

UdL

2 Septiembre 2017 Valsain
PROTECCIÓN DEL MEDI MARINO
Problemática de las Basuras Marinas



Contribución potencial de los plásticos biodegradables a la reducción de residuos de procedencia Agrícola en el mar

Prof. Lluís Martín Closas
Dept. Hortofructicultura, Botànica i Jardineria

G. de Recerca Eco-biotecnologia Agrària

Índice

- **1. Economía Circular y Agricultura**
- **2. ¿Que es Biodegradable y Bio-basado?**
- **3. ¿Porqué Biodegradable y Bio-basado?**
- **4. ¿Que materiales se pueden encontrar en el mercado ?**
- **5. Evaluación agronómica : Biodegradación y Ecotoxicidad**
- **6. ¿Como deberían ser estos materiales BD para llegar al mar y no generar efectos nocivos o de contaminación?**

1. Economía Circular y Agricultura

Concepto nuevo ?

Economía eficiente en el uso de los recursos

Garantizar la seguridad en el suministro de recursos esenciales

Limitar los impactos ambientales del uso de los recursos

Sistema lineal: Extracción-Fabricación-Utilización-Eliminación

Consecuencia: agotamiento de recursos y fuentes de energía y contaminación

Sistema circular: Eco-diseño y sustituye la eliminación por la generación de nuevos recursos hacia el mismo sistema o hacia un sistema acoplado

NO es nada nuevo! Pero si que representa madurez!

Los sistemas naturales han funcionado así desde siempre

Economía “humana”: Eficiencia económica a medio-corto plazo

“Economía” natural: Eficiencia biológica y ecológica; largo plazo

Las personas somos un ejemplo de Economía natural circular
(material y energía)

Agricultura es un Sistema Económico cercano a los sistemas naturales

Utiliza

Materiales (orgánicos e inorgánicos)
Energía (solar directa mayoritariamente y combustibles fósiles)
Agua

Produce

Alimentos y materias primas

Produce Residuos

Orgánicos biodegradables (restos de cultivos, estiércol...) 

Orgánicos no biodegradables que debe acoplarlos a otros sistemas

Inorgánicos útiles para sistema productivo (minerales,...) 

Inorgánicos no útiles debe acoplarlos a otros sistemas (restos de máquinas,...)

Aguas residuales reciclables (drenados,...) 

Aguas residuales (via de salida hacia el Mar)

* La agricultura puede reciclar todo lo que está de acuerdo con su sistema de reciclaje

Biodegradación (BD)

(recirculación de materiales y energía a ciclos agrícolas o naturales)

Economía circular en Agricultura implica

Utilizar materiales biodegradables

Utilizar energía propia (solar, eólica, biomasa,...)

Acoplar materiales propios no BD a sistemas exteriores

¿Cuales son los residuos Agrícolas principales?

* Orgánicos no Biodegradables: Plásticos (películas, redes, envases, tubos, hilos,...)

Reciclables



Empresas o entidades especializadas en su recogida y gestión

* No reciclables o difícilmente reciclables



Difíciles de reciclar
Difíciles de recoger
Mezcla de residuos
Soporte de feromonas
Cintas de atar
Complementos varios

BIODEGRADABLES

- Inorgánicos no reciclables en Agricultura (maquinaria, tubos de riego construcción...)
- Aguas residuales: drenados que van a freáticos, ríos,.....MAR



Restos de fertilizantes
Restos de fitosanitarios

¿Como puede contaminar la Agricultura el mar ?
Difícil comparativamente a otros sectores

A través del agua y del viento o
Negligencia del agricultor

Plásticos
Fertilizantes y fitosanitarios

2. ¿Que es biodegradable ?

Biodegradación (BD): Propiedad del material

Plásticos que se degradan por acción enzimática de microorganismos tales com bacterias, hongos, algas,... presentes en el medio donde acaban su vida útil. Degradación biótica

Los plásticos también se pueden degradar por procesos físicos o químicos como hidrólisis, radiación, oxidación antes o durante la biodegradación. Deg. abiótica

La BD se puede dar en distintas condiciones ambientales y puede variar mucho (intensidad y tiempo) según el medio y condiciones donde se biodegrada .

Objetivo: eliminación ambientalmente sostenible (donde la BD es el sistema de reciclaje), aprovechamiento de un recurso (reciclado biológico), como proceso para suministrar otro recurso (BD como medio de dosificación)

“Reutilización-Eliminación”: BD en la naturaleza, en el suelo, en un sistema de compostaje, en agua continental, en el mar,...

