

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



TESIS DOCTORAL

“Influencia de la presencia de materiales plásticos
biodegradables en la recuperación de residuos de envases
y embalajes”

Autor:

David Bertomeu Perelló

Dirigida por:

Dr. Juan López Martínez

Dra. M^a Dolores Samper Madrigal

Fecha de presentación:

Marzo 2018

**A mis padres y hermana,
por trazar cada línea de
lo que ahora soy.**

Agradecimientos

Ya hace un tiempo esta “aventura” llamada Tesis comenzó, tiempo en el que ha habido de todo y el cual va a terminar y echare de menos.

Me gustaría recordar a todo el mundo que me ha acompañado durante esta grata experiencia. Echando la vista atrás, las primeras personas que me vienen a la mente son los directores de la Tesis: Al Dr. Juan López Martínez por darme la oportunidad de desarrollar este magnífico trabajo con él, también por guiarme con sus sabios consejos durante estos tres años y por estar siempre cuando lo necesitaba. También a la Dra. M^a Dolores Samper Madrigal, por su ayuda y su gran paciencia en todo momento para la realización de la misma.

Además quiero agradecer al Dr. Rafael A. Balart Gimeno por iniciarme en el mundo de la investigación. Y a los doctores del departamento de Ciencia de Materiales a la Dra. Lourdes Sánchez Nácher y al Dr David Gacia Sanoguera como maravillosas personas y científicos.

A mis compañeros de laboratorio que han hecho que esta tesis sea posible. Ya que sin su ayuda no hubiera sido tan enriquecedor este trabajo.

Y como no a mi familia por su confianza y apoyo incondicional.

RESUMEN

“Influencia de la presencia de materiales plásticos biodegradables en la recuperación de residuos de envases y embalajes”

En los últimos años el consumo de plásticos ha aumentado considerablemente, lo que conlleva una problemática asociada a la gran cantidad de residuos que se generan. La sociedad, cada vez más concienciada con la conservación del medio ambiente, demanda nuevas alternativas más sostenibles, como por ejemplo el desarrollo de polímeros procedentes de recursos renovables.

Este tipo de polímeros respetuosos con el medio ambiente puede suponer un problema en el reciclado de los envases y embalajes, ya que a día de hoy las líneas de triaje y selección de polímeros en las plantas de reciclaje no están preparadas para la detección de los polímeros biodegradables. Con lo cual los materiales reciclados pueden llegar a contener trazas de polímeros biodegradables en los polímeros reciclados lo que puede suponer un problema de pérdida de propiedades.

El principal objetivo de esta tesis doctoral es estudiar la influencia de los plásticos biodegradables en el reciclado de diferentes polímeros ampliamente usados en envases y embalajes. Para ello se ha simulado la contaminación con materiales biodegradables, planteando la realización de diferentes mezclas utilizando como matrices polímeros reciclados provenientes de envases, PS, PP y PET, mezclados con diferentes polímeros biodegradables, PLA, PHB, TPS y PBS, a diferentes porcentajes (2,5; 5; 7,5; 10 y 15) en peso.

Las diferentes mezclas fueron procesadas primero por extrusión para obtener un mezclado homogéneo y posteriormente por moldeo por inyección para obtener las probetas necesarias para su caracterización.

La adición de polímeros biodegradables afecta a las propiedades mecánicas y térmicas del PS. A partir del 5% de TPS, PLA y PHB las propiedades mecánicas del PS se ven afectadas negativamente, disminuyendo el alargamiento a la rotura a partir de un 5% de los polímeros biodegradables. En cambio, la resistencia a tracción a partir del 5% de TPS y PHB disminuye pero permanece constante para las mezclas con

PLA. Por otro lado, el módulo de Young a partir de un 2,5% de polímeros biodegradables disminuye debido a la incompatibilidad de estos materiales y el PS. Además, porcentajes superiores al 7,5% de los polímeros biodegradables provoca un aumento del índice de fluidez, y la temperatura de reblandecimiento VICAT se ve afectada a partir de un 5% de los polímeros biodegradables, siendo las mezclas de PS-PHB las más afectadas en las propiedades térmicas.

Las propiedades mecánicas y térmicas del PP reciclado se ven afectadas con la adición de polímeros biodegradables. A partir de un 2,5% de polímero biodegradable en la mezcla disminuye la resistencia a tracción y el alargamiento a la rotura. En cambio, el módulo de Young presenta tendencia diferentes según el polímero biodegradable presente en la mezcla con PP, en el caso de las mezclas con PLA a medida que aumenta el porcentaje de este polímero biodegradable aumenta el módulo, el módulo de Young de las mezclas PP-PHB permanece constante sin influencia del porcentaje de PHB y para las mezclas PP-TPS disminuye el módulo de Young a partir de un 7,5% de TPS. Por otro lado, el índice de fluidez de las mezclas PP-TPS permanece constante para los diferentes porcentajes, pero la presencia de más del 5% de PLA y PHB provoca un aumento del índice de fluidez. Sin embargo, la temperatura de reblandecimiento VICAT disminuye a partir de un 2,5% de polímeros biodegradables, siendo las mezclas de TPS las más afectadas.

Mediante el análisis de espectroscopia infrarroja FTIR se puede detectar la presencia de los materiales biodegradables como impurezas en PS y PP reciclado debido a que los tres polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) presentan una banda característica del grupo carbonilo entre 1790 y 1750 cm^{-1} , esta característica es importante ya que con un equipo FTIR los productores de material reciclado pueden eliminar de su producción este tipo de polímeros.

El PET reciclado se ve afectado negativamente con presencia de PLA, TPS, PHB y PBS. A partir del 2,5% de los polímeros biodegradables la resistencia a tracción, el módulo de Young y el alargamiento a la rotura disminuyen drásticamente, reduciendo la resistencia a tracción un 11,5%, 16,2%, 24,1% y 49,1% con la adición del 5% de PLA, PHB, TPS y PBS respectivamente. En el estudio de envejecimiento natural realizado sobre las muestras PET-PLA, PET-PHB y PET-TPS un año más tarde se observó que las mezclas PET-PHB eran muy frágiles y en el proceso de inyección los expulsos fracturaban las probetas inyectadas. En cambio, la inyección de las mezclas PET-TPS provocaba un oscurecimiento de las probetas, síntoma de degradación, y una elevada fragilidad. Sin embargo, las mezclas PET-PLA se

inyectaron correctamente pero las propiedades mecánicas obtenidas fueron peores que las de un año antes. Estos resultados nos indican que el almacenamiento en condiciones normales de mezclas de PET y polímeros biodegradables provocan un empeoramiento de las propiedades.

RESUM

"Influència de la presència de materials plàstics biodegradables en la recuperació de residus d'envasos i embalatges"

En els últims anys el consum de plàstics ha augmentat considerablement, sent una problemàtica a causa de la gran quantitat de residus que es generen. La societat, cada vegada més conscienciada amb la conservació del medi ambient, demanda noves alternatives més sostenibles, com per exemple el desenrotllament de polímers procedents de recursos renovables.

Este tipus de polímers respectuosos amb el medi ambient pot suposar un problema en el reciclatge dels envasos i embalatges, ja que a hores d'ara les línies de triatge i selecció de polímers en les plantes de reciclatge no estan preparades per a la detecció dels polímers biodegradables. Amb la qual cosa els materials reciclatges poden arribar a contindre traces de polímers biodegradables en els polímers reciclats el que pot suposar un problema de pèrdua de propietats.

El principal objectiu d'esta tesi doctoral va ser estudiar la influència dels plàstics biodegradables en el reciclatge de diferents polímers àmpliament usats en envasos i embalatges. Per a això s'ha simulat la contaminació amb materials biodegradables. Per a això es va plantejar realitzar diferents mescles utilitzant com a matrius polímers reciclats provinents d'envasos, PS, PP i PET, mesclats amb diferents polímers biodegradables, PLA, PHB, TPS i PBS, a diferents percentatges (2,5; 5; 7,5; 10 i 15) en pes.

