

Desarrollo de un sistema respirométrico para determinar la biodegradabilidad en compost

Carolina Iacovone, Federico Yulita

Laboratorio 7
Depto. de Física - FCEyN - UBA

Diciembre 2021

Alumnos

Carolina Iacovone LU N°: 120/17 E-Mail: caroiacovone@gmail.com
Federico Yulita LU N°: 351/17 E-Mail: federico_yulita@hotmail.com

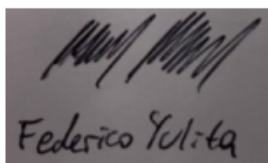
Lugar

Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires

Directores

Dr. Lucas Guz E-Mail: guzlucas85@gmail.com
Dra. Lucía Famá E-Mail: lfama@df.uba.ar

Firmas



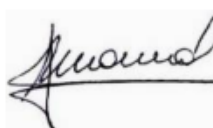
Federico Yulita



Carolina Iacovone



Dr. Lucas Guz



Dra. Lucía Famá

Resumen

Los plásticos son una de las principales fuentes de desechos sólidos de las grandes ciudades del mundo y generan importantes daños medioambientales ya que tardan miles de años en biodegradarse. Una alternativa para mitigar esta problemática es el uso de plásticos compostables, que en las condiciones ambientales adecuadas pueden degradarse en 1 a 6 meses. Actualmente, en Argentina se comercializan estos productos, resultando necesario un método estandarizado que evalúe la biodegradabilidad de los mismos. En este trabajo se diseñó, fabricó y puso a punto un equipo capaz de estudiar la biodegradabilidad de polímeros en condiciones de compostaje bajo la norma ISO 14855. Se construyó un sistema que pudiera determinar la concentración de dióxido de carbono y se lo automatizó utilizando un sensor infrarrojo. Se caracterizó el funcionamiento del equipo y se lo empleó para la determinación de la biodegradabilidad de películas termoplásticas a base de almidón de mandioca con y sin nanopartículas de dióxido de titanio, elaboradas por extrusión y termocompresión. A partir de lo observado se determinó que el equipo fabricado cumple con la norma propuesta, resultando muy prometedor para su empleo en el estudio de la biodegradabilidad de plásticos compostables.

1. Introducción

La inmensa producción de plásticos en el mundo supera las 300 millones de toneladas por año y se encuentra en crecimiento constante año a año [1]. La mayoría de estos plásticos son polímeros no renovables que demoran cientos de años en degradarse al ser descartados. Esto sucede debido a que poseen un alto peso molecular, gran hidrofobicidad y ausencia de grupos funcionales susceptibles a ataques microbianos, al agua, luz, etc. [2]. Alrededor del 40% de los plásticos fabricados en el mundo son de un solo uso y cerca del 80% de los mismos se descartan en rellenos sanitarios y cursos de agua, lo que conlleva a una gran contaminación en el ambiente, tanto en tierra como en agua [3][4]. Es por esto que es de gran interés buscar alternativas que mitiguen esta problemática.

En este contexto, se ha buscado exhaustivamente intentar reemplazar parte de los plásticos de uso cotidiano por plásticos biodegradables. La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) define a un polímero biodegradable como aquel que es susceptible a degradación mediante actividad biológica, acompañado de una disminución del peso molecular [5]. En las condiciones ambientales adecuadas, el proceso de biodegradación de un polímero se realiza en dos etapas fundamentales. La primera consiste en una fragmentación del polímero debido principalmente a reacciones de hidrólisis iniciadas por procesos fisicoquímicos o biológicos (como enzimas microbianas) que dividen la cadena principal en pequeñas cadenas de menor peso molecular. Luego, los microorganismos convierten el carbono presente en el material junto con el oxígeno del aire en dióxido de carbono (CO_2), agua y biomasa [6]. La biodegradación de un material puede ser evaluada mediante distintas técnicas, de manera directa o indirecta. Las más sencillas de evaluar son las observaciones macroscópicas, la medición de la pérdida de masa y los cambios en las propiedades fisicoquímicas, sin embargo, estas metodologías no demuestran que ocurra necesariamente un proceso de biodegradación. La manera de evaluar si un material es biodegradable, se basa en cuantificar la cantidad de CO_2 emitido. La norma ISO 14855 es la que determina los requisitos y procedimientos necesarios para llevar a cabo la

determinación, y a partir de la cual se puede definir a un material como biodegradable en condiciones de compostaje industrial [7]. Uno de los requisitos de la norma es que el equipo esté conformado por, al menos, 3 niveles, y que en cada uno de ellos se cuente con un recipiente que contenga compost: en uno con una muestra del material a analizar, en otro con un material biodegradable conocido (por ejemplo, microcelulosa cristalina) como control positivo, y en un tercero, denominado blanco, sin ningún material adicional. Luego, el porcentaje de biodegradabilidad se cuantifica como:

$$\% \text{Mineralización} = \frac{g\text{CO}_2 - g\text{CO}_{2\text{blanco}}}{g\text{CO}_{2\text{teórico}}} \times 100, \quad (1)$$

donde $g\text{CO}_2$ es la cantidad en gramos de CO_2 evolucionado de la muestra y del control positivo, mientras que $g\text{CO}_{2\text{blanco}}$ es la cantidad de gramos de CO_2 del blanco, y $g\text{CO}_{2\text{teórico}}$ es la cantidad de CO_2 que se espera obtener del material. Finalmente, se clasifica un material como biodegradable si alcanza el 90% de su degradación en compost en un plazo no mayor a 6 meses [8].

En Argentina en las últimas décadas se están comercializando productos biodegradables, por lo cual es necesario contar con un protocolo que evalúe su biodegradabilidad. En particular, el almidón de mandioca, de gran relevancia económica en Argentina, ha sido seleccionado en varias ocasiones como componente principal de materiales biodegradables, debido a su gran capacidad de formar películas termoplásticas y de bajo costo. Entre las técnicas de fabricación de películas termoplásticas basadas en almidón, la extrusión resulta la más novedosa y de interés, dado que es de posible escalado y puede ser rápidamente aplicable en la industria. Está bien documentada la naturaleza hidrofílica del almidón, que conduce a películas susceptibles al agua con pobres propiedades mecánicas. Es por ello que se ha focalizado en el estudio de nanocompuestos que contribuyan a la mejora en las propiedades de las películas de almidón sin perjuicio de su biodegradabilidad, y que adicionalmente, puedan otorgarle funcionalidad para su posible empleo como envase activo para recubrir alimentos. En particular, las nanopartículas de dióxido de titanio (NP-TiO_2) han

sido de gran interés debido a que el TiO_2 es económico, no toxico en bajas concentraciones (apto para el contacto con alimentos en cantidades menores al 2%). Ha sido utilizado principalmente como pigmento blanco y para dar brillo; y en la industria alimentaria, como antiaglutinante y por su actividad bactericida y antimicrobiana [9]. Hasta la fecha no se encuentran trabajos sobre materiales a base de almidón extruido conteniendo nanopartículas de dióxido de titanio. Sin embargo, estudios indican que la incorporación de NP-TiO₂ en películas de almidón mejorarían las propiedades mecánicas y de hidrofobicidad.

El objetivo de este trabajo fue diseñar, fabricar y poner a punto un equipo capaz de determinar la biodegradabilidad de polímeros en condiciones de compostaje industrial, y emplearlo en la determinación de la biodegradabilidad de películas a base de almidón de mandioca con y sin NP-TiO₂ obtenidas por extrusión y termocompresión. Adicionalmente, se evaluó el contenido de humedad y la permeabilidad al vapor de agua de las películas y su posible efecto en los resultados de biodegradación de los materiales.