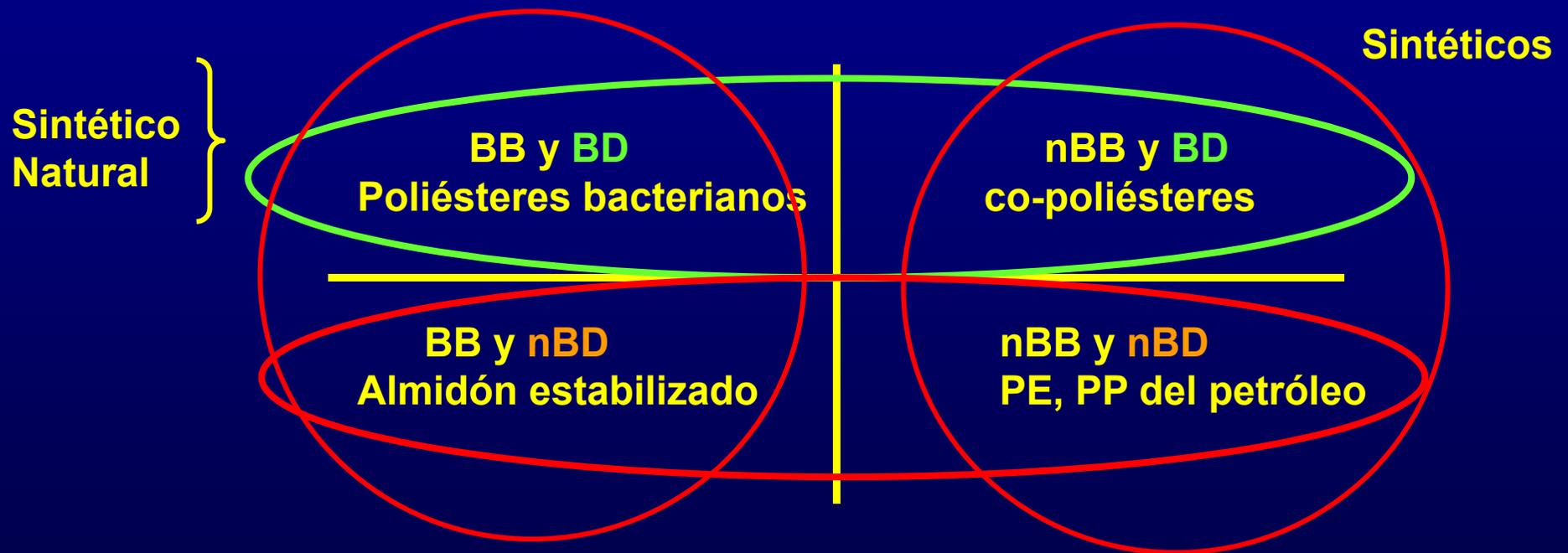
3. Que es bio-basado o renovable?

Bio-basado (BB): composición y origen del material

Plásticos que están parcialmente o completamente compuestos por materiales renovables

Objetivo: Ahorrar recursos fósiles

Eliminación: sistema de compostaje, reciclaje, incineración o vertido



En Agricultura se prefriere **BB/nBB y BD**. Mezclas de BD con nBD no es una solución cuando la eliminación es en el medio ambiente.

Terminología y conceptos de plásticos BB y BD

UNE-CEN/TR 15351:2006; UNE-CEN/TR 15932:2010

Comprobación BB

ASTM D 6866-08 ; CEN/TS 16137; ISO/CD/ 16620, ...

Comprobación BD

Plásticos para envases: EN 13432 (compostaje: UNE 14046; ISO 14855)

Plásticos: EN 14995, ASTM D 6400, ISO 17088 (compostaje)

Medio de biodegradación: Compost; 58°C; microorg. termófilos

Plásticos biodegradables en el suelo: 20-28°C; microorg. mesomófilos

No hay Norma europea con criterio! (cerca de la aprobación!)

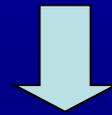
Standard	Method	Temperature	Timeframe	BD requirements
ASTM d 5988	CO2	25°C	6 months	≥ 70 % ThCO2
UNE - ISO 17556	O2; CO2	20 - 25°C	6 months	Not defined
NF U52-001	CO2	28°C	12 months	≥ 60 % ThCO2 or to reference material
UNI 11183	CO2	21 - 28°C	12 months	≥ 90% ThCO2; for BD 60 - 90 % ThCO2 more tests
OK Biodegradable soil (Vinçonte)	CO2	20 - 25°C	2 years	> 90 % ThCO2

Plásticos con BD inferior al 60% no se aceptan como biodegradables

3. ¿Porqué Biodegradable y Bio-basado?

➤ Para algunas aplicaciones que se generan residuos

➤ Tipos de materiales: PE, PVC, PP,...



Ej: Para acolchado de cultivos

No hay correspondencia entre la vida útil del material y su larga vida en el medio que se utiliza: mayoría ciclos de cultivo entre 3 y 6 meses

Material acolchado (negro)		Resistencia a rotura (MPa) (envejecimiento en condiciones de campo)*				
		0 días	30 días	60 días	90 días	120 días
LLDPE 15 µm	LD	41.6 ± 4.8	40.5 ± 8.8	39.8 ± 11.7	39.5 ± 7.5	39.5 ± 4.5
	TD	27.4 ± 2.0	28.1 ± 3.5	33.1 ± 3.5	24.4 ± 8.2	24.1 ± 10.6

*Martin-Closas et al, 2008

PE es demasiado estable!



Els sistema agrario no lo puede asimilar !

Consecuencias de la alta estabilidad del PE (Ej. acolchado)

Coste retirada material
Contaminación suelo, ambiente
Problemas en el cultivo siguiente



Transporte al gestor
No reciclable!
(+80% suelo)