Les diferents mescles van ser processades primer per extrusió per a obtindre un mesclat homogeni i posteriorment per moldeig per injecció per a obtindre les provetes necessàries per a la seua caracterització.

"L'addició de polímers biodegradables afecta les propietats mecàniques i tèrmiques del PS. A partir del 5% de TPS, PLA i PHB les propietats mecàniques del PS es veuen afectades negativament, disminuint l'allargament a la ruptura a partir d'un 5% dels polímers biodegradables. En canvi, la resistència a tracció a partir del 5% de TPS i PHB disminueix però roman constant per a les mescles amb PLA. D'altra banda, el

mòdul de Young a partir d'un 2,5% de polímers biodegradables disminueix a causa de la incompatibilitat d'estos materials i el PS. A més, percentatges superiors al 7,5% dels polímers biodegradables provoca un augment de l'índex de fluïdesa i la temperatura de reblaniment VICAT es veu afectada partir d'un 5% dels polímers biodegradables, sent les mescles de PS-PHB les més afectades en les propietats tèrmiques.

Les propietats mecàniques i tèrmiques del PP reciclatge es veuen afectades amb l'addició de polímers biodegradables. A partir d'un 2,5% de polímer biodegradable en la mescla disminueix la resistència a tracció i l'allargament a la ruptura. En canvi, el mòdul de Young presenta una tendència diferent segons el polímer biodegradable present en la mescla amb PP, en el cas de les mescles amb PLA a mesura que augmenta el percentatge d'este polímer biodegradable augmenta el mòdul, el mòdul de Young de les mescles PP-PHB roman constant sense influència del percentatge de PHB i per a les mescles PP-TPS disminueix el mòdul de Young a partir d'un 7,5% de TPS. D'altra banda, l'índex de fluïdesa de les mescles PP-TPS roman constant per als diferents percentatges, però la presència de més del 5% de PLA i PHB provoca un augment de l'índex de fluïdesa. No obstant això, la temperatura de reblaniment VICAT disminueix a partir d'un 2,5% de polímers biodegradables, sent les mescles de TPS les més afectades.

Per mitjà de l'anàlisi d'espectroscòpia infraroja FTIR es pot detectar la presència dels materials biodegradables com a impureses en PS i PP reciclat pel fet que els tres polímers biodegradables (PLA, PHB i TPS) presenten una banda característica del grup carbonilo entre 1790 i 1750 cm^{-1} , esta característica és important ja que amb un equip FTIR els productors de material reciclatge poden eliminar de la seua producció este tipus de polímers

El PET reciclatge es veu afectat negativament amb presència de PLA, TPS, PHB i PBS. A partir del 2,5% dels polímers biodegradables, la resistència a tracció, el mòdul de Young i l'allargament a la ruptura disminueixen dràsticament, reduint la resistència a tracció un 11,5%, 16,2%, 24,1% i 49,1% amb l'addició del 5% de PLA, PHB, TPS i PBS respectivament. En l'estudi d'envelliment natural realitzat sobre les mostres PET-PLA, PET-PHB i PET-TPS un any més tard es va observar que les mescles PET-PHB eren molt fràgils i en el procés d'injecció els expulsors fracturaven les provetes injectades. En canvi, la injecció de les mescles PET-TPS provocava un enfosquiment de les provetes, símptoma de degradació, i una elevada fragilitat. No obstant això, les mescles PET-PLA es van injectar correctament però les propietats mecàniques obtingudes van ser pitjors que les d'un any abans. Estos resultats ens indiquen que

l'emmagatzemament en condicions normals de mescles de PET i polímers biodegradables provoquen un empitjorament de les propietats.

SUMMARY

“Influence of the presence of biodegradable plastic materials in the recovery of waste from packaging”

Plastic consumption has increased in recent years causing a downside in terms of waste generation. Social consciousness regarding the conservation of the environment has considerably increased and so, new society demand more sustainable alternatives, such as the development of polymers from renewable resources.

This type of environmentally friendly polymers can pose a problem in the recycling of packaging, as today the triage process and selection of polymers in the recycling plants are not prepared for the detection of biodegradable polymers. As a result, recycled materials may contain traces of biodegradable polymers in recycled polymers, which can lead to a loss of properties.

The main objective of this doctoral thesis was to study the influence of biodegradable plastics in the recycling of different widely-used polymers in packaging. Thus, contamination with biodegradable materials has been simulated. For this purpose, it was proposed to make different blends using recycled polymer matrixes of PS, PP and PET containers, which are blended with different biodegradable polymers, PLA, PHB, TPS and PBS, at different percentages (2,5; 5; 7,5; 10 y 15) by weight.

The different blends were processed first by extrusion to obtain homogeneous mixing and then by injection molding to obtain the specimens necessary for their

Biodegradable polymers addition affects the mechanical and thermal properties of PS. From 5% of TPS, PLA and PHB, mechanical properties of PS are negatively affected, decreasing the elongation at break from 5% of the biodegradable polymers. Nevertheless, tensile strength, from 5% of TPS and PHB, decreases but remains constant for mixtures with PLA. On the other hand, the Young's modulus from 2.5% of biodegradable polymers decreases due to the incompatibility of these materials and the PS. In addition to this, blends with percentages higher than 7.5% of the biodegradable polymers cause a melt flow index and increase and the VICAT softening temperature is affected by 5% of the biodegradable polymers. PS-PHB blends are the most affected in terms of thermal properties.

Mechanical and thermal properties of the recycled PP are affected by the addition of biodegradable polymers. From 2.5% of biodegradable polymer in the blend, tensile strength and elongation at break decrease. In contrast, Young's modulus shows different trends depending on the biodegradable polymer present in the blend with PP. In the case of blends with PLA the percentage of this biodegradable polymer increases, as the modulus increases as well. The Young's modulus of the mixtures PP-PHB remains constant without any influence of the PHB percentage; and it does decrease in PP-TPS blends as the Young's modulus decrease in 7.5% of TPS. On the other hand, the melt flow index of the PP-TPS mixtures remains constant for different percentages, but the presence of more than 5% of PLA and PHB rises up the melt flow index. However, the VICAT softening temperature decreases in 2.5% biodegradable polymers, with the TPS blends being the most affected.

The presence of biodegradable materials as impurities in PS and recycled PP can be detected by the FTIR infrared spectroscopy because three of the biodegradable polymers (PLA, PHB and TPS) have a characteristic carbonyl group range between 1790 and 1750 cm^{-1} . This characteristic is important because recycled material producers can eliminate this type of polymers from their production by using a FTIR team.

Recycled PET is negatively affected with the presence of PLA, TPS, PHB and PBS. From 2.5% of the biodegradable polymers the tensile strength, Young's modulus and elongation at break decrease drastically and reduce tensile strength by 11.5%, 16.2%, 24.1% and 49.1% with the addition of 5% of PLA, PHB, TPS and PBS respectively. In the natural aging study carried out on the PET-PLA, PET-PHB and PET-TPS samples one year later, it was observed that the PET-PHB blends were very fragile and the ejectors fractured the injected specimens in the injection process. In contrast, the injection of the PET-TPS blends caused a darkening of the specimens, a symptom of degradation, and a high fragility. Mechanical properties were worse than those obtained a year earlier despite having injected PET-PLA blends correctly. These results indicate that the storage under normal conditions of blends of PET and biodegradable polymers causes a worsening of the properties.