2. Desarrollo Experimental

2.1. Armado del equipo de biodegradabilidad

Se construyó un equipo que mide la evolución del CO₂ de materiales en condiciones de compostaje bajo los protocolos indicados en la norma ISO 14855[7]. El equipo consiste en 4 series. En la “Serie Control Positivo” se coloca un material de referencia para controlar el correcto funcionamiento del equipo. En este trabajo se utilizó celulosa así como lo recomienda la norma, ya que es un polímero fácilmente biodegradable en estas condiciones. Las dos “Serie Ensayo” contienen la muestra del material a analizar, mientras que en la “Serie Blanco” no se incorpora material extra. Allí, en la “Serie Blanco” conteniendo sólo el compost, se cuantifica el CO₂ que no se debe a la biodegradación del material a analizar (Figura 1). En este trabajo, en una “Serie Ensayo” se colocó película de almidón y en la otra, nanocompuesto de almidón con NP-TiO₂, como se detalla en la Sección 2.2. La norma ISO 14855 establece que el ensayo se debe realizar triplicado. Sin embargo, para llevar a cabo las primeras pruebas y hasta optimizar el equipo, se decidió emplear cuatro series de modo de contar con dos “Serie Ensayo”.

Cada una de las series está compuesta por un sistema aeróbico (Aireador), un frasco de polietileno con cal sodada y otro con agua (H₂O), un reactor (frasco de vidrio) conteniendo compost vegetal, una trampa de agua y un sis-

tema de medición de CO₂ (Medición CO₂), como muestra la Figura 1.

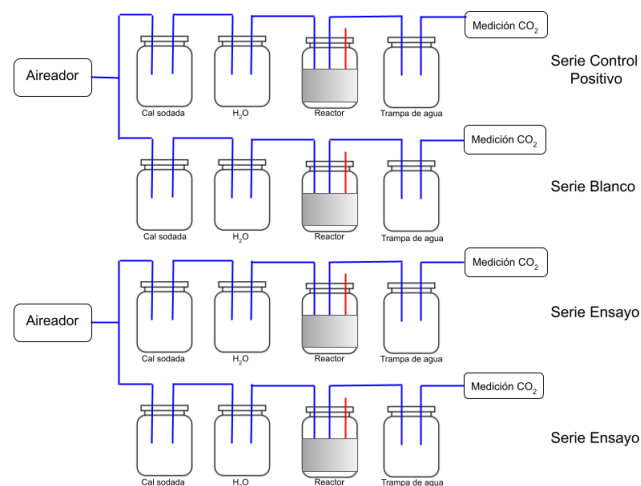


Figura 1: Esquema del equipo para la determinación de biodegradabilidad en compost bajo la norma ISO 14855.

El sistema aeróbico consistió en dos aireadores (SOBO SB-638) de dos salidas de 4,5 L/min en cada una (cada uno de ellos fueron empleados para dos series), pero debido al camino tortuoso del aire desde su salida hasta la medición de CO₂, el flujo resultaba ser de $(1,5 \pm 0,1)$ L/min. *

2.1.1. Reactor

El componente diferenciable de las series fue el reactor. Para su armado, se utilizaron frascos de vidrio (Schott Duran) de 500 mL, dada su alta resistencia a temperaturas mayores que 50 °C, buen cierre hermético y boca ancha (10 cm de diámetro). A la tapa se le realizaron 3 agujeros, donde se introdujeron dos mangueras de poliuretano de (una de entrada de aire y otra de salida) y un sensor de temperatura (DS18B20) en forma de sonda para controlar la temperatura del compost. Estos se colocaron con prensacables de poliamida (PG 4-8 mm). Con el objetivo de conservar una buena circulación de aire, en el reactor se colocó perlita hasta una altura de 2 cm y se ubicó la manguera de entrada hasta el fondo del frasco. Por encima de las perlititas, se colocó una malla metálica y luego el compost (Figura 2). De esta manera, se formó un colchón de aire que fomenta la circulación de aire en el frasco de manera homogénea desde su parte inferior.

*Tal flujo fue determinado llenando una probeta de 2 L de agua, se tapó la parte superior y se colocó de manera inversa en un balde de agua, con cuidado de no perder líquido al quitar la tapa. Luego, se colocó la manguera con el aire proveniente de reactores en la parte superior de la probeta (que, al estar invertida, equivale al fondo del balde). Cuando el aire en la probeta sube, el líquido es desplazado hacia el balde, y se midió el tiempo que el líquido demoró en ser desplazado 200 mL, obteniendo el flujo final.



Figura 2: Esquema del reactor conteniendo perlita y compost separadas por una malla metálica.

Para mantener la temperatura del compost en 52 °C, como lo establece la norma ISO 14855, se conectaron en serie cuatro resistencias eléctricas en forma de cilindro huecos (sunchos de 100 × 60 cm y 350 W) y se alimentaron con 220 V del tomacorrientes. Debido a que este tipo de resistencia no cuenta con un mecanismo de control de temperatura, se armó un sistema térmico con el fin de controlar la temperatura. Para la construcción de tal sistema se utilizó un Arduino (UNO R3) para la adquisición de datos y control de los dispositivos; un protoboard para el armado del circuito, cinco sensores de temperatura (DS18B20) (cuatro de ellos con forma de sonda para medir la temperatura de los reactores y otro en forma de chip para medir la temperatura de la resistencia); un relé de un solo canal normalmente cerrado para habilitar o deshabilitar el flujo de corriente hacia las resistencias; una resistencia de carbón (4,7 kΩ) para el circuito; y un Raspberry Pi 4B (4 GB) para alimentar al Arduino, controlar de manera remota el código ejecutado y para almacenar las mediciones tomadas con los sensores (Figura 3). El control remoto del equipo se realizó usando el software TeamViewer que permite la conexión remota desde otros dispositivos.

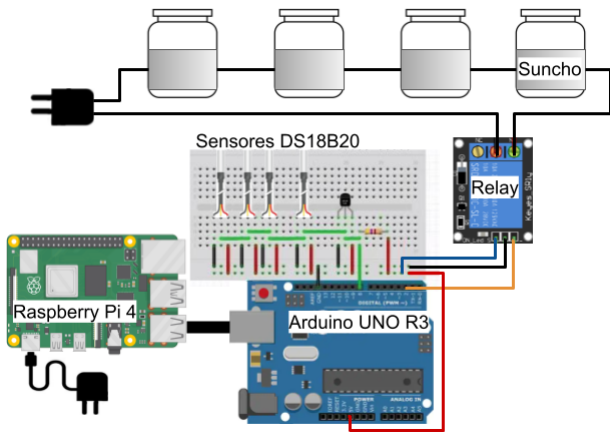


Figura 3: Esquema completo del sistema térmico. Los sensores de temperatura se encuentran sobre el protoboard en vez de en sus verdaderas posiciones (en el suncho y dentro de los reactores) para facilitar el entendimiento del esquema.

Se programó el Arduino para activar el relé cuando la

temperatura del suncho resultaba menor que una temperatura de corte (T_c), de modo de permitir el flujo de corriente hacia la resistencia para aumentar su temperatura, y para desactivarlo si la temperatura del suncho resultaba mayor a T_c . De esta forma, se realizó un circuito on/off alrededor de T_c , empleando pequeñas fluctuaciones de temperatura que no se reflejaron en cambios en el compost. La razón por la cual se decidió utilizar la temperatura del suncho como parámetro on/off, en lugar de la temperatura del compost, se debe a que el compost presenta cierta inercia térmica, mientras que el suncho, al ser un buen conductor térmico, posee menor resistencia y se calienta o enfría más rápidamente. Un ejemplo se puede observar en la Figura 4 a partir de una medición remota realizada para observar la evolución de temperatura del suncho y del compost, donde se controló remotamente la temperatura de corte, T_c , a: 55 °C, 50 °C, 52 °C y nuevamente 55 °C. Nótese que cada uno de estos cambios se evidencia en la rápida respuesta de la temperatura del suncho y en un gradual ajuste de la temperatura del compost.