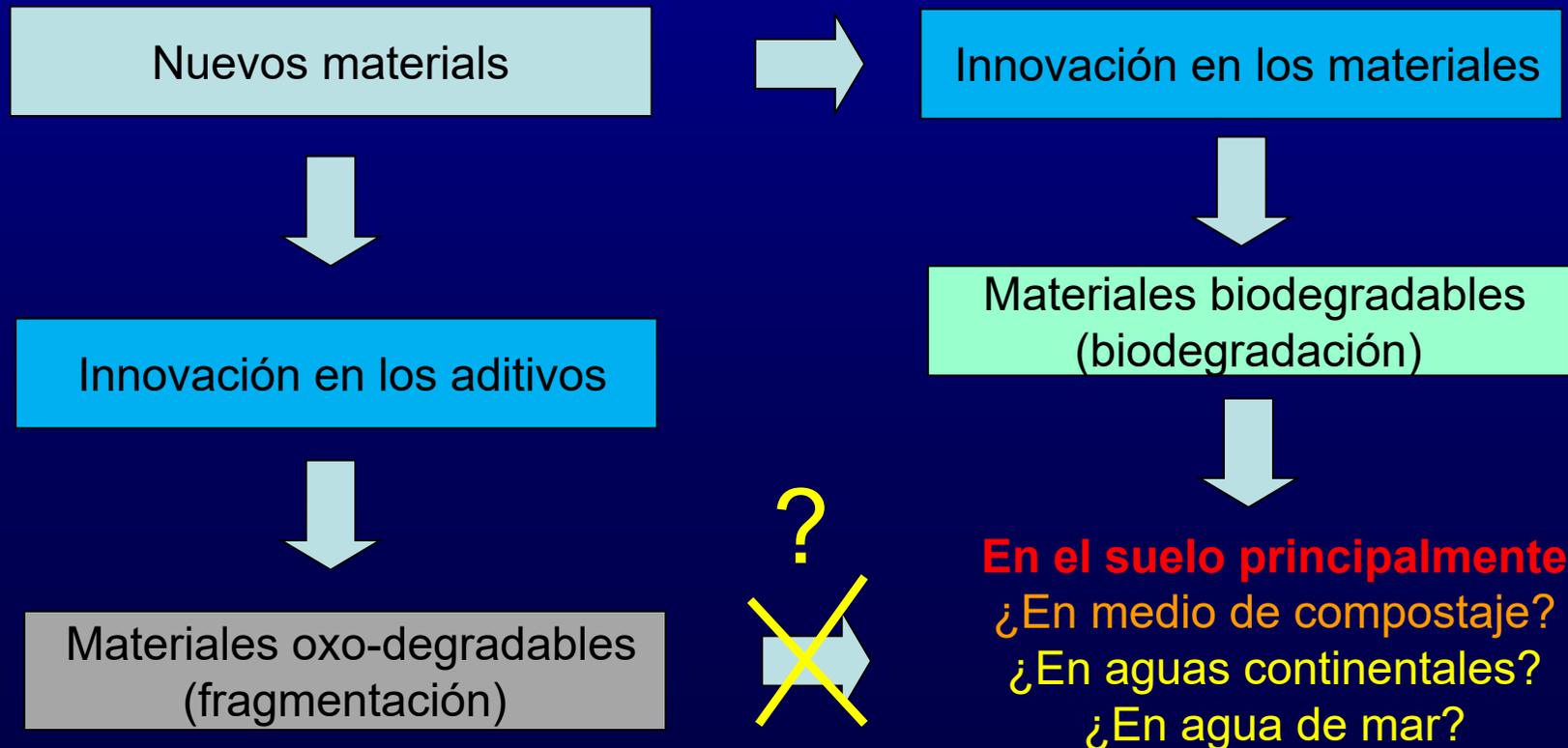
Acumulación
Quemado



Necesidad de materiales adaptados a la aplicación, con menor estabilidad
pero con las mismas ventajas técnicas y económicas

Buscando soluciones? Propiedades?

- Duración del material de acuerdo a la aplicación
- Asimilación por el sistema agrario en un tiempo adecuado
 - * En agricultura el sistema de reciclaje es Biodegradación
 - * Facilidades en la empresa (suelo o pila de compostaje)
- Material BB de origen agrícola o adaptado al sistema agrario nBB/BD



4. ¿Que materiales BD se pueden encontrar ?

Nombre Producto	materia prima/polímero	Fabricante
-----------------	------------------------	------------

Polimeros BB o mezclas con polímeros NBB pero BIODEGRADABLES

BioCeres®	Wheat flour/ polyester	FuturMat
Biocycle®	Saccharose/ (PHA/PHB)	Biocycle
Bioflex®	Starch/PLA co-polyester	FKuR Kunststoff
Biolice®	Cereal flour/co-polyester	Limagrain
Biograde®	Cellulose/co-polyester	FkuR Kunststoff
Biomax TPS®	Starch/TPS-PTT	Dupont-Plantic
Biomer®	Sugar/ PHB	Biomer
Bioplast®	Starch/ TPS	Biotec GmbH
Caprowax TM	Herbal triglicerides/aliphatic polyester	Polyfea
Cardia Comp. TM	Starch/ TPS, aliphatic polyester	Cardia Bioplastics
Ceresplast Comp®	Starch, Soy protein/PLA, PHA, PHBs	Ceresplast
EcolGreen	Starch/PLA	EcolBiotech
Ecovio®	Starch/PLA-Ecoflex	BASF
GS Pla®		Mitsubishi Chemical
Hycail	Starch/PLA	Hycail
Ingeo®	Starch/PLA	NatureWorks
Inzea®	Starch/PLA	Nurel
Lactel®	Starch/PLA-PGA	Direct Corp.
Mater-Bi®	Starch/TPS-copolyester, Veg. Oil	Novamont
Mirel TM	Sugars/ PHA	Metabolix-Telles
Naturplast	Aliphatic polyester (PBS) PLA, PHA	NaturePlast
NaturTec	natural-compostable polymers blends	Nature-Tec

Nombre Producto

materia prima/polímero

Fabricante

Polimeros BB o mezclas con polímeros NBB pero BIODEGRADABLES

Plantic-films NaturFlex TM Solanyl® Terraloy TM Terramac	under development cellulose side stream potato starch Starch/ TPS-PBAT-PLA-PHA Starch/PLA	Plantic Innovia Films Rodenburg Biopolym Teknor Apex Unitika Plastics.
--	---	--