Índice de contenidos

I.	INTRODUCCIÓN	23
1.	LOS ENVASES Y EMBALAJES.....	25
1.1	Tipos de envases y funciones y polímeros.....	27
1.2	Poliestireno (PS).....	29
1.2.1	Estructura del PS.....	30
1.2.2	Proceso de producción y polimerización.....	31
1.2.3	Propiedades del Poliestireno	32
1.2.4	Aplicaciones del Poliestireno	33
1.3	Polipropileno (PP).....	34
1.3.1	Estructura del polipropileno.....	35
1.3.2	Tipos de polipropileno	36
1.3.3	Procesos de producción del polipropileno.....	37
1.3.4	Propiedades del polipropileno y aplicaciones.....	39
1.4	Polietilentereftalato (PET).....	40
1.4.1	Síntesis química y producción.....	41
1.4.2	Aplicaciones y procesos del PET	43
2.	MATERIALES BIODEGRADABLES	45
2.2	Identificación de los plásticos biodegradables.....	49
2.3	Materiales biodegradables estudiados.....	51
2.3.1	Poli (Ácido Láctico) PLA.....	51
2.3.1.1	Síntesis y estructura del PLA.....	51
2.3.1.2	Propiedades del PLA.....	54
2.3.1.3	Transformación y Aplicaciones	55
2.3.2	Almidón Termoplástico, TPS.....	56
2.3.3	Poli- β -Hidroxibutirato, PHB	58
2.3.3.1	Transformación y Aplicaciones	59
3.	PRODUCCIÓN Y CONSUMO ACTUAL DE LOS PLÁSTICOS	61
3.1	Producción y consumo de los bioplásticos.....	64
3.2	Reciclado de envases y embalajes en España.....	66
3.3	Precio de los polímeros	67

4.	INCOMPATIBILIDADES DE LOS MATERIALES Y COMPOUNDING	69
4.1	Miscibilidad en mezclas de materiales poliméricos termoplásticos	69
4.1.1	Miscibilidad desde el punto termodinámico	70
4.2	El compounding de las mezclas termoplásticas	74
5.	SISTEMAS DE RECUPERACION	79
5.1	Gestión de residuos	79
5.2	Procesos de reciclado	82
5.2.1	Reciclado mecánico	82
5.2.2	Métodos para la adecuación de los residuos termoplásticos	86
5.2.3	Reciclado químico	87
5.2.4	Recuperación energética	89
5.2.5	Reciclabilidad de los bioplásticos	90
5.2.6	Reciclabilidad de los polímeros tradicionales	91
6.	ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO	97
6.1	Funciones de búsqueda	97
6.2	Análisis de la documentación	99
6.3	Estudio estadístico por año de publicación	100
6.4	Estudio estadístico por tipo de publicación	101
II.	OBJETIVOS	111
1.	OBJETIVOS	113
2.	Objetivos específicos	113
2.2	Planificación	115
III.	EXPERIMENTAL	117
1.	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	119
1.1	Materiales utilizados	119
1.2	Mezclado	119
1.3	Secado	120
1.4	Inyección	121
2.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO (TA)	123

2.1	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	124
2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA)	132
3.	ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	133
4.	MICROSCÓPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	135
5.	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	137
5.1	Ensayo de tracción	137
5.2	Ensayo de dureza	138
6.	CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA.....	139
6.1	Índice de fluidez.....	139
6.2	Temperatura de reblandecimiento (VICAT).....	140
7.	BIODEGRADABILIDAD	141
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	145
1.	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIESTIRENO RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES	147
1.	Influencia de los polímeros biodegradables en poliestireno reciclado.....	149
1.1	Propiedades mecánicas	149
1.2	Propiedades termomecánicas	167
1.3	Detección de los materiales biodegradables en los polímeros reciclados.....	175
1.4	Miscibilidad de los polímeros.....	177
1.5	Caracterización térmica	181
1.6	Desintegración bajo las condiciones de compostaje.	183
1.7	Conclusiones parciales del PS reciclado con los materiales biodegradables.....	187
2.	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES	191
2.	Influencia de los polímeros biodegradables en polipropileno reciclado	193
2.1	Propiedades mecánicas	193
2.2	Propiedades termomecánicas	210
2.3	Detección de los materiales biodegradables en los polímeros reciclados.....	216
2.4	Miscibilidad de los polímeros.....	219
2.5	Caracterización térmica.	223
2.6	Desintegración bajo las condiciones de compostaje.	228
2.7	Conclusiones parciales del PP reciclado con los materiales biodegradables.....	233

3.	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL PET RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES	237
3.	Influencia de los polímeros biodegradables en polietilen-tereftalato reciclado....	239
3.1	Propiedades mecánicas	239
3.2	Detección de los materiales biodegradables en polímeros reciclados de polietilentereftalato	249
3.3	Miscibilidad de los polímeros.....	250
3.4	Caracterización térmica	254
3.5	Desintegración bajo las condiciones de compostaje	258
3.6	Estudio de envejecimiento natural de las mezclas de PET reciclado con los polímeros biodegradables.	262
3.6.1	Problemas en la inyección de las mezclas de PET reciclado con TPS y PHB.....	262
3.6.2	Propiedades mecánicas de las mezclas envejecidas PET-PLA.....	265
3.7	Conclusiones parciales del PET reciclado con materiales biodegradables.....	269
4.	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL PET RECICLADO CON PBS	273
4.1	Propiedades mecánicas	275
4.2	Miscibilidad del PET con el PBS	278
4.3	Caracterización Térmica	280
4.4	Desintegración bajo las condiciones de compostaje	281
4.5	Conclusiones parciales.....	284
V.	CONCLUSIONS	289
VI.	ANEXOS	295
1.	Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PS reciclado con los polímeros biodegradables.	297
2.	Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PP reciclado con los polímeros biodegradables	301
3.	Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PET reciclado con los polímeros biodegradables	305
4.	Pérdidas de las propiedades del PET reciclado con el PLA envejecido.....	307
5.	Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PET reciclado con PBS	308
VII	APÉNDICES	309

I. INTRODUCCIÓN

1. LOS ENVASES Y EMBALAJES

En los últimos años los hábitos de consumo han cambiado debido a los diferentes tipos de estilo de vida, lo que ha generado a la industria de los plásticos el desarrollo de nuevos envases y embalajes.

Hoy en día cualquier tipo de producto alimenticio está envasado con plástico, ya que permite al producto preservarlo desde su envasado hasta el consumidor final. Los envases y embalajes conservan el alimento durante toda su cadena de los agentes externos, como la humedad y el oxígeno. Además de proteger, dan más información al consumidor final; como el tipo de producto, ingredientes, la fecha de caducidad o fecha preferente. Los envases y embalajes también llevan un símbolo según los códigos de identificación de plásticos, donde se identifica al envase con el tipo de plástico que está realizado, indicando su reciclabilidad y con la información de donde debe ser desechado una vez terminada su vida útil, estos símbolos se pueden ver en la Tabla 1.

Los envases fabricados en plástico, son más ligeros que otros envases que emplean otros materiales, como las cerámicas, madera, cartón o vidrio. Ahorran recursos, energía y reducen las emisiones de CO₂. Presentan ventajas como disponibilidad en grandes cantidades, bajo coste de producción y buenas propiedades barrera [1, 2]. Se utilizan generalmente plásticos denominados comunes (comodities), que son materiales derivados del petróleo como el poliestireno (PS), polipropileno (PP), politereftalato (PET), polietileno (PE), policloruro de vinilo (PVC).

La utilización de estos plásticos para la producción de envases y embalajes requiere de recursos fósiles, provocando una serie de problemas medioambientales, como el efecto invernadero, el calentamiento global o el daño de la fauna y flora [3, 4]. A nivel mundial, se generan tantos residuos que crean un impacto negativo al medio ambiente por su acumulación y contaminación. Por ello, existen las directivas de gestión de residuos, que establecen una estrategia de reducción de residuos estableciendo una jerarquía: prevención, minimización, reutilización, reciclaje, recuperación energética y eliminación.

Frente a esta acumulación de residuos podemos utilizar varias estrategias como es el reciclado, la reutilización o el uso de materiales biodegradables, estrategias que además son opuestas y no compatibles, como es el reciclado y el uso de materiales biodegradables.

Tabla 1. Identificación de los plástico según el SPI (Society for the Plastic Industry).

	PET	Poliétilen-Tereftalato- Botellas y envases termoconformados.
	HDPE	Poliétileno de alta densidad- Botellas de leche, detergentes y bolsas.
	PVC	Policloruro de vinilo – Envases para alimentos y film.
	LDPE	Poliétileno de baja densidad- Bolsas, film para alimentación.
	PP	Polipropileno- Envases y films para alimentación.
	PS	Poliéstereno- Envases alimentación.
	OTROS	Todos los demás plásticos.