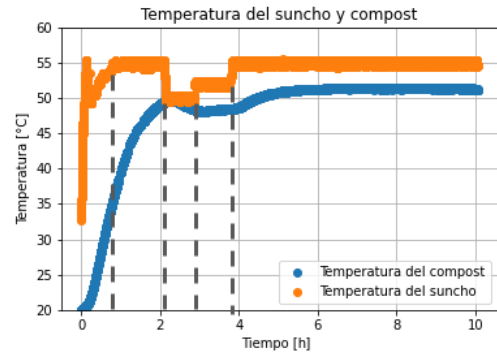


Figura 4: Temperatura del suncho y del compost en el tiempo para temperaturas de corte (T_c) de: 55 °C, 50 °C, 52 °C y 55 °C, monitoreadas a través de TeamViewer.

Puede notarse que al final, cuando la temperatura de la resistencia se encuentra en 55 °C, la temperatura del compost se estabiliza en 52 °C, que es la temperatura deseada. Esta diferencia de alrededor de 3 °C se debe a pérdidas y puede cambiar según las condiciones ambientales. Es por esto que es importante monitorear y mantener un control constante de la temperatura de corte durante todo el proyecto para realizar posibles modificaciones de manera remota. Durante el ensayo se utilizó una temperatura de corte de 60 °C, superior a las presentadas, a fin de compensar el descenso de la temperatura causado por la pérdida de la humedad del compost.

2.1.2. Trampa de agua

Dado que el compost se debe mantener húmedo en todo momento, el aire saliente del reactor es húmedo y se condensa en su trayectoria, formando gotas que pueden dañar los equipos electrónicos. Por esta razón, se colocó

una trampa de agua conteniendo una capa de algodón y sílica gel para atrapar la humedad en el aire saliente del reactor (Figura 5).

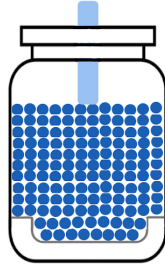


Figura 5: Esquema de la trampa de agua, ubicada a la salida del reactor.

2.1.3. Funcionamiento del equipo de biodegradabilidad

En cada serie, el aire proveniente del aireador circula a través de la manguera hasta el frasco conteniendo cal sodada (300 g) para capturar CO_2 presente en el aire. Luego, el aire circula hasta el frasco con agua destilada (800 ml) para humidificarse, ingresa al reactor donde se realiza el proceso de biodegradación y circula hacia la trampa de agua que atrapa su humedad. Finalmente, el aire arrastra el CO_2 emitido al sistema “Medición CO_2 ”. Allí, puede bifurcarse a través de dos válvulas solenoide (5/2 Euromatic R.1/8 220 VCC), ingresando a un sensor NDIR de CO_2 o a una trampa de CO_2 (frasco de polietileno con una solución 1 M de NaOH), como se muestra en la Figura 6.

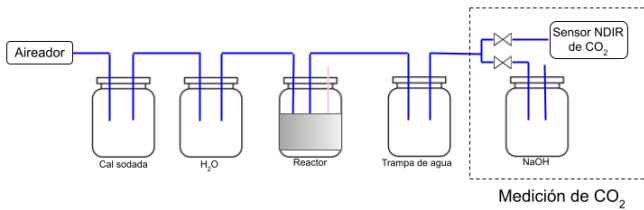


Figura 6: Esquema de una serie del equipo armado.

Para determinar el CO_2 atrapado en las trampas de NaOH se utilizó el proceso químico llamado titulación. Las electroválvulas actúan en modo de switch: cuando una se abre, la otra se cierra. En todo momento se encuentra normalmente abierta hacia la trampa realizada con NaOH y cada 6 horas se cierra esta válvula y se abre la que dirige el aire al sensor NDIR, tal como lo requiere la norma ISO 14855. Las mediciones a través de estos dos procesos se encuentran detalladas en las Sección 2.1.4 y 2.1.5.

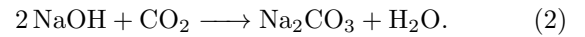
En la Figura 7 se visualiza una fotografía del equipo finalizado.



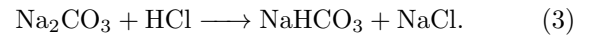
Figura 7: Fotografía del equipo finalizado.

2.1.4. Medición de CO_2 por titulación

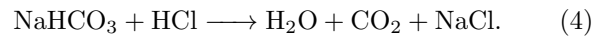
La medición de CO_2 se realizó a través del procedimiento químico llamado titulación [10]. Cuando el NaOH captura CO_2 produce carbonato de sodio (Na_2CO_3) y agua, mediante la siguiente reacción:



Para el proceso de titulación se tomó una muestra de 5 mL de la trampa de NaOH y se incorporaron dos gotas del indicador fenolftaleína. Este indicador se torna de color rosa cuando el pH es mayor a 7 y es transparente cuando el pH es menor o igual a 7. Paralelamente, se preparó una solución ($0,50 \pm 0,05$) M de HCl (Cicarelli) y se la incorporó a la muestra gota a gota mediante una bureta hasta observar el cambio de color de rosa a transparente. En ese instante, se consume completamente el exceso de NaOH para generar NaCl y el pH llega a 7. A este pH, el HCl reacciona con el carbonato para producir bicarbonato de sodio y cloruro de sodio, como muestra la siguiente reacción:



Luego, se le adicionaron dos gotas de naranja de metilo a la muestra y se le incorporó nuevamente HCl hasta que pasó de color naranja a rojo. Allí, el pH resultó igual a 4 y el bicarbonato reaccionó con el HCl para formar CO_2 , H_2O y NaCl, como muestra la siguiente reacción:



Así, la cantidad de HCl consumida en esta segunda reacción se utilizó para hallar la concentración del CO_2 atrapado ($g\text{CO}_2$) mediante la siguiente ecuación:

$$g\text{CO}_2 = \frac{V_{\text{HCl}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{muestra}} \times 44 \text{ g/mol}}, \quad (5)$$

donde V es el volumen de HCl consumido en la última reacción, C_{HCl} es la concentración de HCl, cuyo valor utilizado fue de 0,5 M, V_{NaOH} es el volumen de la solución

de NaOH que fue de 0,5 L y V_{muestra} es el volumen de la muestra tomada, 5 mL.

Este procedimiento se repitió una vez por día durante todo el ensayo, con el objetivo de determinar la cantidad de CO_2 capturado (Eq. (5)) para, a partir de la ecuación (1), obtener el porcentaje de biodegradabilidad de películas de almidón y nanocompuestos de almidón conteniendo NP-TiO₂.

2.1.5. Medición de CO_2 con sensor NDIR

Se usó un sensor NDIR (modelo MH-Z19) compatible con el Arduino Uno para medir la concentración de CO_2 . Este sensor es capaz de medir la concentración de CO_2 en el aire en partes por millón (ppm) hasta 5000 ppm con un error de 50 ppm + 5% del valor medido. Una vez encendido, requiere de 2 min hasta estabilizarse y que la medición permanezca constante (como se mantuvo encendido durante todo el ensayo, este tiempo no fue considerado), y no requiere calibración previa ya que dispone de un comando de autocalibración. Para probar la calibración, se midió la concentración de CO_2 de la cal sodada, cuyo valor esperado es 0 ppm, dado que la misma absorbe todo el CO_2 presente en la atmósfera.