Composites

AgroResin TM BioFibra® Fibrolon® Transmare® Vegemat® Zelfo®	Lignocellulose composite Wood fiber/ polyester Wood fiber/PLA Bamboo-Starch/Bamboo fiber-PLA aerial corn plants/corn fiber-TPS-TPP cellulose fiber of different origins	Grenidea Tech. Ltd. FuturMat FkuR Kunststoff Transmare Compoud Vegeplast Omodo
--	--	---

Materiales derivados del petróleo (nBB) biodegradables (BD) (utilizados en mezclas con polímeros BD renovables)

Capa® Ecoflex® EnPol® Tone® Lactel® GreenCycles	oil/ polycaprolactone oil/ copolyester oil/ aliphatic polyester oil/ polycaprolactone oil/ polycaprolactone oil/ PVA/PVAL/POVH)	Perstorp Basf Corp IRE Chemical Dow Plastics Durect Corp. Plásticos hidrosolubles
--	--	--

Materiales para acolchado en la Agricultura Europea

Certificación: “OK compost” (Viçontte; Din Certco)!
Destino: COMPOSTAJE

Materias primas comerciales

Mater-Bi ®	(Novamont S.p.A.)
Bioflex ®	(Fkur)
Biolice ® (Biofilm)	(Limagrain; Group Barbier)
Ecoflex ®	(BASF)
Ecovio ®	(BASF)
Mirel ®	(Metabolix)
Bioplast®	(Sphere Group Spain)
Inzea®	(Nurel; Samca)
GreenCycle®	(Plásticos Hidrosolubles)

Otros

Cuidado! En Agricultura el destino final suele ser el suelo!

Certificación: “OK Biodegradable in soil” (Viçontte; Din Certco)!

Destino: SUELO

Granza

Mater-Bi® (Novamont S.p.A.)

Plantic HP ® (Plantic Techn. Ltd.)

Mirel ® (Metabolix)

Biolice ® (Biofilm) (Limagrain; Group Barbier)

Ecovio ® (BASF)

BioPBS® (PTT MCC Biochem Company Ltd)

Bionolle Starcla® (Showa Denko KK)

SoGreen® (TianjinGreenbio material Co Ltd)

La granza está certificada pero no el producto final!

Certificado: “OK Bio-Based”? (Europa)

Mater-Bi® (Novamont S.p.A.): *, **, ***

Dupont Biomax ® and Plantic ® grades (Plantic Techn. Ltd.)

Mirel ® (Metabolix):****

Bioplast ® (Biotec): *, ***

Inzea®: **

5. Avaluació agronòmica : Biodegradació y Ecotoxicidad

Degradación y Biodegradación. Degradación sobre el suelo durante el cultivo



Degradación y Biodegradación en el suelo al final del cultiu

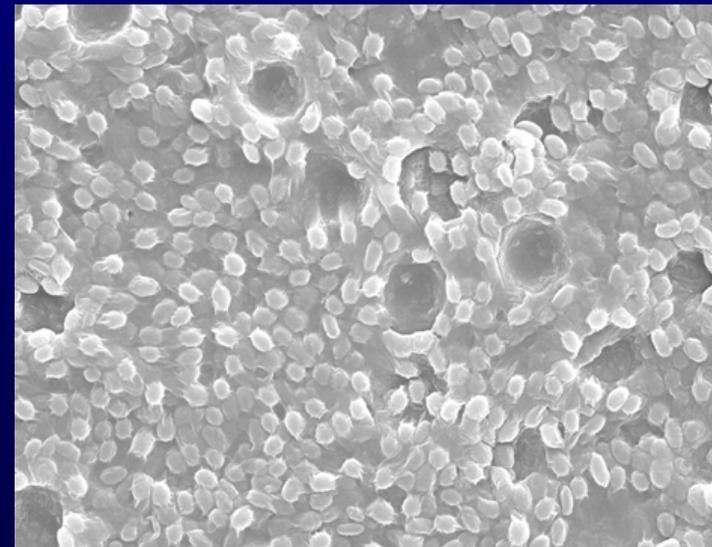
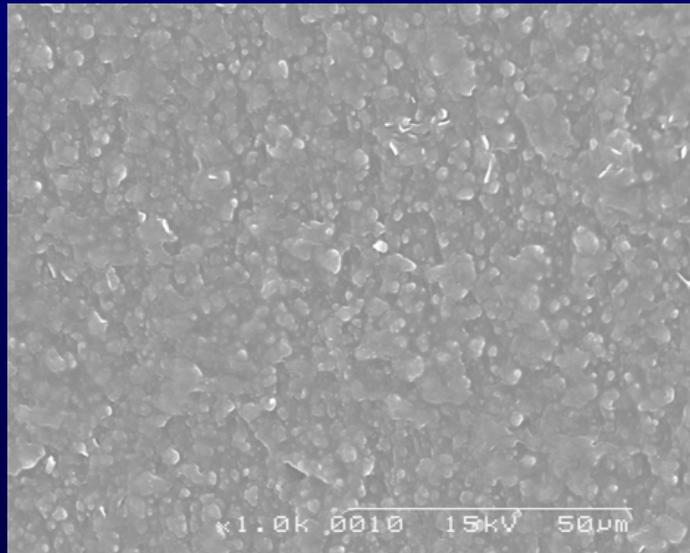