En las últimas décadas, la actitud hacia la reducción del impacto medioambiental de los envases de plástico, ha provocado el desarrollo de nuevos materiales, más ecológicos y sostenibles. Esto ha permitido el desarrollo de materiales biodegradables que provienen de recursos renovables, el ácido poliláctico (PLA), Poli 3-hidroxitirato (PHB), almidón termoplástico (TPS), polibutireno succinato (PBS), polibutileno adipato de tereftalato (PBAT), policaprolactona (PCL). Por otro lado, también se han desarrollado plásticos no biodegradables que provienen de recursos renovables, como el biopolietileno obtenido de la caña de azúcar, la biopoliamida del aceite de ricino, o el biopolietilentereftalato, que parcialmente proviene de la caña de azúcar.

Los plásticos biodegradables, debido a sus estructura química y su morfología, en unas condiciones de temperatura y humedad se biodegradan, sin la necesidad de un reciclado. Este tipo de envases, no deberían ir en el contenedor de recogida selectiva de color amarillo, estos se deben depositar al contenedor orgánico para su posterior compostaje. El uso de los plásticos biodegradables actualmente es bajo, y unido al desconocimiento por parte del consumidor final, estos envases y embalajes se pueden encontrar en los contenedores amarillos, pudiendo contaminar el reciclaje de los plásticos convencionales en las líneas de triaje.

1.1 Tipos de envases y funciones y polímeros

Dependiendo del tipo de envase, estos se pueden dividir en primarios, secundarios y terciarios.

- Los envases primarios, son los que están en contacto directo con el producto final.
- Los envases secundarios, son los empleados para contener envases primarios, pero no mantienen contacto con el producto. También dan una información de las características del envase primario.
- El envase terciario, agrupa al envase secundario y primario, es utilizado para manipularlo, almacenar y transportar los productos.

Los envases también se clasifican por su vida útil:

- Envases retornables, son los envases que después de su uso se vuelven a emplear, para envasar el mismo producto que contenía antes de ser consumido, realizando un proceso de lavado e higiene.

- Los envases reciclables, son los envases que están diseñados para que después se reprocessen, obteniendo un producto similar o diferente al original. Estos envases llevan una identificación internacional como se observa en la Tabla 1, para facilitar el proceso de reciclado según el material utilizado.
- Los envases descartables, son envases que están pensados para un uso, sin ser reciclables. Estos envases son los que contienen aceites, ya que si estos se reciclaran podrían contaminar el material reciclado debido al residuo que pueden contener.

Los envases y embalajes además de contener el producto, preservarlo de los agentes externos, facilitar su distribución y transporte, tienen otra función que es la comunicativa, donde el consumidor final puede ver cuál es el producto que contiene, cuáles son los ingredientes que lo componen, el valor nutricional, el valor energético, la fecha de caducidad del producto y donde se ha elaborado. Además, hay que tener en cuenta que los envases son una gran herramienta de marketing, ya que son un canal de comunicación muy versátil entre los productores y consumidores, que puede modificarse con gran rapidez para ajustarse al gusto de los consumidores.

Los polímeros más utilizados en los envases y embalajes son, el polietileno tereftalato (PET), polietileno de alta densidad (HDPE), policloruro de vinilo (PVC), polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y el poliestireno (PS).

El PET se utiliza principalmente en embotellado de agua o bebidas gaseosas debido a su transparencia, resistencia mecánica e impermeabilidad a los gases, además se puede usar en envases termoconformados para alimentación.

Las aplicaciones del HDPE, son la producción de botellas para alimentación, como las de leche; film y láminas, para diversas aplicaciones y moldeo por inyección para juguetes o contenedores.

El PVC, se utiliza para realizar tuberías rígidas, marcos para ventanas, revestimientos para suelos, botellas.

El LDPE se utiliza para la fabricación de film en diversas aplicaciones, ya que es relativamente transparente y flexible.

Con el PP se realizan envases para productos alimenticios por inyección, como tapones para las botellas que contienen alimentos, piezas de automoción, componentes eléctricos

El PS se utiliza para botellas, y envases mediante termoconformado o espumados para alimentación.

Los materiales que se han estudiado son el PET, PP y PS. Como se ha comentado anteriormente, las aplicaciones principales de estos polímeros son envases rígidos, frente al polietileno que se utiliza en su gran mayoría para envases flexibles.

1.2 Poliestireno (PS)

El descubrimiento del monómero estireno fue otorgado a Newman en 1786, que fue capaz de obtener el monómero en la destilación del ámbar, resina procedente de árboles californianos. En 1839 Edgard Simon fue el primero en polimerizar el poliestireno, sin obtener un proceso industrial. La aplicación industrial no fue posible hasta que no se dispuso del craqueo de etilenbenceno. Mediante este nuevo proceso dos empresas fueron las impulsoras de su fabricación , una la norteamericana Naugatuck Chemical Company y la alemana I.G Farbenindustrie. La empresa alemana fue la que consiguió mayor éxito en la comercialización del producto.

En los años 1940 la empresa alemana BASF trabajo en el desarrollo del poliestireno cristal, e independientemente la Dow Chemicals el proceso del poliestireno expandido, usando pentano como agente espumante. En 1956 Dow Chemical desarrolló poliestireno de alto impacto añadiendo polibutadieno en su proceso de reacción, con la intención de reducir la fragilidad del poliestireno. Debido a todos estos avances, en el mercado se encuentran cuatro tipos principales de poliestireno:

- Poliestireno cristal, conocido en inglés como General Purpose Polystyrene (GPPS), resistente, rígido y transparente.
- Poliestireno de alto impacto o HIPS (High Impact Polystyrene), es resistente al impacto y opaco.
- Poliestireno expandido EPS (Expandable Polystyrene), es muy ligero debido a la inyección de gas que reduce la densidad del material.
- Poliestireno extruido (XPS), es similar al EPS pero más denso y con mayor permeabilidad.

1.2.1 Estructura del PS

La estructura del poliestireno es un termoplásticos amorfo, ya que sus grupos bencénicos quedan distribuidos aleatoriamente a lo largo de su cadena polimérica (atácticas) impidiendo el empaquetado de las cadenas. El uso de catalizadores como el de Ziegler-Natta [5] o metalloceno, permite obtener un poliestireno isotáctico en el que los grupos bencénicos ocupan el mismo lugar, obteniendo una estructura semicristalina, como se puede observar en la Figura 1.

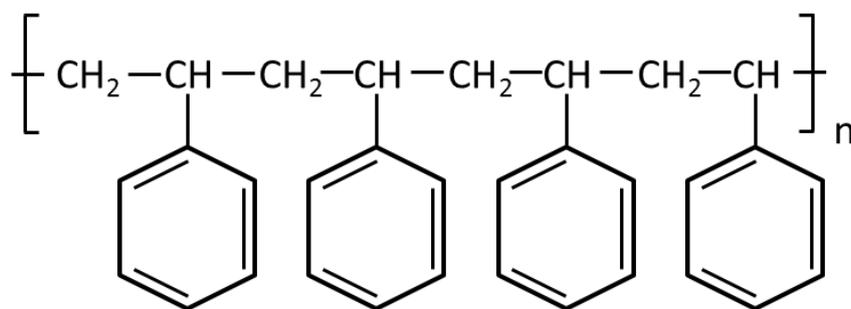


Figura 1. Estructura del polietileno isotáctico.

1.2.2 Proceso de producción y polimerización

El poliestireno se produce mediante polimerización por adición con monómeros de estireno. El monómero de estireno se obtiene de la deshidrogenación catalítica directa del etilbenceno, como se observa en la Figura 2.