En el ensayo se utilizaron válvulas solenoides para redirigir el aire proveniente de los reactores. En cada línea, se contó con una válvula normalmente abierta hacia la captura del CO_2 en el recipiente conteniendo NaOH. El procedimiento para este método es el siguiente: Cada 6 horas se cierra la válvula de la primera serie que redirige hacia el NaOH e inmediatamente se abre la válvula que redirige el aire hacia el sensor NDIR, para que el mismo mida la concentración de CO_2 proveniente del reactor de esa línea. Se mantiene la apertura durante 30 min (tiempo óptimo para lograr la estabilización del sensor de CO_2), se cierra y se reabre la que dirige el aire de la primera línea hacia el NaOH. Inmediatamente se cierra la válvula que dirige el aire hacia el NaOH de la segunda línea y se abre la que dirige hacia el sensor NDIR, de esa misma línea, durante el mismo tiempo de medición. Este cierre y apertura de válvulas se repitió para las demás líneas de manera consecutiva, y se reiniciaba cada 6 h, tal como lo requiere la norma ISO 14855. Así, el ensayo consistía en una medición cada 6 h de cada línea, teniendo 4 mediciones por día durante todos los días del ensayo.

Ya que el sensor mide la concentración en un intervalo de tiempo fue necesario convertir las mediciones de concentración (ppm) a gramos emitidos de cada línea empleando la ecuación:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{F \times C \times T \times 44}{22,414 \times 10^6}, \quad (6)$$

donde F es el flujo de aire incidente, C la concentración de CO_2 medida, T el tiempo de medición, 22,414 es el volumen de un mol de gas en L a presión y temperatura estándar, 44 el peso molecular del CO_2 (en g/mol) y 10^6

el factor de conversión. Así, M_{CO_2} es la cantidad de CO_2 (en g) emitido.

En cada medición se tomó un valor promedio de concentración (C) y se tomó como hipótesis que tal valor se mantendría constante durante las 6 h restantes hasta la siguiente medición. Así, en la ecuación (6), C es el valor promedio de concentración y T son los 360 minutos entre una medición y otra.

Finalmente, cada M_{CO_2} se sumó a la anterior y se reprodujo una medición acumulativa.

2.2. Fabricación de los Materiales

Para fabricar materiales termoplásticos se empleó: almidón de mandioca (18 wt% amilosa y 82 wt% amilopectina) provisto por la Cooperativa Agrícola e Industrial San Alberto Ltda. (Corrientes, Argentina), nanopartículas de óxido de titanio comerciales (Sigma-Aldrich), y glicerol (Sigma-Aldrich) y agua destilada como plastificantes.

Se prepararon dos sistemas, TPS (thermoplastic starch) y TPS/NP-TiO₂. Para el TPS, se mezcló glicerol (20% p/p) con agua destilada (20% p/p) en un agitador magnético a temperatura ambiente durante 5 min hasta lograr una mezcla homogénea que luego fue vertida sobre 60% p/p de almidón de mandioca. Los componentes se mezclaron manualmente hasta que toda la fase líquida fuese absorbida por el almidón. Luego, la mezcla fue tamizada con un tamaño de malla de 2 mm hasta obtener un polvo fino que se almacenó durante 24 h en contenedores sellados de acuerdo con Wang et. al. [11]. Para los nanocompuestos TPS/NP-TiO₂ se tomó una pequeña porción de la emulsión de glicerol con el agua destilada y se introdujo 1% p/p de almidón de NP-TiO₂. Luego, se utilizó un sonicador de punta con 5 pulsos de 1 minuto de tiempo muerto y 30 segundos de sonicación para dispersar las nanopartículas. La dispersión fue incorporada al almidón y el proceso continuó como en el caso de TPS.

Las películas se obtuvieron mediante el proceso de extrusión y termocompresión. Se empleó una extrusora de doble tornillo co-rotantes (Nanjing Kerke Extrusion equipment Co., Ltd. Jiangsu, China) con tornillo de 16 mm de diámetro y una razón de largo (L) a diámetro (D) de $L/D = 40$. El equipo cuenta con diez zonas de temperatura controlada a lo largo del barril de la extrusora equipados con un agujero cilíndrico de 4 mm. La velocidad de los tornillos fue de 120 rpm y el perfil de temperatura de 80 °C/100 °C/110 °C/120 °C/130 °C/140 °C/140 °C/140 °C/120 °C.

Luego del procesamiento de las mezclas por extrusión, se obtuvieron a la salida cordones de cada mezcla. El cordón de TPS se observó de color marrón claro, mientras que el del nanocompuesto resultó de color blanco y mucho mas flexible (Figura 8).



Figura 8: Material fabricado mediante extrusión. En marrón está el material TPS y en blanco el material TPS/NP-TiO₂.

Los cordones fueron estabilizados en todo momento en una cámara acondicionada a 56% de humedad relativa (solución saturada de bromuro de sodio, NaBr) [12] y luego fueron empleados para la preparación de películas usando una prensa hidráulica termostatzada siguiendo el procedimiento de Gillfillan [13]. Para ello, se pesó aproximadamente 4 g de cordón y se colocó entre dos hojas de teflón en la prensa que se calentó hasta 130 °C por 5 min. Luego, se incrementó la presión hasta 1 kPa durante 15 min y se aumentó la presión hasta 5 kPa durante otros 15 min. Una vez concluido el tiempo, se bajó la temperatura hasta los 40 manteniendo la presión de 5 kPa. Una vez llegada esa temperatura, se retiró el film resultante. Se repitió el mismo procedimiento hasta obtener 10 películas de cada material.

Las películas resultaron de aproximadamente 0,30 mm de espesor, y fueron acondicionadas en una atmósfera de 56% RH hasta su caracterización.

2.3. Caracterizaciones de los Materiales

2.3.1. Contenido de Humedad

Se determinó la humedad de las muestras a través de un método gravimétrico. Se tomaron 2 muestras de 0,5 g de cada material (m_i) y se colocaron en vasos precipitados. Luego, los vasos se colocaron en estufas a 100 °C por 24 h. Luego, se pesaron las muestras nuevamente (m_f). Finalmente, la humedad se calcula como la diferencia de masa:

$$H\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100. \quad (7)$$

El ensayo se realizó por duplicado.

2.3.2. Permeabilidad del Vapor de Agua

La permeabilidad del vapor de agua (WVP) es una característica de los materiales que nos indica la mayor o menor facilidad de impedir el paso de vapor de agua a través de sí. La misma se determinó para los films a temperatura ambiente (25 °C) usando un procedimiento ASTM E96-00 modificado [14]. Las muestras fueron colocadas en celdas circulares de acrílico conteniendo CaCl₂ y se almacenaron en desecadores a 70% RH (NaCl). Se determinó la velocidad de incremento de peso del sistema en el tiempo (G), midiendo la masa cada 24 h por diez días consecutivos. Finalmente, el valor de WVP fue calculado usando la ecuación (8):

$$WVP = \frac{Ge}{A\Delta P}, \quad (8)$$

donde e es el espesor, A el área, y ΔP la diferencia de presión de agua a 25 °C ($A\Delta P = 2238,56$). Se realizó el ensayo por duplicado, reportando el valor medio y el error como el desvío estándar.

