermada sus propiedades, comparado con el poliéster virgen. Siempre teniendo en cuenta que los valores de biodegradabilidad son bajos, por debajo del 6% para los días de exposición al medio. Siendo este un problema de impacto para el medio ambiente.

Con los análisis realizados, se ha determinado que los parámetros del material que más se han visto afectados a la exposición de los microorganismos han sido los de tenacidad. Debido a la rotura de las cadenas poliméricas producidas por la posible hidrólisis, debido a la alta humedad en el medio terrestre, y acción de los microorganismos. La rotura de las cadenas poliméricas por los resultados obtenidos, en el DSC, está relacionado con la pérdida de cristalinidad de las muestras. Al afectarse la parte cristalina del material y aparecer, aparentemente, temperatura de transición vítrea, se comprueba como el alargamiento del material es mayor, debido a la variación de la estructura rígida.

Las pruebas de carbono orgánico total no han aportado resultados relevantes sobre el estudio, posiblemente, debido a que el contenido en carbono cogido del material va directamente relacionado con la cantidad de sustancia sólida pesada y el trozo de hilo cogido para ensayo.

8. FUTUROS PASOS

Los resultados obtenidos de biodegradabilidad en sustrato terrestre plantan las bases del comportamiento, en aspectos de biodegradabilidad, del poliéster tanto reciclado como virgen. Sabiendo cómo se comporta con los microorganismos añadidos, el planteamiento evoluciona a adicionar microorganismo al medio que sean capaces de afectar al poliéster, produciendo la rotura de su cristalización y resistencia de manera más acelerada. Adicionalmente, se debería estudiar si la colonia de microorganismos adicionada al medio evoluciona, sobrevive y se mantiene, con el fin de obtener un medio apto y mantenible para poder mineralizar y eliminar aquellos poliésteres que ya no pueden seguir reciclándose.

Estudios indican que la adición de productos como kéfir a base de leche fermentada o adicionar directamente alfa/beta hidrolasas, que contiene el kéfir, al medio producen mecanismos capaces de degradar plásticos como el PET y PLC. (*Rubio-Piña, J., Tenorio-Salgado, S., Peniche-Cartas, S., Ferraez-Balam, J., Mis-Ruz, K., Zetina-Irizzont, J., ... & Lizama-Uc, G*).

Otras fuentes nombran enzimas como la PETasa y METasa, que atacan al polímero y a sus intermediarios para transformarlos en monómeros fácilmente asimilables. (*Pérez Parrilla, J*).

La posibilidad de poder adicionar y cultivar estas enzimas en medios específicos y cerrados, poder construir centros de desintegración de este tipo de residuos de una manera más ecológica, sin emisión de gases por incineración y produciendo un subproducto con diferentes usos.

Otro de los objetivos futuros en la degradación de este tipo de fibras es estudiar la emisión de los microplásticos que se pueden generar durante la biodegradación de los hilos, así como su impacto en el suelo, controlando la influencia del tiempo.

El uso de otras técnicas de análisis de propiedades de la fibra como tecnología Raman, XRP o GPC, pueden ser buenas estrategias para incluir en las futuras investigaciones, con el fin de analizar con más detalle como varia la estructura molecular del material, así como poder controlar los compuestos intermedios generados en el proceso de biodegradación, como MHET, BHET y TPA.

9. BIBLIOGRAFÍA

- Albiach, R., Bonmatí, M., Canet, R., García, C., García, A., Gil, F., ... & Trasar, C. (2006). Sobre las enzimas del suelo y sus técnicas de medida. *Edafología*, 13(3), 117-125.
- Arandes, J., Bilbao, J., & López, D. (2004). Reciclado de residuos plásticos. *Revista Iberoamericana de polímeros*, 5(1), 28-45.
- Asociación Española de Normalización (UNE). <https://www.une.org/>
- ASTM International. <https://www.astm.org/>
- Botí Blasco, M. D. L. R. (2011). estudio del efecto de la radiación beta en fibras de poliéster.
- Brian Rohrig. (2022) No sudes la camiseta: El impacto de la ropa de ejercicio en el medio ambiente. (ChemMatters. American Chemical Society)
- Byung-Wan, J. O., Park, S. K., & Cheol-Hwan, K. I. M. (2006). Mechanical properties of polyester polymer concrete using recycled polyethylene terephthalate. *ACI structural journal*, 103(2), 219.
- Castellón Castro, C. A., Tejeda López, L. N., & Tejeda Benítez, L. P. (2016). Evaluación de la degradación ambiental de bolsas plásticas biodegradables. *Informador Técnico*, 80(1), 24-31.
- Cayuela Marín, D., & Gacén Guillén, J. (1996). Estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la variación de la cristalinidad de un poliéster POY/texturado termofijado a diferentes temperaturas y tiempos.
- De La Caba, K., Guerrero, P., Mondragon, I., & Kenny, J. M. (1998). Comparative study by DSC and FTIR techniques of an unsaturated polyester resin cured at different temperatures. *Polymer International*, 45(4), 333-338.
- Díaz Panea, F. J. (2022). Degradación del poliuretano y aplicaciones biotecnológicas como solución ambiental.
- Díaz Rodríguez, R. (2011). Estudio de la cristalización de copoliésteres derivados de los ácidos azelaico y pimélico.
- Donata Dubber & Nicholas F. Gray (2010) Replacement of chemical oxygen demand (COD) with total organic carbon (TOC) for monitoring wastewater treatment performance to minimize disposal of toxic analytical waste, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45:12, 1595-1600.
- Fernando de Fuentes, A. (2015). Análisis de la degradación, desintegración y biodegradabilidad de bolsas de poliéster y almidón en compostaje de residuos urbanos: escalas de laboratorio e industrial (Doctoral dissertation, ETSI_Mon_fos).
- Elementar. (s.f.). soli TOC cube: High-performance TOC analyzer for solids. <https://www.elementar.com/en/products/toc-analyzers/soli-toc-cube>
- Greenpeace. (2021, 6 de mayo). Mucho vertedero y poco reciclaje: Las cifras oficiales de Ecoembes hablan de un 84,4% de reciclado, mientras que en realidad ese porcentaje solo alcanza el 37,3%. Greenpeace España. Recuperado el 14 de julio de 2024, de <https://es.greenpeace.org/es/sala-de-prensa/comunicados>
- Gutiérrez Bouzán, M. C., & Rodríguez Urioz, R. (2010). Detección de siliconas en tejidos defectuosos mediante espectrofotometría de FTIR. *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, (136), 53-58.
- Gutiérrez Bouzán, M. C., Burdó Expósito, A., & Cegarra Sánchez, J. (2009). La cromatografía de exclusión: análisis de la distribución de pesos moleculares en siliconas por GPC. *Boletín Intexter del Instituto de Investigación Textil y de Cooperación Industrial*, (135), 33-40.
- Informes de Expertos. Informe del mercado de fibra de poliéster. Informes de Expertos. <https://www.informesdeexpertos.com/informes/mercado-de-fibra-de-poliester>
- International Organization for Standardization (ISO). <https://www.iso.org/>
- Lecca, E. R., & Lizama, E. C. R. (2014). Caracterización de las aguas residuales y la demanda bioquímica de oxígeno. *Industrial data*, 17(1), 71-80.

- Ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular. (Ref: BOE-A-2022-5809)
- López Grimau, V., & Crespi Rosell, M. (2015). Gestión de los efluentes de la industria textil.
- Manzano Rivera, R. A. (2022). Prospección de la enzima PETasa de *Ideonella sakaiensis* (Bachelor's thesis, Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ciencia e Ingeniería en Alimentos y Biotecnología. Carrera de Ingeniería Bioquímica).
- Marano, Senthil Kumar, P., & Suganya, S. C. G. (2013). Determinación de agua. Libros de Cátedra.
- Méndez-Bautista, M. T., & Coreño-Alonso, J. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química*, 21(4), 291-299.
- Mondéjar Belchí, M. (2022). Determinación de la biodegradabilidad aeróbica mediante la medición de la cantidad de dióxido de carbono generada en un respirómetro.
- Organización de las Naciones Unidas. *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/>
- Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD). www.oecd-ilibrary.org
- Ortega Ruiz, P. (2020). Detección de microplásticos en el agua de mar con espectroscopía Raman.
- Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Dubois, P., Kubies, D., Calberg, C., & Jérôme, R. (2002). Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Engineering & Science*, 42(9), 1928-1937.
- Parlamento Europeo. (2020, 8 de diciembre). El impacto de la producción textil y de los residuos en el medio ambiente. <https://www.europarl.europa.eu/topics/es/article/20201208STO93327/el-impacto-de-la-produccion-textil-y-de-los-residuos-en-el-medio-ambiente>
- Pérez Parrilla, J. (2020). Biodegradación de tereftalato de polietileno: microorganismos, enzimas y perspectivas futuras.
- Pires, J. R. A., Souza, V. G. L., Fuciños, P., Pastrana, L., & Fernando, A. L. (2022). Methodologies to assess the biodegradability of bio-based polymers—current knowledge and existing gaps. *Polymers*, 14(7), 1359
- Reglamento (UE) 2023/2055 de la Comisión de 25 de septiembre de 2023.
- Rivas, C., & Mota, M. (2006). Bacterias anaerobias. *Temas de Bacteriología y Virología Médica*. Oficina del Libro FEFMUR. Uruguay.
- Rosa Galán, À. D. L. (2014). Matrices biodegradables con actividad antibacteriana: Incorporación de bacteriófagos durante el proceso de electrohilado de la polilactida y la poliésterurea derivada de L-leucina y 1, 6-hexanodiol.
- Rosales-Candelas, I. (2013). Efectos del acabado en las propiedades ópticas de fibras textiles acrílicas.
- Rubio-Piña, J., Tenorio-Salgado, S., Peniche-Cartas, S., Ferraez-Balam, J., Mis-Ruz, K., Zetina-Irizzont, J., ... & Lizama-Uc, G. (2022). Kéfir, fuente de enzimas hidrolasas y bacterias con potencial para degradar plásticos tipo pet. *Ecosistemas y recursos agropecuarios*, 9(2)
- Senthil Kumar, P., & Suganya, S. (2020). Test methods and identification of recycled polyester. *Recycled Polyester: Manufacturing, Properties, Test Methods, and Identification*, 69-88.
- Silva, R. R. A., Marques, C. S., Arruda, T. R., Teixeira, S. C., & de Oliveira, T. V. (2023). Biodegradation of polymers: stages, measurement, standards and prospects. *Macromol*, 3(2), 371-399
- Vázquez Roldán, R. (2023). La industria textil sostenible en España.
- Vasicek, A., Baridón, E., Pellegrini, A. E., Millán, G. J., Mildemberg, J. C., Cattani, V., & Iribar, M. T. (2008). Capacitación para el reciclado de residuos orgánicos. *Argentina. ANEXOS*.

- Wang, Y., van Putten, R. J., Tietema, A., Parsons, J. R., & Gruter, G. J. M. (2024). Polyester biodegradability: importance and potential for optimisation. *Green Chemistry*, 26(7), 3698-3716.