Estudios de Biodegradación: Microorganismo-Plástico

Cultivos in vitro con bacterias del suelo

Efectos directos de la biodegradación

Screening de la fauna del suelo



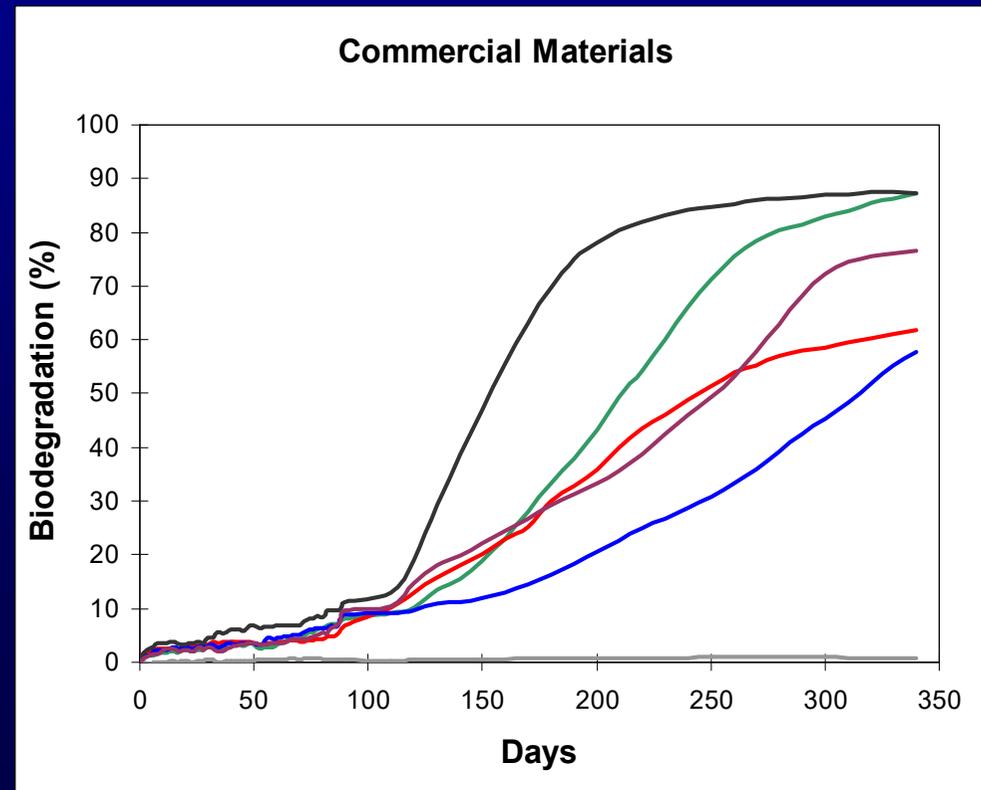
Cuantificación de la biodegradación

Bioreactores



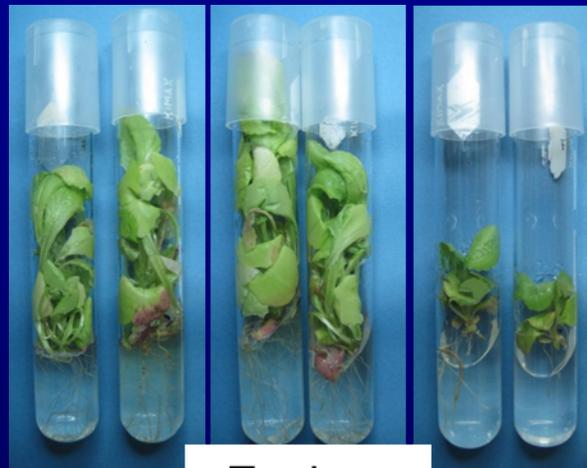
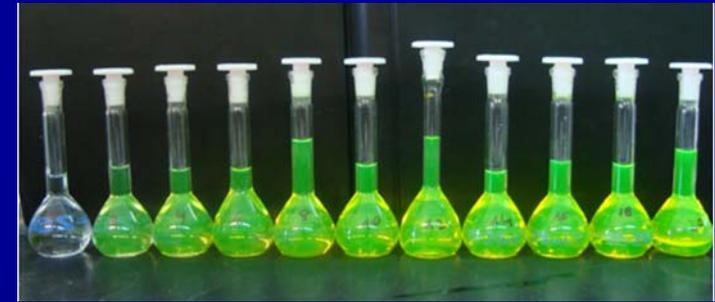
Sistema respirométrico

Biodegradable Plastic \rightarrow **CO₂** + H₂O + biomass



Anàlisi de la Ecotoxicitat de los materiales

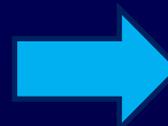
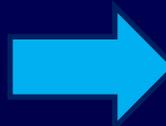
- Respiración del suelo
- Activitat Microbiològica del suelo
- Anàlisi sobre organismes del suelo
- Anàlisi sobre bacterias del agua
- Anàlisi en plantas



Enciam



Tomàquet



6. Como deberían ser estos materiales para llegar al mar y no crear problemas?

Comprobación Biodegradación en medio acuoso de los plasticos BD Utilizados en agricultura

UNE-EN ISO 14851:2005 (ISO 14851:1999); UNE-EN 14048:2003 (envases)
Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de los materiales plásticos en medio acuoso. Método según la medición de la demanda de oxígeno en un respirómetro cerrado.

UNE-EN ISO 14852:2005 (ISO 14852:1999); UNE-EN 14047:2003 (envases)
Determinación de la biodegradabilidad aeróbica final de materiales plásticos en medio acuoso. Método según el análisis de dióxido de carbono generado.