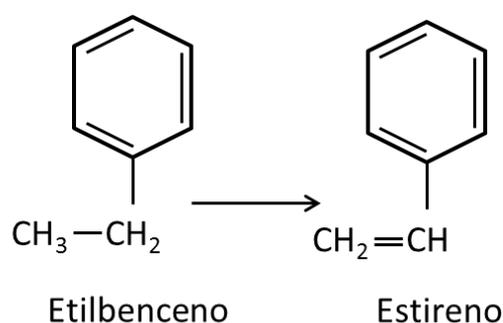


Figura 2. Deshidrogenación catalítica directa del etilbenceno.

Una vez se ha obtenido el estireno se inicia la polimerización para la obtención de poliestireno como se observa en la Figura 3, mediante iniciadores como peróxidos, donde rompe el monómero formando un radical libre e inicia la propagación en cadena, hasta que dos radicales se unen formando la cadena polimérica [6].

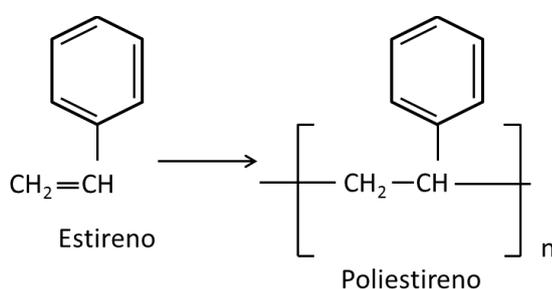


Figura 3. Polimerización del poliestireno a partir de estireno.

Para la obtención de poliestireno cristal, la reacción de polimerización se lleva a cabo a temperaturas entre 100 y 200°C. Después de este proceso, se realiza una desvolatilización con temperatura y al vacío, en el que el estireno y etilbenceno no utilizados se extraen y se reciclan para su reutilización. Las temperaturas que se utilizan en este proceso, no deben superar la temperatura de fusión para no degradar

el material. A continuación, el poliestireno se extruye y se obtiene la granza para ser utilizado comercialmente.

El proceso del poliestireno de alto impacto (HIPS), es similar al proceso del poliestireno cristal, la única diferencia es que el polibutadieno que se utiliza con el estireno debe ser disuelto conjuntamente con el estireno. También se deben controlar más los parámetros para obtener las propiedades mecánicas que se desean. Asimismo, se realiza una desvolatización para obtener una buena reticulación en el producto final.

1.2.3 Propiedades del Poliestireno

Las propiedades varían según el tipo de Poliestireno. Las propiedades del poliestireno cristal son bajas en comparación con las del HIPS, en la Tabla 2 se puede observar que el PS cristal tiene una baja ductilidad, y que el HIPS tiene una mayor flexibilidad que el PS cristal.

El poliestireno en todas sus variantes, por sus grupos moleculares no polares, tiene buenas propiedades eléctricas y dieléctricas, con lo que es su conductividad eléctrica es baja. También presenta una buena resistencia química a bases y ácidos, pero no es resistente a los hidrocarburos.

Si el PS cristal y HIPS se encuentran a la intemperie o a la exposición de los rayos UV de la luz solar, se vuelve amarillento y tiene una pérdida de su resistencia mecánica. Otros de los problemas, es la baja resistencia al fuego ya que es altamente inflamable. Pero cabe destacar que tiene buenas propiedades para la metalización en la superficie.

Tabla 2. Propiedades de poliestireno cristal y poliestireno de alto impacto.

Propiedades	PS Cristal o GPPS	HIPS
Densidad [g cm ⁻³]	1.05	1.05
Fluidez (MFI 200/5) [g 10 min ⁻¹]	11	3-5
Módulo de elasticidad [N mm ⁻²]	2300	1800
Alargamiento [%]	2-3	60
Tensión a rotura [N mm ⁻²]	50	24
Resistencia Impacto [kJ m ⁻²]	2	12
Resistencia a Flexión [N mm ⁻²]	80	38
Dureza Shore D	90	70

En cuanto a las propiedades ópticas hay que subrayar que el PS cristal es transparente, mientras que el HIPS es opaco y blanquecino debido al polibutadieno que lleva para mejorar sus propiedades mecánicas.

1.2.4 Aplicaciones del Poliestireno

Debido a sus diversas propiedades y diversos tipos de procesos, en los que se puede obtener el poliestireno, tiene una amplia gama de aplicaciones.

El poliestireno cristal es ampliamente utilizado en los envases y embalaje, para diversos sectores como: alimentación, fármacos, cosmética.

Por ejemplo, con láminas biorientadas se pueden termoconformar para la obtención de envases para la alimentación (yogurt, pastelería, hueveras,...). Además con un proceso similar por extrusión, se pueden fabricar el EPS extruído, como son las bandejas de espuma utilizadas para los envasados de carne o pescado que se encuentran en los supermercados. El proceso de obtención del EPS es diferente, ya que cuando se extruye el material se inyecta a la vez un gas, como dióxido de carbono u otros, que hace que el material al salir por la boquilla se espume. El EPS se utiliza como aislante térmico o para la realización de paneles sándwich para el aislamiento

térmico, también se utiliza para la protección de otros productos, por ejemplo en el transporte. Otro de sus usos es en la absorción de impactos, por ejemplo en diversos artículos náuticos como protectores, en rellenos de cascos ciclistas o de motos, etc.

El PS cristal también puede ser inyectado para realizar envases para la cosmética. Otra aplicación son las carcasas de los CD's que son transparentes, o las fundas de los bolis bic, perchas, etc,. Además de utensilios de catering de un solo uso e imitaciones de pedrería y cristal.

El campo de aplicación del HIPS, procesado mediante moldeo por inyección, es muy variado ya que se puede utilizar para una gran diversidad de productos: carcasas de televisores, impresoras, ordenadores, máquinas de afeitar desechables, juguetes, pinzas para ropa, etc. y añadiendo aditivos y colores que se deseen según la aplicación deseada.

1.3 Polipropileno (PP)

En los años 50, se inició el desarrollo del polipropileno, el investigador Giulio Natta utilizó el catalizador diseñado por Ziegler, y consiguió polimerizar el polipropileno, obteniendo el polipropileno isotáctico. A estos dos investigadores, a Natta y Ziegler les dieron el premio nobel de química en el año 1963.

En 1957, debido al avance que crearon estos dos investigadores, se produjo un gran interés por el polipropileno isotáctico. La empresa italiana Montecanti, empezó la primera producción industrial, explotando y desarrollando sus propiedades mecánicas y térmicas.

Podemos decir, que el polipropileno es uno de los plásticos más utilizados debido a sus excelentes propiedades tanto mecánicas como térmicas, presenta una baja densidad, 0.905 gr cm^{-3} , tiene una elevada resistencia a la tracción, a la rigidez, dureza, deterioro y brillo. Otras de sus propiedades destacables son la resistencia eléctrica, la resistencia a la humedad, y ser inerte químicamente.

Comparado con otros termoplásticos, el coste es bajo, debido a la eficiente tecnología de polimerización.

1.3.1 Estructura del polipropileno

El polipropileno (PP) está formado por monómeros de propileno que pueden distribuirse de forma que el material tenga una cierta tacticidad. El polipropileno estructuralmente es un polímero vinílico, similar al polietileno, sólo que uno de los carbonos de la unidad monomérica tiene unido un grupo metilo CH₃, como se observa en la Figura 4.

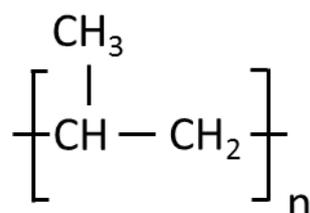


Figura 4. Estructura del polipropileno.

El polipropileno fabricado de manera industrial puede dividirse de tres formas, diferenciándose por la posición de los grupos metilo CH₃, como se observa en la Figura 5.

PP Isotáctico: los grupos metilo están situados en el mismo lateral, por lo que las cadenas macromoleculares, son capaces de cristalizar, determinando las propiedades mecánicas, como son tenacidad, resiliencia, rigidez y resistencia al impacto.

PP Sindiotáctico: los grupos metilo adoptan disposiciones alternas en ambos laterales, formando una configuración regular que se repite a lo largo de la cadena. Debido a esta disposición posee una menor cristalinidad que el PP isotáctico, teniendo menor rigidez pero mayor resistencia al impacto y transparencia.