2.4. Metodología del Ensayo

Se evaluó la biodegradabilidad de los materiales mediante la técnica de determinación de CO₂ y a partir de las fotografías de las muestras en el tiempo de entierro. Para el primero de los ensayos, cada reactor contenía 250 g de compost y 25 g de perlita mezclado, y una proporción 6:1 de compost seco - material seco. En el caso de la serie control positivo correspondía a 16,7 g de microcelulosa (Biopack), mientras que para las series ensayos a 20 g (considerando la humedad correspondiente que se encuentra en la sección 3.2), cortados en 2 cm x 2 cm. Además, se prepararon 4 soluciones de 0,5 L 1 M de NaOH, una para cada serie. La metodología consistía en regar y mezclar el compost y titular una vez por día todos los días. Además, cambiar el algodón y la silica gel cada dos días, dado que era el plazo máximo de contención que resistía. Tanto para las mediciones por titulación como las mediciones con el sensor, la incerteza proviene de la propagación de errores de las ecuaciones (5) y (6). Se realizaron dos clases de ensayos, uno con compost de residuos de poda de la Ciudad Autónoma de Buenos Aires, y otro con nuevas soluciones de NaOH, nueva celulosa (Biopack) y un nuevo compost proveniente de residuos agrícolas.

Por otro lado, se estimó el valor esperado de CO₂ (valor teórico) a partir de la fórmula del almidón C₆H₁₀O₅ y del glicerol C₃H₈O₃, asumiendo que todo el carbono presente se convertiría en CO₂. Teniendo en cuenta la cantidad de muestra utilizada y su humedad, se concluyó que el valor

esperado son 26,64 gramos de CO_2 :

$$g_{\text{teo CO}_2} = 26,64 \text{ g.}$$

Tal valor se tuvo en cuenta para la determinación de biodegradabilidad, en la ecuación (1).

Con el fin de obtener un resultado visual de la degradación de los materiales, se realizó un seguimiento fotográfico. Para ello, se colocaron 3 muestras de 2 cm x 2 cm entre dos mallas de plástico de 2 mm y se mezclaron en el compost. Se fotografiaron en el día 0 y en el día 6.

3. Resultados

3.1. Primeras Pruebas de Medición del CO_2 con Sensor NDIR

La medición de la concentración de CO_2 proveniente de la cal sodada con el sensor NDIR se encuentra en la Figura 9.

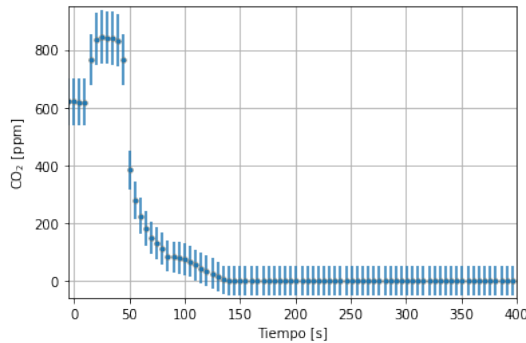


Figura 9: Concentración de CO_2 de la cal sodada.

Se puede observar que al conectar la manguera con aire proveniente de la cal sodada la concentración aumentó levemente debido al cambio brusco del aire, y luego se estabilizó en cero ppm, tal como se esperaba. Puede observarse que el tiempo de estabilización es de al menos 150 s.

Realizando una simulación previa para determinar el tiempo de medición del sensor, se colocó pasto en los reactores y se lo dejó evolucionar durante 3 días. Se tomaron mediciones cada 6 horas con distintos tiempos de medición. En la Figura 10 se observa una típica medición, siendo análoga para los demás casos.

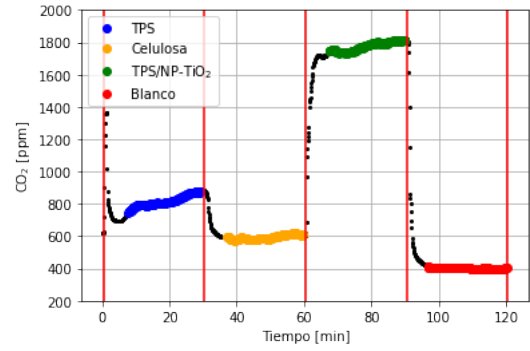


Figura 10: Concentración de CO_2 de las 4 series.

Las líneas rojas verticales indican el inicio y el fin entre un cambio de válvula a otra, es decir, separa la concentración de CO_2 de las 4 series. Tras realizar distintas mediciones, se decidió que el tiempo de medición en cada serie sea de 30 min y que en cada una de ellas se descartaran los primeros 5 min, que se encuentran en el gráfico marcados con líneas punteadas. Las diferentes pruebas ensayadas mostraron resultados sin diferencias significativas durante los 25 min resultantes de cada medición, por lo que se determinó el valor promedio y la incerteza instrumental.

3.2. Contenido de Humedad y Permeabilidad del Vapor de Agua de los Materiales

Los resultados del porcentaje de humedad y WVP de los materiales fabricados se encuentran en la Tabla 1.

Tabla 1: Contenido de humedad y permeabilidad de vapor de agua (WVP) de los films.

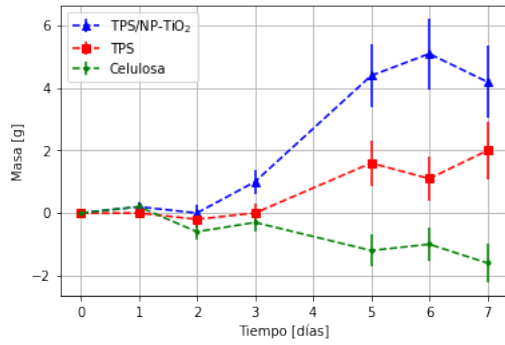
	Humedad (%)	WVP (g/msPa) $\times 10^{-9}$
TPS	$21,0 \pm 0,1^a$	$1,3 \pm 0,3^b$
TPS/NP-TiO ₂	$20,9 \pm 0,4^a$	$0,9 \pm 0,2^b$

^{a,b} Los valores con la misma letra no presentan diferencias significativas.

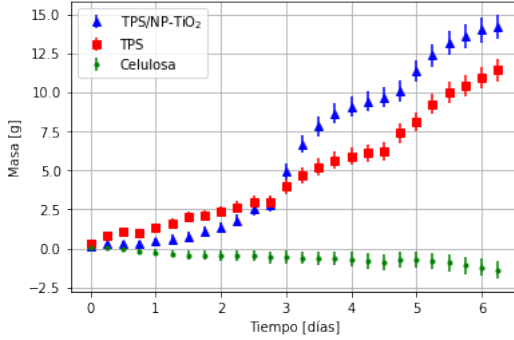
Los resultados tanto de humedad como de WVP de las películas TPS son consistentes con los reportados en la literatura [15] [13]. La adición de NP-TiO₂ no condujo a cambios significativos en estas propiedades.

3.3. Biodegradabilidad

En la Figura 11 se observa el resultado de la evolución de la masa de CO_2 medido por titulación y con el sensor NDIR en los 7 días del primer ensayo.



(a) Titulación



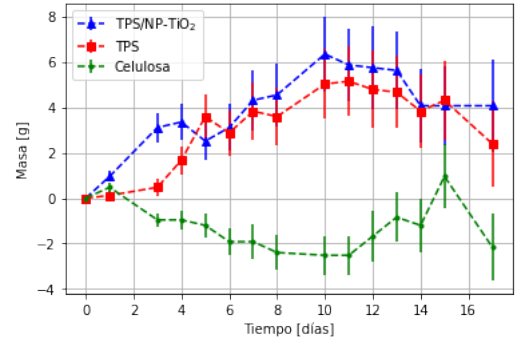
(b) Sensor NDIR

Figura 11: Evolución de la masa del CO₂ de las series, restadas por el blanco, (a) medido por titulación y (b) empleando el sensor NDIR.