ASTM D6691 - 09

Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastic Materials in the Marine Environment by a Defined Microbial Consortium or Natural Sea Water Inoculum

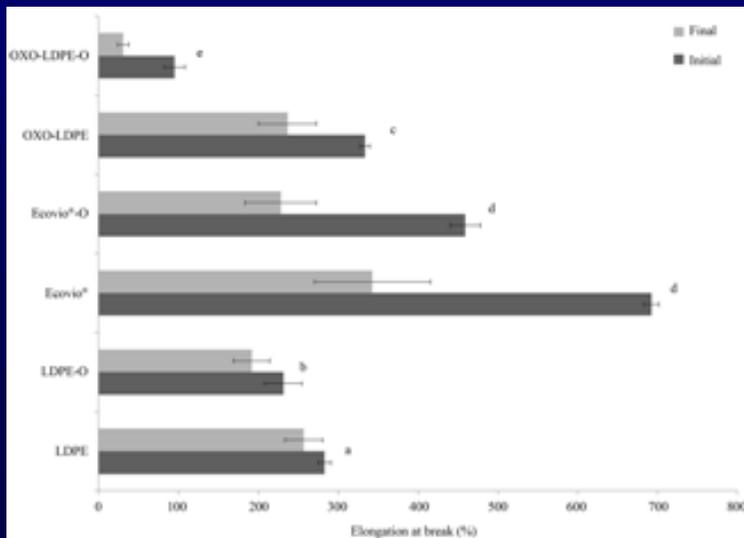
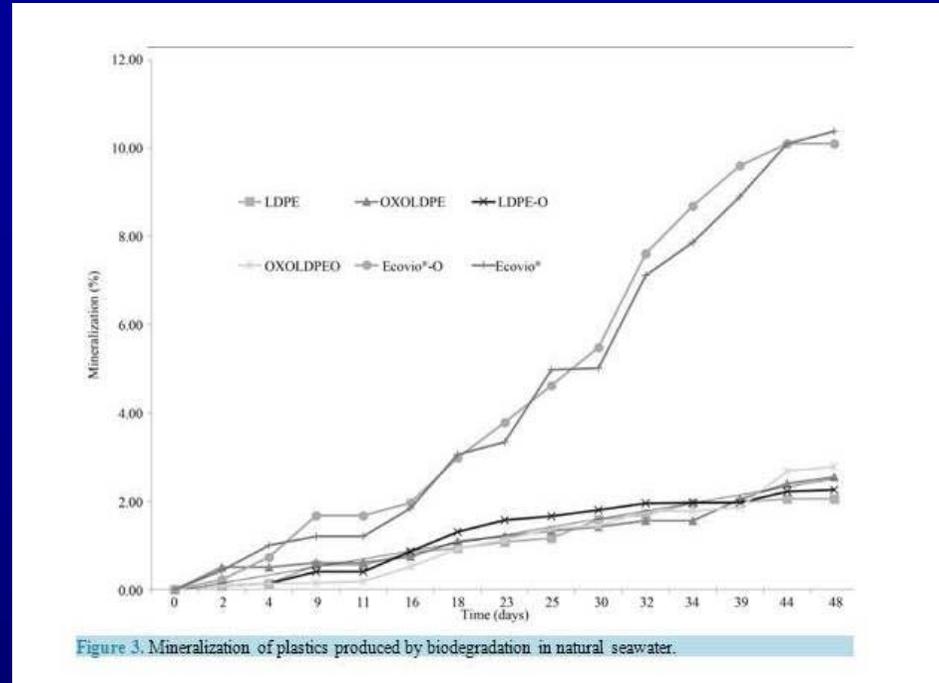
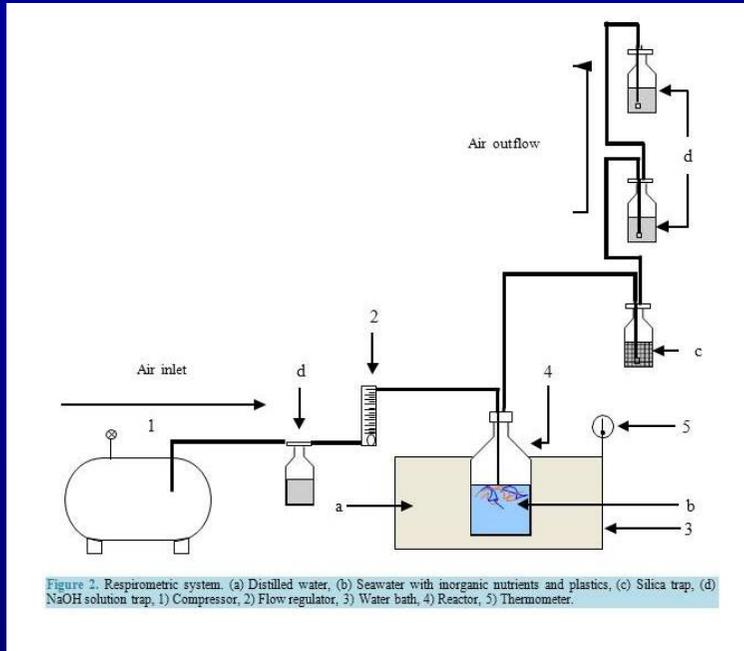
ASTM D7991 - 15

Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Plastics Buried in Sandy Marine Sediment under Controlled Laboratory Conditions

ASTM D7473 - 12

Standard Test Method for Weight Attrition of Plastic Materials in the Marine Environment by Open System Aquarium Incubations