PP Atáctico: el grupo metilo tiene una ubicación aleatoria en la cadena polimérica siendo un polímero amorfo. Por las características de este material, sus aplicaciones son en el campo de los impermeabilizantes, adhesivos y asfaltos.

recomendado para uso a temperaturas inferiores a 0°C, en cambio es recomendado para aplicaciones de llenado en caliente.

El polipropileno copolímero, heterofásico o de bloque, está formado por monómeros de propileno y monómeros de naturaleza elastomérica, este material posee un excelente balance impacto-rigidez. Tiene una rigidez inferior al del homopolímero, esto hace que la estructura pierda regularidad y por tanto cristalinidad, pero queda compensada por el aumento de la resistencia al impacto. Fundamentalmente, estos grados se orientan hacia el moldeo por inyección de piezas técnicas: automóvil, menaje, muebles, contenedores, etc.

El polipropileno copolímero estático o al azar (Random), se caracterizan por la presencia de monómeros de propileno y etileno, a lo largo de las cadenas repartidos al azar. Se busca la ruptura de la estructura cristalina. La gran ventaja que presenta es la transparencia, la reducción de rigidez debido al módulo elástico, y el descenso de la temperatura de fusión, T_m , características deseables para la fabricación de films. La disminución de T_m se traduce directamente en una disminución de los ciclos de procesado, ya que el film sella a menor temperatura y en menor tiempo. La transparencia que se consigue al interrumpir la estructura cristalina, permite el uso del copolímero de polipropileno random tanto en extrusión, principalmente film, como en productos de inyección con requerimientos estéticos.

1.3.3 Procesos de producción del polipropileno

Los procesos de obtención del polipropileno son varios, se les puede clasificar según el medio de reacción: solución, suspensión (slurry) o fase gas. Pero los procesos en los últimos años se han optimizado, con el objetivo de mejorar las propiedades de los polímeros y así aumentar las capacidades de producción reduciendo costes.

Polimerización por solución: el polipropileno entra en contacto con el catalizador y un hidrocarburo inerte (hexano o heptano). Tiene lugar en el seno de un disolvente hidrocarbonado, a una temperatura de fusión superior a la del polímero para mantenerlo disuelto en el diluyente. Este proceso es poco frecuente y sólo es utilizado comercialmente por Eastman Chemicals en EEUU. Sin embargo, se ha especializado en productos de un alto valor añadido para aplicaciones específicas: copolímeros al azar y bloque de alto contenido en etileno, terpolímeros, etc. Entre sus ventajas han

contado con la fácil transición entre grados, gracias a la pequeña dimensión de los reactores empleados.

Polimerización por suspensión: este proceso es conocido como Slurry. Están configurados para que la reacción tenga lugar con un hidrocarburo (hexano o heptano) líquido, en el que el polipropileno es prácticamente insoluble, y a una temperatura inferior a la de fusión del polímero. El polipropileno obtenido es una mezcla de isómeros isotácticos y atácticos, aunque éste último es soluble en el medio de reacción por lo que no distorsiona las propiedades del primero. Estos procesos trabajan a presiones mayores que el proceso en solución. Este proceso fue patentado por Montecatini y el polipropileno isotáctico producido hay que separarlo del disolvente, lavarlo, desgasificarlo y secarlo. El empleo de catalizadores de alto rendimiento ha permitido reducir algunas etapas como la eliminación de los residuos de catalizador, ya que éstos se han minimizado. Sin embargo, es un proceso caro puesto que hay que manejar un disolvente líquido y purificarlo.

Polimerización por gas: están caracterizados por la ausencia de disolvente en el reactor de polimerización. La reacción tiene lugar en un reactor de lecho fluido, que está recibiendo continuamente catalizador y propileno gas, que sirve como agitador del lecho de polipropileno granular sólido y vehículo para eliminar el calor producido en la reacción. El polipropileno formado se extrae continuamente y se purifica para eliminar el gas atrapado en el interior, otros restos oligoméricos e hidrocarburos. En el caso de la fabricación de copolímeros, se hace necesaria la instalación de un segundo reactor en serie, que recibe el polímero con catalizador activo procedente del primero. Este proceso es conocido como Unipol y ha sido desarrollado por Unión Carbide. Sin embargo, admite muchas variantes dependiendo del tipo de catalizador (proceso Shell) o del reactor (proceso Basf). Es el segundo proceso en orden de importancia tras el Spheripol.

Polimerización en monómero líquido: este proceso es el más empleado en la actualidad y es conocido como proceso Spheripol, es una patente de Himont y permite obtener un producto muy versátil, barato, de alta calidad y fácilmente modificable en forma de copolímero o incluso de terpolímero, introduciendo otros monómeros en el mismo reactor o en reactores posteriores (copolímeros heterofásicos) utilizando el mismo catalizador. Permite obtener diferentes productos con propiedades óptimas. Consiste en dos reactores tubulares en serie uno para trabajar en suspensión y el segundo en fase gas. El primer reactor es de tipo bucle "loop", en el cual se hace circular catalizador y polímero a gran velocidad para que permanezcan en suspensión

diluyente. Facilita la evacuación del calor generado por la reacción al mismo tiempo que permite aumentar el rendimiento del sistema catalítico. En el segundo reactor de fase gas se incorpora el polímero producido. Aunque el polímero producido hay que desgasificarlo, el medio de reacción, a presión y temperatura normal, es un gas, por lo que de esta forma se elimina el principal inconveniente del proceso anterior.

1.3.4 Propiedades del polipropileno y aplicaciones

El polipropileno tiene buenas propiedades mecánicas, tiene una rigidez similar al HDPE, con una contracción menor. El conjunto de propiedades más interesantes (compromiso entre rigidez y flexibilidad) lo presenta el copolímero polipropileno en bloque, ya que se puede deformar hasta el 7% antes de llegar a su límite elástico, por lo tanto, es ideal para piezas donde se requiera una deformación. Su punto débil es la contracción que presenta durante su moldeo, en piezas de diferentes espesores pudiendo originar deformaciones y tensiones. Tiene buenas propiedades térmicas para los usos de esterilización superando los 100°C. No obstante, tiene mala resistencia a la oxidación, con lo cual se degrada rápido en presencia al oxígeno.

El polipropileno también tiene buena estabilidad química y no es atacado por productos inorgánicos (ácidos y bases) ni por disolventes orgánicos.

Esta estabilidad química también hace que sea muy difícil realizar operaciones como el pintado o la adhesión; en estos casos se ha de activar la superficie.

Respecto a la radiación UV (radiación solar) hay de tener en cuenta que afecta más al polipropileno que al polietileno, por lo cual para aplicaciones al exterior es necesario utilizar estabilizadores.

La estructura del polipropileno determina su gran versatilidad y permite que tenga múltiples aplicaciones. La aplicación final viene fundamentalmente condicionada por el tipo de polipropileno (homopolímero, copolímero azar y copolímero heterofásico), su índice de fluidez y su isotacticidad. Dependiendo de la aplicación final y las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas, etc., determinará cual es el grado óptimo

La gran diversidad de productos que se pueden producir con polipropileno tiene un campo muy amplio: automoción, juguetes, fibras y filamentos, envases y films para

alimentación, muebles, accesorios, piezas de electrodomésticos, botellas, botes para cosméticos, recipientes, etc.

Este material es el que más se utiliza para inyección, porque tiene más variedades de uso. En este proceso es usado para diferentes tipos de artículos, como frascos, tapas, muebles plásticos, partes de electrodomésticos, piezas de automóviles.

Por el proceso de extrusión se pueden realizar tubos, fibras, láminas que después pueden ser termoconformadas para la producción de botes y vasos.

Las fibras de polipropileno son usadas para la producción de alfombras, tapices e hilos.

La otra gran aplicación del polipropileno, son las películas de film biorientados (BOPP) que son muy resistentes, además de ser una buena barrera a los gases, es utilizada en muchos envases destinados a la alimentación.