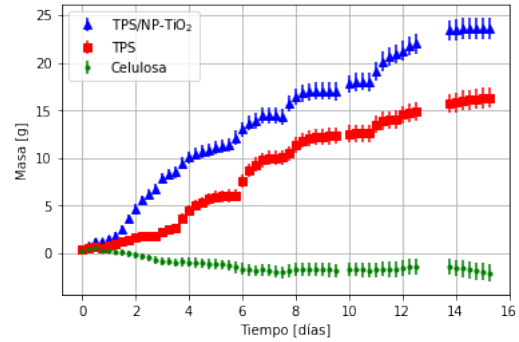
Puede observarse que la celulosa no se degradó. Dado que la celulosa había sido comprada hacía varios años, se sospechó que pudo haberse puesto añosa o en mal estado, o que requiriera mayor tiempo de hidrólisis y aún no hubiera empezado a degradarse. En las mediciones de ambas películas se observa la misma tendencia: una demora en la degradación durante los primeros 3 días, debido al proceso de hidrólisis que se genera inicialmente en el material cuando es enterrado, y luego, un marcado crecimiento de la degradación. El resultado del nanocompuesto, sin embargo, mostró un incremento significativo en su biodegradación respecto de TPS, tanto por la técnica de titulación como empleando el sensor NDIR. Este resultado sugiere que el agregado de NP-TiO₂ podría actuar como acelerador de la biodegradabilidad de un material. Por otro lado, se puede observar la degradación por titulación resultó diferente a la obtenida con el sensor. En el primer caso, la masa resultó constante a los 4 g, mientras que con el sensor alcanzó casi los 15 g y mantuvo una tendencia de degradación creciente. Se sospechó que esto pudo deberse a que los NaOH ya se encontraban usados, dado que se habían realizado ensayos anteriores con pasto.

Dados todos los problemas y sospechas que presentaba la medición anterior, se realizó una nueva medición empleando celulosa nueva, un compost más activo y nuevas

soluciones 1 M de NaOH. Los resultados de 15 días de medición se encuentran en la Figura 12.



(a) Titulación



(b) Sensor NDIR

Figura 12: Evolución de la masa del CO₂ de las series, restadas por el blanco, (a) medido por titulación y (b) empleando el sensor NDIR. La ausencia de las medidas del día 13, correspondientes a 4 mediciones, se debió a fallas externas. Dado que se presentan resultados acumulativos, se proyectaron los últimos 4 valores asumiendo que se mantenía la misma tendencia.

Comparando con el ensayo anterior (Figura 11), se puede observar que la hidrólisis se redujo los primeros días, debido a que se utilizó un compost nuevo más activo. Por otro lado, el nanocompuesto (TPS/NP-TiO₂) superó considerablemente la biodegradación respecto de TPS en la medición con el sensor NDIR, tal como ocurrió en el primer ensayo, pero no así con la titulación. Además, nuevamente la medición por titulación no se condijo con la del sensor NDIR, resultando la masa constante en alrededor de 5 g con la primera técnica y de cerca de 24 g con la segunda. Esto se debió a que la cantidad de solución de NaOH utilizada no fue suficiente para capturar todo el CO₂ emitido. El frasco utilizado (0,5 L) resultaba tener el mismo diámetro que altura, desfavoreciendo la probabilidad de que las burbujas de aire se rompieran y se absorbiera el CO₂ por la solución. Por tanto, se recomienda utilizar una mayor columna de solución y piedras difusoras para generar burbujas de menor tamaño, y así, aumentar la probabilidad de que las burbujas sean capturadas. Nuevamente, puede

observarse que la celulosa no se degradó. Dado que la medición fue de 15 días y en general los ensayos de medición de biodegradabilidad llevan 2 o 3 meses, es posible que aun la celulosa no haya empezado a degradarse, por lo que se recomienda extender el tiempo de medición. Las pequeñas ondas irregulares en el crecimiento de las curvas se deben al riego: a mayor intensidad de riego, más rápido el crecimiento. Por tanto, cuanto mejor hidratado se mantenga el compost, la biodegradación resultará más rápida.

En la Figura 13 se exhiben los resultados de la biodegradabilidad de los materiales fabricados, siguiendo la ecuación (1) con el valor esperado de 26,64 g.

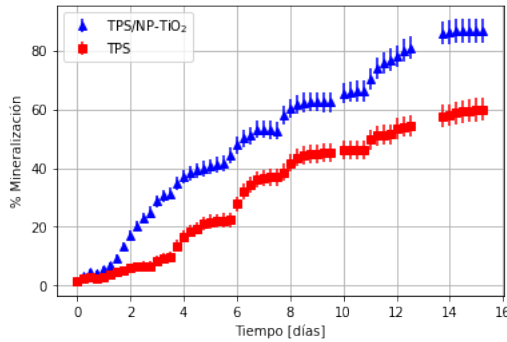


Figura 13: Porcentaje de mineralización en función del tiempo para TPS y TPS/NP-TiO₂.

Durante el estudio de 15 días, la película de almidón sin nanopartículas (TPS) se degradó un $(61 \pm 4)\%$. La hipótesis es que es muy probable que esta película no haya alcanzado el 90% de biodegradación por falta de tiempo, ya que se tiene certeza de que alcanzaría el 90% porque el almidón y el glicerol son biodegradables [16]. Por otro lado, el material con agregado de NP-TiO₂ degradó un $(88 \pm 4)\%$. Dado que se encuentra a menos de un sigma del 90%, el material puede ser clasificado como biodegradable según la norma ISO 14855. El hecho de que la incorporación de NP-TiO₂ disminuyera el tiempo de biodegradabilidad de las películas de almidón fue un resultado sorprendente, considerando que de antaño se ha pensado que las nanopartículas retrasarían la degradación de un material biodegradable como el TPS. Sin embargo, estudios recientes indican que este tipo de nanopartículas acelera significativamente el proceso de degradación, argumentando que las NP-TiO₂ podrían asistir al proceso de hidrólisis inicial [17]

A modo comparativo, se graficaron juntas las curvas de los diferentes ensayos hasta el día 6 (Figura 14). La diferencia física entre estos ensayos fue el compost y la celulosa, y se puede observar que ambos mantienen la misma tendencia. El aparente desfase entre las ondas de crecimiento se debe al diferente tiempo y cantidad de agua adicionada en cada caso.

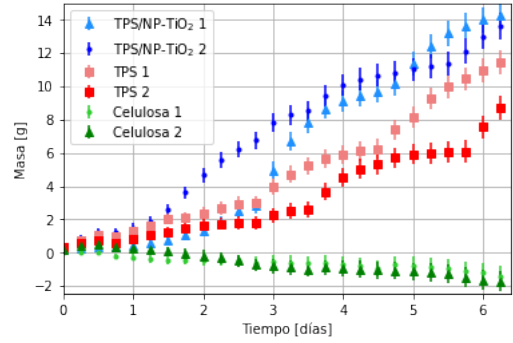


Figura 14: Evolución de la masa del CO₂ de las series restadas por el blanco para ambos ensayos.

Este mismo comportamiento puede observarse en el seguimiento fotográfico de las películas en el día 0 y el día 6 (Figura 15). En el día 6 ambos materiales casi desaparecieron por completo, quedando algunos pequeños trozos casi imperceptibles. Sin embargo, el porcentaje de biodegradación mostrado en Figura 13 revela una degradación de aproximadamente 30% para TPS y alrededor de 50% para TPS/NP-TiO₂. Esto se debe a que cuando un material se biodegrada se forman microplásticos que contienen aún mucho carbono para degradar. Es por ello que es de importancia contar con un equipo que analice la biodegradabilidad de los materiales.