Sistema Respirométrico para Biodegradación en Agua de Mar

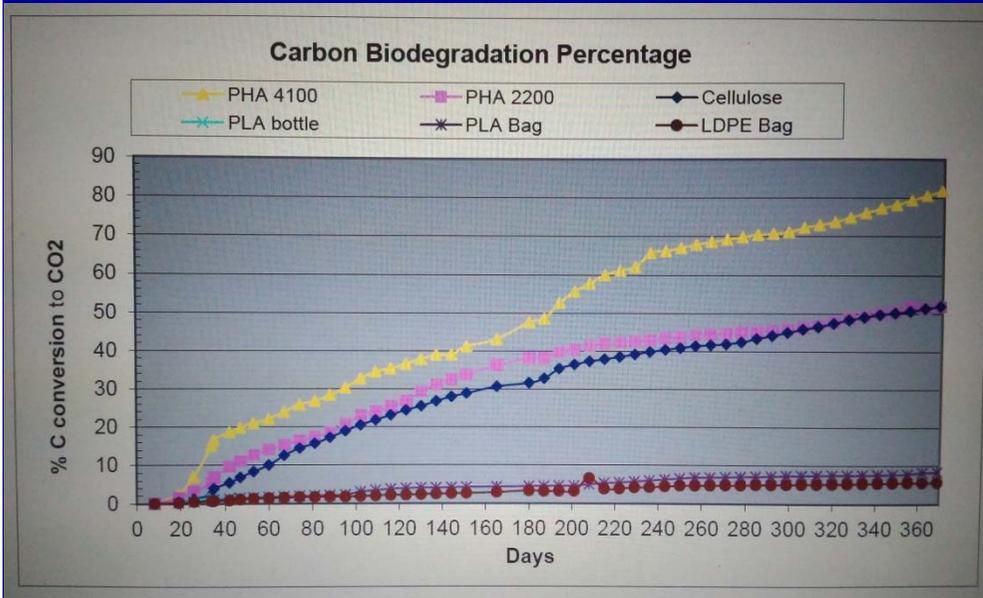


Conclusiones del estudio

- El material BD (Composable) no tienen una tasa de Biodegradación suficiente en agua de mar.
- El PE Oxo-degradable (Oxo-D), igual que el PE no se biodegrada en agua de mar.
- Los materiales BD y Oxo-D solo sufren una disminución en sus propiedades mecánicas

BD de PHA y PLA en agua de mar

(ASTM D7081 30°C; 6 meses; BD+30%)

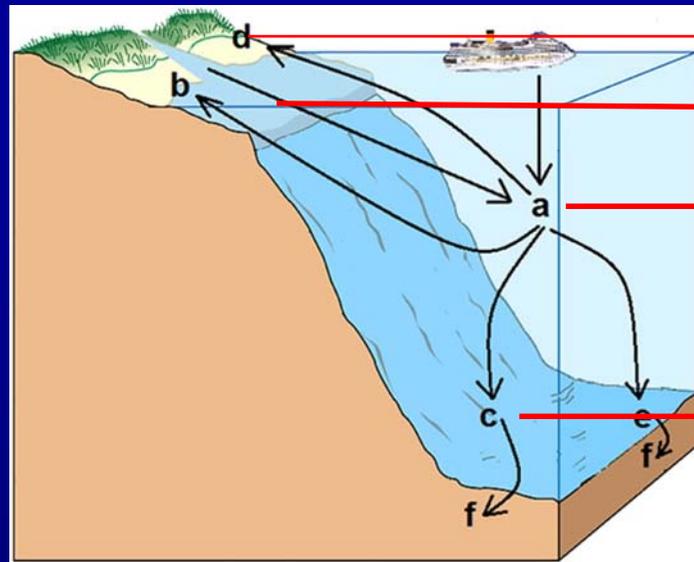


Conclusiones

- PHA se degrada satisfactoriamente en agua de mar después de un año.
- El PLA no se degrada en agua de mar después de 1 año
- PHA y PLA no liberan sustancias tóxicas en el agua de mar.

Material	Initial % Carbon in 1 g sample	Cumulative Carbon Dioxide evolution after 365 days, g	% Biodegradation after 365 days
Mirel 4100 film	24.45	0.7334	81.81
Mirel 2200 film	24.12	0.4581	51.8
Cellulose powder	16.96	0.3226	51.88
PLA bag	17.09	0.0527	8.41
PLA bottle	17.43	0.0366	5.73
LDPE film	20.98	0.0433	5.63

Estudio de BD de Mater-Bi en distintos ambientes marinos



Zona supralitoral

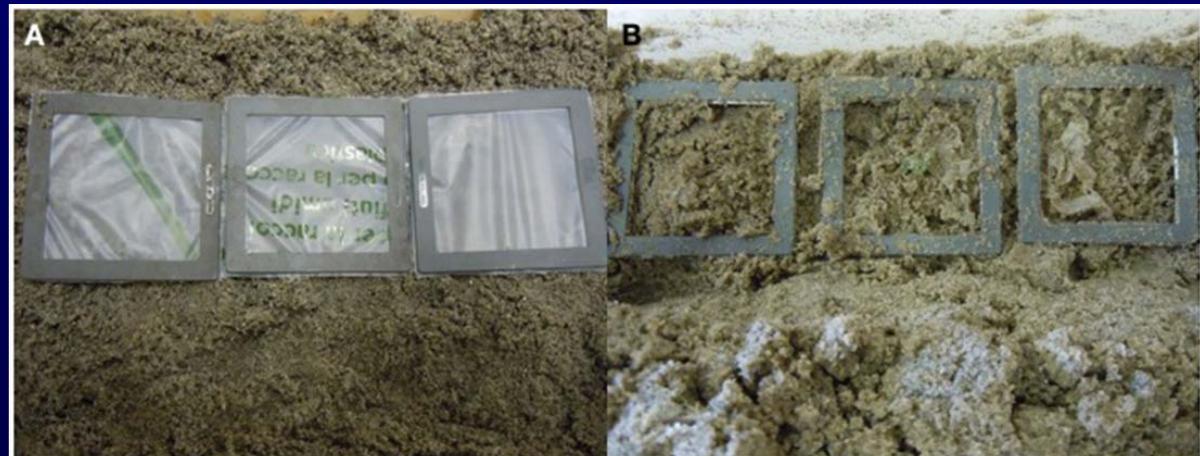
Zona eulitoral (tidal; en arena húmeda)