1.4 Polietilentereftalato (PET)

Carother en 1930 sintetizó por primera vez los poliésteres lineales, procedentes de la fusión trimetil-glicol y del ácido hexadecametil dicarboxílo, teniendo un bajo punto de fusión y baja estabilidad al agua.

Los químicos John Rex Whinfield y James Tennant Dickson investigaron el poliéster formado por etilenglicol y ácido tereftálico. En 1941 se patentó la primera fibra de poliéster [7], que posteriormente la vendieron a ICD y Dupont, para su producción.

En 1956 se iniciaron con los primeros productos realizados en film para envases, pero debido a la crisis del petróleo de los años 60 y 70, se desarrolló el PET para la utilización de botellas, ya que el coste de energía necesaria para la producir las botellas de vidrio era mayor que la del PET.

Las propiedades mecánicas y químicas de este polímero abrieron un nuevo campo a los envases y botellas; por su transparencia, ligereza, resistencia al impacto y buena barrera a los gases.

El PET presenta una serie de ventajas frente a los envases de vidrio, ya que su densidad es menor, y su resistencia a la rotura es más elevada [8, 9]. Además sus

propiedades químicas hacen que este material garantice la conservación de productos destinados a alimentación y se puede reciclar sin problemas.

1.4.1 Síntesis química y producción

La obtención del PET se realiza a través de dos etapas:

La primera etapa, es la esterificación del ácido poliláctico tereftalato, PTA, con el etilenglicol para obtener el dimetil tereftalato, DGT, como se puede observar en la Figura 6.

Se hace reaccionar el ácido tereftálico con el etilenglicol bajo unas condiciones de temperatura de 240°C -260°C con un catalizador, que es el mismo protón del ácido tereftálico. De esta reacción se obtiene el dimetil tereftalato como producto y dos moléculas de agua como subproducto.

La segunda etapa es la de polimerización por policondensación del monómero DGT, en la cual se calienta gradualmente hasta 280°C a baja presión, menor de 1mHg. El proceso dura entre 5-10 horas.

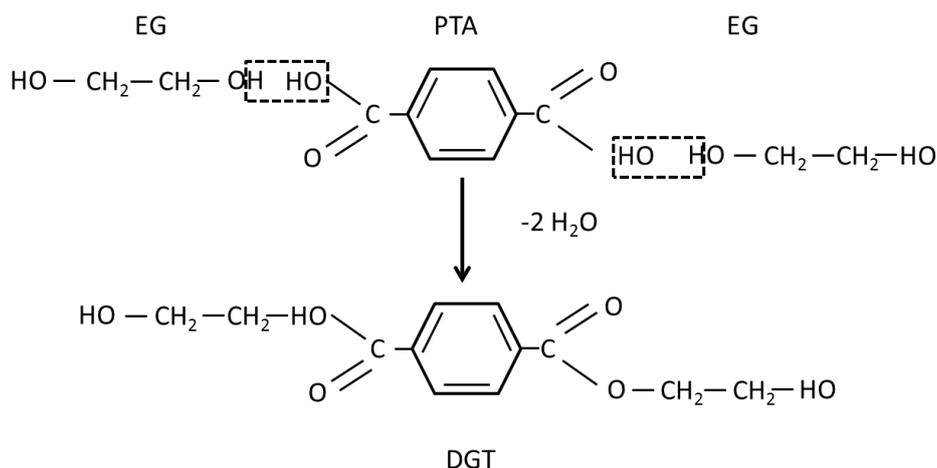


Figura 6. Esterificación del etilenglicol con ácido tereftálico para la obtención de dimetil tereftalo.

En la reacción de policondensación debe eliminarse en la fase fundida el etilenglicol que se ha generado, porque a medida que avanza la reacción, la eliminación del glicol es más difícil debido a que la viscosidad del material va aumentando [10]. La reacción de policondensación puede verse representada en la Figura 7.

Para acelerar el proceso se utiliza un catalizador antimonio, germanio o titanio, mientras que para mejorar la estabilidad térmica de la base fundida se emplean compuestos de fósforo.

Para obtener filamentos de PET, el polímero en estado fundido se extruye formando hilos que se enfrían con agua y se cortan obteniendo gránulos en estado amorfo. El polímero que se obtiene por este proceso, tiene una viscosidad baja de 0,65 dL/g aproximadamente 15000 g/mol. Este tipo de polímero es adecuado para las aplicaciones textiles.

Para poder utilizar el PET en otras aplicaciones, como envases y botellas, se necesita aumentar el peso molecular, entonces se realiza en el proceso de policondesación en estado sólido. La granza obtenida en el proceso de policondensación se calienta a una temperatura de 170°C con agitación durante 2-3 horas, donde los gránulos cristalizan volviéndose opacos. Así se aumenta el peso molecular y la viscosidad del polímero.

Dependiendo de la aplicación, el tiempo de postcondesación en estado sólido será mayor o menor, aumentado la viscosidad. Para aplicaciones de botellas de agua se necesita alrededor de 0,79 dL/g de viscosidad intrínseca y para envases de lámina se requiere de viscosidades altas 0,80 dL/g.

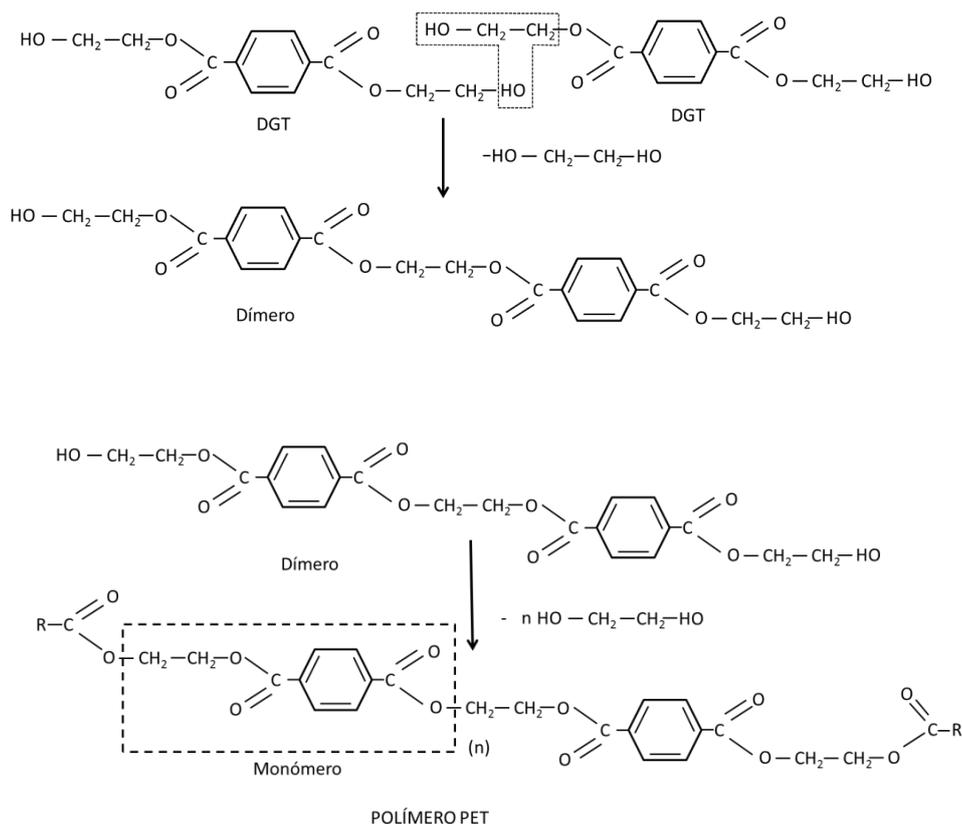


Figura 7. Proceso de policondesación del DGT para la obtención del monómero de PET.

Una vez obtenido el grado deseado de PET debe ser secado, ya que absorbe mucha humedad y la humedad no solo se puede encontrar en la parte externa del granulo sino en la interna. Las condiciones de secado no deben alcanzar temperaturas de 160°C y tiempos de más de 6 horas porque puede cambiar la viscosidad del material.