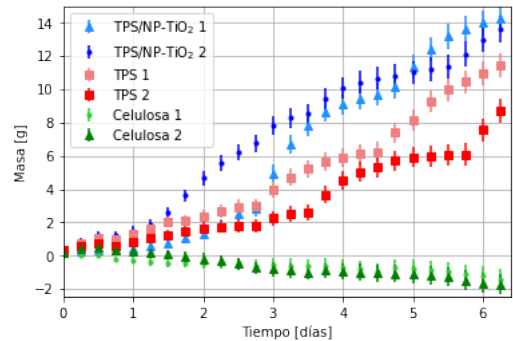


Figura 15: Seguimiento fotográfico de las películas de TPS y TPS/NP-TiO₂.

4. Conclusiones

Se fabricó un equipo para estudiar la biodegradabilidad de materiales a base de polímeros en condiciones de compostaje bajo la norma ISO 14855 logrando la automatización de la adquisición de datos con un sensor NDIR, obteniendo resultados más confiables que la clásica medición a través de titulación. Los resultados de la biodegradabilidad de películas a base almidón de mandioca y nanocompuestos de almidón y NP-TiO₂ fabricadas por extrusión y termocompresión mostraron que la incorporación de estas nanopartículas conducía a una más rápida

degradación de los materiales. En 15 días el material TPS se degradó un $(61 \pm 4)\%$, mientras que el nanocompuesto TPS/NP-TiO₂ alcanzó el 90% de degradación, siendo entonces calificado como material biodegradable según norma ISO. No se logró alcanzar la biodegradabilidad del 90% de TPS debido a que la cantidad de soluciones de NaOH empleadas no fueron suficientes para absorber tanta concentración CO₂ en el tiempo de ensayo empleado. Por lo tanto, se recomienda utilizar piedras difusoras para disminuir el tamaño de las burbujas y una mayor columna de solución para aumentar las probabilidades de absorción. Además, se observó con un seguimiento fotográfico que a los 6 días las muestras casi desaparecieron por completo, mientras que el resultado del equipo mostraba una degra-

dación de 30% y 50% para TPS y TPS/NP-TiO₂, respectivamente, concluyendo sobre la gran importancia de contar con un equipo capaz de determinar la biodegradabilidad. La adición de nanopartículas de TiO₂ no mostró diferencias significativas en la humedad y el WVP de las películas a base de almidón; sin embargo, si bien se requiere de más estudios, las NP-TiO₂ podrían ser muy prometedoras en potenciales aplicaciones como aceleradores de la desintegración de polímeros compostables.

Finalmente, tras los exitosos resultados, se puede concluir que se logró desarrollar un equipo respirométrico capaz de determinar en forma automatizada la biodegradabilidad en compost de materiales poliméricos bajo la norma ISO-14855.

Referencias

- [1] PEMRSG. Annual production of plastics worldwide from 1950 to 2020. <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>, 2021. Accedido: 5 de agosto, 2021.
- [2] Ali Chamas, Hyunjin Moon, Jiajia Zheng, Yang Qiu, Tarnuma Tabassum, Jun Hee Jang, Mahdi Abu-Omar, Susannah L Scott, and Sangwon Suh. Degradation rates of plastics in the environment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(9):3494–3511, 2020.
- [3] Plastic Oceans International. Plastic pollution facts. <https://plasticoceans.org/the-facts/>, 2021. Accedido: 29 de diciembre, 2021.
- [4] L. Parker. Here’s how much plastic trash is littering the earth. <https://www.nationalgeographic.com/science/article/plastic-produced-recycling-waste-ocean-trash-debris-environment>, 2018. Accedido: 29 de diciembre, 2021.
- [5] IUPAC. Biodegradable polymer. <https://goldbook.iupac.org/terms/view/BT07169>, 2014. Accedido: 5 de agosto, 2021.
- [6] A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, and S. Ahmed. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. *Biotechnology advances*, 26(3):246–265, 2008.
- [7] ISO 14855. Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions - method by analysis of evolved carbon dioxide. 2012.
- [8] EN 13432. Packaging - requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation - test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging. 2000.
- [9] Sima Asadi and Sajad Pirsa. Production of biodegradable film based on polylactic acid, modified with lycopene pigment and tio 2 and studying its physicochemical properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(2):433–444, 2020.
- [10] Gaurav Kale, Rafael Auras, Sher Paul Singh, and Ramani Narayan. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions. *Polymer testing*, 26(8):1049–1061, 2007.
- [11] Yuan-Yuan Wang and Gi-Hyung Ryu. Physicochemical and antioxidant properties of extruded corn grits with corn fiber by co2 injection extrusion process. *Journal of Cereal Science*, 58(1):110–116, 2013.
- [12] Lucía Famá, Silvia Goyanes, and Lía Gerschenson. Influence of storage time at room temperature on the physicochemical properties of cassava starch films. *Carbohydrate Polymers*, 70(3):265–273, 2007.
- [13] Paula González-Seligra, Lucas Guz, Oswaldo Ochoa-Yepes, Silvia Goyanes, and Lucía Famá. Influence of extrusion process conditions on starch film morphology. *Lwt*, 84:520–528, 2017.

- [14] Oswaldo Ochoa-Yepes, Luciana Di Goglio, Silvia Goyanes, Adriana Mauri, and Lucía Famá. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate polymers*, 208:221–231, 2019.
- [15] Maria Alejandra Bertuzzi, EF Castro Vidaurre, M Armada, and JC Gottifredi. Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of food engineering*, 80(3):972–978, 2007.
- [16] AC Souza, RFES Benze, ES Ferrão, C Ditchfield, ACV Coelho, and CC Tadini. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT-Food Science and Technology*, 46(1):110–117, 2012.
- [17] Adolfo del Campo, Eva de Lucas-Gil, Fernando Rubio-Marcos, Marina P Arrieta, Marta Fernández-García, José F Fernández, and Alexandra Muñoz-Bonilla. Accelerated disintegration of compostable ecovio polymer by using zno particles as filler. *Polymer Degradation and Stability*, 185:109501, 2021.