Zona pelágica (en agua)

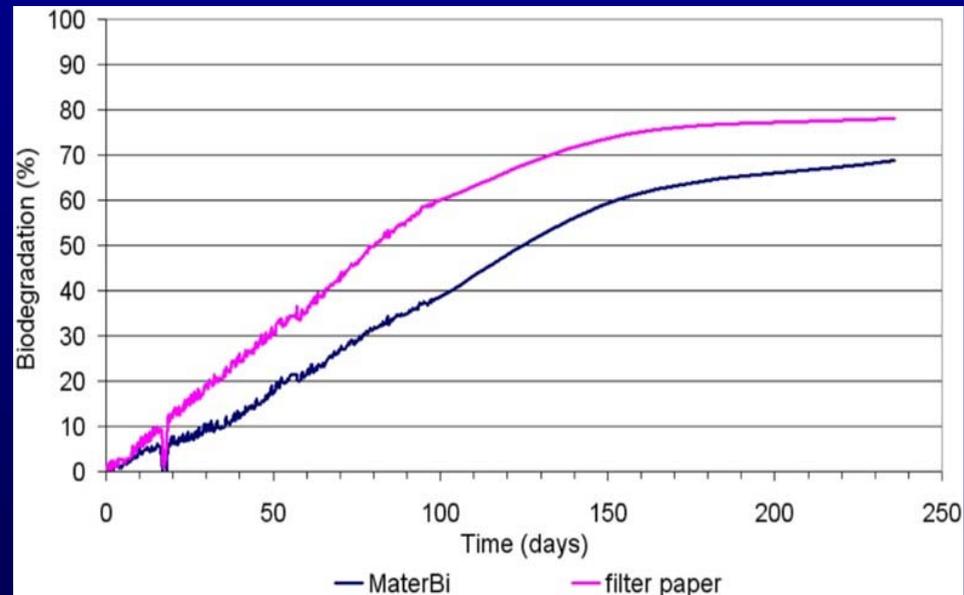
Zona sublitoral (sobre sedimento marino)

Zona pelágica: Mater-Bi films undergo a strong decay of mechanical properties. The tensile strength at break and the elongation at break decreased, respectively, of 66 and 96% in 24 months.

Zona eulitoral: (9 meses)



Zona Sublitoral:



Conclusión: Los materiales ensayados, bolsas compostables y biodegradables son susceptibles tanto de degradación física como biológica con tasas que difieren en los distintos habitats

Materiales para destino final Marino

Certificación: “OK biodegradable MARINE”

(Viçontte; Din Certco u otros)!

Destino: Biodegradación en el Mar

Granza

Meridian ® (Meredian Inc)

Mirel ® (Metabolix)

Lenzing®; Tenzcel® (Lenzing AG)

GreenCycle® (Plásticos Hidrosolubles)

Certificación: “OK biodegradable Water”

Destino: Biodegradación en aguas continentales

Granza

Meridian ® (Meredian Inc)

Mirel ® (Metabolix)

Minerv PHA ® (Bio-On Spa.)

Danimer® (Danimer Scientific)

Plantic HP® (Plantic Technologies Ltd.)

Rhodia ® (Solvay Acetow GmbH)

Producto Final (envases flexibles alimentarios y otros)

PakNatural® Sealed air Corp

Conclusiones

Los plásticos biodegradables para agricultura han demostrado tener efectos agronómicos equivalentes a los convencionales.

Los plásticos biodegradables certificados “Biodegradable in soil” se biodegradan satisfactoriamente en los suelos; los plásticos certificados “OK Compost” pueden no biodegradarse en el suelo. Los plásticos oxo-degradables no han demostrado ser biodegradables en el suelo.

Algunos plásticos biodegradables para agricultura podrían biodegradarse en aguas continentales y marinas pero se necesitan más estudios. Existen en el mercado materiales biodegradables certificados para biodegradarse en aguas continentales y marinas.

Los plásticos biodegradables difícilmente llegan al mar porque presentan una mayor adhesión al suelo y los procesos de biodegradación representan una barrera a su transferencia a aguas continentales y marinas. Los plásticos oxo-degradables pueden representar un grave peligro porque su fragmentación (hasta polvo) puede permanecer en los suelos agrícolas y ser transferido al medio acuático y al mar.

Se necesitan más estudios a largo plazo, especialmente para definir si estos materiales pueden presentar algún efecto Eco-toxico que a corto plazo no se detectan en los distintos medios.

En general se requiere mayor formación a agricultores, técnicos,.. sobre estos materiales. Cambio de tecnología implica cambios en su utilización!



Formación

Agradecimiento



Entender que somos economía circular!



Muchas gracias por su atención!

**A Grupo Investigación UdL: Ecobioteología Agraria
A Asobiocom y al Ministerio de Agricultura**