A. Código Utilizado

El código para el Arduino utilizado para el monitoreo y control de los sensores de temperatura, del sensor NDIR de CO₂, de las válvulas y de los relés es el siguiente:

```
1 #include <Arduino.h>
2 #include <OneWire.h>
3 #include <DallasTemperature.h>
4 #include <MHZ19.h>
5 #include <SoftwareSerial.h>
6
7
8 #define baudrate 9600
9 #define pinDatosDQ 2
10 #define pinRelayTemp 3
11 #define pinRelayValvulaCO2_1 4
12 #define pinRelayValvulaCO2_2 6
13 #define pinRelayValvulaCO2_3 8
14 #define pinRelayValvulaCO2_4 10
15 #define pinRelayValvulaCompost_1 5
16 #define pinRelayValvulaCompost_2 7
17 #define pinRelayValvulaCompost_3 9
18 #define pinRelayValvulaCompost_4 11
19 #define pinRx 12
20 #define pinTx 13
21
22
23 // Constructors
24 OneWire myOneWire(pinDatosDQ);
25 DallasTemperature sensorDS18B20(&myOneWire);
26 MHZ19 myMHZ19;
27 SoftwareSerial mySerial(pinRx, pinTx);
28
29
30 // Time intervals
31
32 #define compostTime 14400000 // 4h
33 #define co2Time 1800000 // 30 mins.
34
35 const int loopTime = 5000;
36 unsigned long currentTime = 0;
37 unsigned long previousTime = 0;
38
39
40 // Which CO2 sensor is being used. 0 means the sensor isn't being used.
41 int useSensor = 0;
42
43
44 // Cutoff temperature for the compost
45 const unsigned int cutoffTemp = 60;
46
47
48 void setup() {
49     // Serials
50     Serial.begin(baudrate);
51     mySerial.begin(baudrate);
52
53     sensorDS18B20.begin();
54     myMHZ19.begin(mySerial);
55
56     // Relay pins
57     pinMode(pinRelayTemp, OUTPUT);
58     pinMode(pinRelayValvulaCO2_1, OUTPUT);
59     pinMode(pinRelayValvulaCO2_2, OUTPUT);
60     pinMode(pinRelayValvulaCO2_3, OUTPUT);
61     pinMode(pinRelayValvulaCO2_4, OUTPUT);
62     pinMode(pinRelayValvulaCompost_1, OUTPUT);
63     pinMode(pinRelayValvulaCompost_2, OUTPUT);
64     pinMode(pinRelayValvulaCompost_3, OUTPUT);
65     pinMode(pinRelayValvulaCompost_4, OUTPUT);
```



```

66
67 // Calibrate CO2 sensor
68 myMHZ19.autoCalibration();
69
70 // Initialize valves
71 digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_1, LOW);
72 digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_2, LOW);
73 digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_3, LOW);
74 digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_4, LOW);
75 digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_1, HIGH);
76 digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_2, HIGH);
77 digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_3, HIGH);
78 digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_4, HIGH);
79 }
80
81
82 void loop() {
83 // CO2 sensor
84 Serial.print(myMHZ19.getCO2());
85 Serial.print(",");
86
87 // millis() can run without an overflow for up to 5 months
88 currentTime = millis();
89
90 if (useSensor != 0) {
91     for (int i = 1; i <= 4; i++) {
92         if (i == useSensor) {
93             // CO2 valve
94             Serial.print("Prendido");
95             Serial.print(",");
96             // Compost valve
97             Serial.print("Apagado");
98             Serial.print(",");
99         } else {
100             // CO2 valve
101             Serial.print("Apagado");
102             Serial.print(",");
103             // Compost valve
104             Serial.print("Prendido");
105             Serial.print(",");
106         }
107     }
108
109     if (currentTime - previousTime >= co2Time) {
110         previousTime = currentTime;
111
112         if (useSensor == 1) {
113             // Turn CO2 valve 1 off
114             digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_1, HIGH);
115             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_1, LOW);
116             // Turn CO2 valve 2 on
117             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_2, HIGH);
118             digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_2, LOW);
119
120             useSensor = 2;
121         } else if (useSensor == 2) {
122             // Turn CO2 valve 2 off
123             digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_2, HIGH);
124             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_2, LOW);
125             // Turn CO2 valve 3 on
126             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_3, HIGH);
127             digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_3, LOW);
128
129             useSensor = 3;
130         } else if (useSensor == 3) {
131             // Turn CO2 valve 3 off
132             digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_3, HIGH);
133             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_3, LOW);
134             // Turn CO2 valve 4 on
135             digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_4, HIGH);

```

```

136         digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_4, LOW);
137
138         useSensor = 4;
139     } else {
140         // Turn CO2 valve 4 off
141         digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_4, HIGH);
142         digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_4, LOW);
143
144         useSensor = 0;
145     }
146 }
147 } else { // useSensor = 0
148     for (int i = 1; i <= 4; i++) {
149         // CO2 valve
150         Serial.print("Apagado");
151         Serial.print(",");
152         // Compost valve
153         Serial.print("Prendido");
154         Serial.print(",");
155     }
156
157     if (currentTime - previousTime >= compostTime) {
158         previousTime = currentTime;
159
160         // Turn CO2 valve 1 on
161         digitalWrite(pinRelayValvulaCO2_1, HIGH);
162         digitalWrite(pinRelayValvulaCompost_1, LOW);
163
164         useSensor = 1;
165     }
166 }
167
168 // Temperature sensors
169 sensorDS18B20.requestTemperatures();
170 Serial.print(sensorDS18B20.getTempCByIndex(0));
171 Serial.print(",");
172 Serial.print(sensorDS18B20.getTempCByIndex(1));
173 Serial.print(",");
174 Serial.print(sensorDS18B20.getTempCByIndex(2));
175 Serial.print(",");
176 Serial.print(sensorDS18B20.getTempCByIndex(3));
177 Serial.print(",");
178 Serial.print(sensorDS18B20.getTempCByIndex(4));
179 Serial.print(",");
180
181 if (sensorDS18B20.getTempCByIndex(3) <= cutoffTemp) {
182     // Turn relay on
183     digitalWrite(pinRelayTemp, LOW);
184     Serial.println("Prendido");
185 } else {
186     // Turn relay off
187     digitalWrite(pinRelayTemp, HIGH);
188     Serial.println("Apagado");
189 }
190
191 delay(loopTime);
192 }

```

Este código mide e imprime en consola la concentración de CO₂ en el aire que fluye por el sensor, la temperatura de los reactores, la temperatura del suncho, los estados de las válvulas y el estado del relé de temperatura cada aproximadamente seis segundos. Además, en base a si la temperatura del suncho es menor o mayor que la temperatura de corte `cutoffTemp` abre o cierra el relé del circuito de temperatura para controlar la temperatura de los reactores. También, se encarga de alternar los estados de las válvulas para que cambie el camino por el que fluye el aire para cada serie. De esta manera, el aire con CO₂ puede llegar al sensor o a la trampa de NaOH tan seguido como lo queramos según los valores de las variables `compostTime` y `co2Time`.

El código escrito en Python utilizado para almacenar lo que el Arduino imprime en consola es el siguiente:

```

1 import serial
2 import os

```

```

3 from datetime import datetime
4
5
6 arduino_port = "/dev/ttyUSB0" #serial port of Arduino
7 baud = 9600 #arduino uno runs at 9600 baud
8
9 ser = serial.Serial(arduino_port, baud)
10 print(f"Connected to Arduino port {arduino_port}")
11
12 now = datetime.now()
13 folder_name = now.strftime('%Y-%m-%d_%H-%M-%S')
14
15 os.makedirs(f"./measurements/full-x4/{folder_name}")
16 print(f"Created folder {folder_name}")
17
18 measurement = 0 #start at 0 because our header is 0 (not real data)
19 while True:
20     if measurement % 100 == 0:
21         fileName = f"./measurements/full-x4/{folder_name}/data_{int(measurement / 100)}.csv"
22         print(f"{fileName} created")
23         file = open(fileName, "w")
24         file.write("Date_Time,CO2,Estado_Valvula_CO2_1,Estado_Valvula_Compost_1,Estado_Valvula_CO2_2,
Estado_Valvula_Compost_2,Estado_Valvula_CO2_3,Estado_Valvula_Compost_3,Estado_Valvula_CO2_4,
Estado_Valvula_Compost_4,Temp_Compost_1,Temp_Compost_2,Temp_Compost_3,Temp_Compost_4,Temp_Suncho,
Estado_Suncho\n")
25
26     data = str(ser.readline())
27     now = datetime.now()
28     data = now.strftime("%d/%m/%Y_%H:%M:%S") + "," + data[2:-5] + "\n"
29     print(data)
30
31     file.write(data) #write data with a newline
32     measurement += 1
33
34     if measurement % 100 == 0 and measurement != 0:
35         file.close()
36         print(f"{fileName} completed")

```

Este código imprime en consola el día y hora de la medición, la concentración de CO₂, los estados de las válvulas, los valores de las temperaturas medidas y el estado del relé del circuito de temperatura. Además, guarda estos valores en varios archivos de formato .csv y los separa en carpetas cuyos nombres son las fechas correspondientes para mantenerlos ordenados. Cada archivo contiene 100 mediciones. Se separaron las mediciones en muchos archivos ya que en caso de que algo falle (por ejemplo, un corte de luz) solo se pueden llegar a perder las últimas 100 mediciones y no todas.