1.4.2 Aplicaciones y procesos del PET

El PET puede transformarse tanto mediante procesado por inyección como por extrusión:

Mediante la extrusión del PET, se pueden obtener films o láminas, que después pueden ser termoconformadas para la realización de diferentes tipos de envases alimenticios, tarrinas, envases para productos farmacéuticos y cosméticos, vasos, etc.

Se pueden realizar films de PET co-extruido combinando diversas capas de varios materiales formando un sistema multicapa para el sector de la alimentación, ya que aumenta las propiedades barrera [7, 11-13]. También se pueden obtener por extrusión filamentos para el sector textil y láminas para la fabricación de audio y video.

Con el proceso de moldeo por inyección, se obtienen preformas de botellas de PET, que posteriormente mediante soplado se le da la forma definitiva de la botella. El soplado se realiza introduciendo la preforma caliente en una cavidad donde se insufla aire y se expande hacia las paredes del molde, donde está el diseño de la botella que se quiere obtener. Mediante la temperatura, superior a la T_g , y el aire a presión, la pequeña preforma realizada se transforma en la forma que hay en la cavidad para obtener la botella.

Cuando se realiza la inyección a altas temperaturas, se debe tener en cuenta la generación de posibles elementos volátiles, debido a la rotura o depolimerización de los grupos éster. Estas altas temperaturas de trabajo se deben a la temperatura de fusión del material y debe enfriarse con rapidez para evitar el proceso de recristalización para la obtención de piezas transparentes.

2. MATERIALES BIODEGRADABLES

Los primeros plásticos biodegradables se obtuvieron en 1869 cuando el investigador John Wesley Hyatt, creó un plástico derivado de la celulosa de algodón, y años más tarde creó el celuloide [2]. Debido a la fuerte demanda del petróleo y la crisis de los años 70, la empresa británica Chemical Industries, creó en 1983 el primer producto bioplástico biodegradable con la marca comercial Biopol, se trataba de polihidroxibutirato y costaba 20 veces más que un plástico convencional. Pero no fue hasta los años noventa, cuando incrementó el interés por estos materiales, haciendo realidad los bioplásticos que hoy en día se encuentran en el mercado [2, 14].

Los gobiernos y organizaciones europeas han creado la estrategia “Europa 2020” con el fin de reducir las emisiones de CO₂, ya que son el causante del efecto invernadero [14, 15] y del incremento de la temperatura media. Con ella se pretende reducir las emisiones de efecto invernadero, mediante la incrementación de una eficiencia energética como el consumo de biocombustibles y promoviendo el uso de energías renovables. Donde los bioplásticos presentan beneficios para la reducción de las emisiones de CO₂. Despertando un gran interés no solo en los gobiernos sino también en la sociedad. Algunos países de la Unión Europea, como Italia o Francia son obligatorias las bolsas biodegradables para diversas aplicaciones.

Los bioplásticos presentan ventajas frente a los plásticos procedentes de fuentes fósiles. Debido a que las bolsas biodegradables se van a biodegradar mediante la acción de microorganismos en plantas de compostaje, produciendo compost para volver a ser utilizado en la agricultura, sin producir residuos. Además, se intentan desarrollar bioplásticos con propiedades similares a los plásticos convencionales. Así podemos encontrar bioplásticos homólogos a los convencionales, como es el caso del BioPE obtenido de la caña de azúcar y que debido a su estructura no es biodegradable.

En los últimos años, la familia de los plásticos biodegradables ha experimentado un rápido crecimiento gracias a la innovación, introduciéndose en nuevos tipos de mercados para nuevas aplicaciones o aplicaciones ya existentes cubiertas por plásticos tradicionales. Estando siempre en continuo desarrollo [16].

2.1 Diferencias de los biopolímeros

Los bioplásticos se dividen en tres familias, los que provienen de recursos renovables pero no son biodegradables, los biodegradables que provienen de recursos renovables y los biodegradables que se obtienen de un recurso fósil. En la Figura 8 se pueden observar los diferentes tipos de biopolímeros y de donde provienen. Un biopolímero puede ser de un recurso renovable pero no biodegradable o puede darse que es biodegradable pero su origen es del petróleo como la PCL (policaprolactona). Hay otros materiales que provienen de un recurso renovable y son biodegradables, como son el PLA (ácido poliláctico) o el PHA (poli(β -hidroxialcanoato)).

Los bioplásticos que provienen de un recurso renovable como el Bio-PE, Bio-PA o el Bio-PET, tienen las mismas características físico-químicas que sus homólogos que provienen de recursos fósiles.

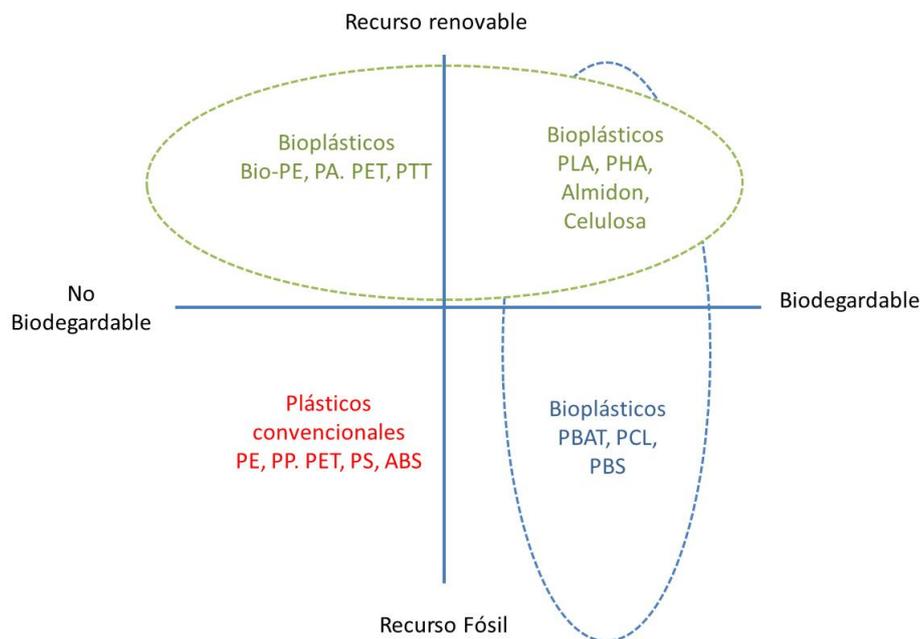


Figura 8. Grupo de biopolímeros según su procedencia y su biodegradación.

Los bioplásticos no biodegradables [17], son conocidos como biobasados porque se obtienen de recursos renovables, pero no son biodegradables. Este tipo de polímeros tienen características similares a sus homólogos de origen petroquímico. Ejemplos de este tipo de biopolímeros son el bio-polietileno que se obtiene del etileno procesado de

la caña de azúcar, el bio-politilentereftalato, con un 20% de material biobasado, ya que está formado por monoetilenglicol y ácido tereftálico, y dicho monoetilenglicol proviene de la caña de azúcar. Otro ejemplo es la bio-poliámida que se obtiene del aceite de ricino.

En cambio, los bioplásticos biodegradables se obtienen de recursos renovables a partir de la biomasa, microorganismos o incluso de residuos [18, 19]. Las propiedades físicas y químicas de este tipo de polímeros sufren deterioro y se degradan completamente cuando son expuestas a medios aeróbicos o anaeróbicos (microorganismos, metanol, agua). Un ejemplo es el PLA, que se obtiene del maíz o de la caña de azúcar, por vía de fermentación donde se polimeriza para obtener los monómeros. [20].

Por otro lado, los bioplásticos biodegradables procedentes de recursos fósiles son los poliésteres alifáticos y alifáticos aromáticos, como el polibutilen adipato tereftalato (PBAT), polibutilen adipato suscitano (PBSA) o la policaprolactona (PCL), como se observa en la Figura 9.

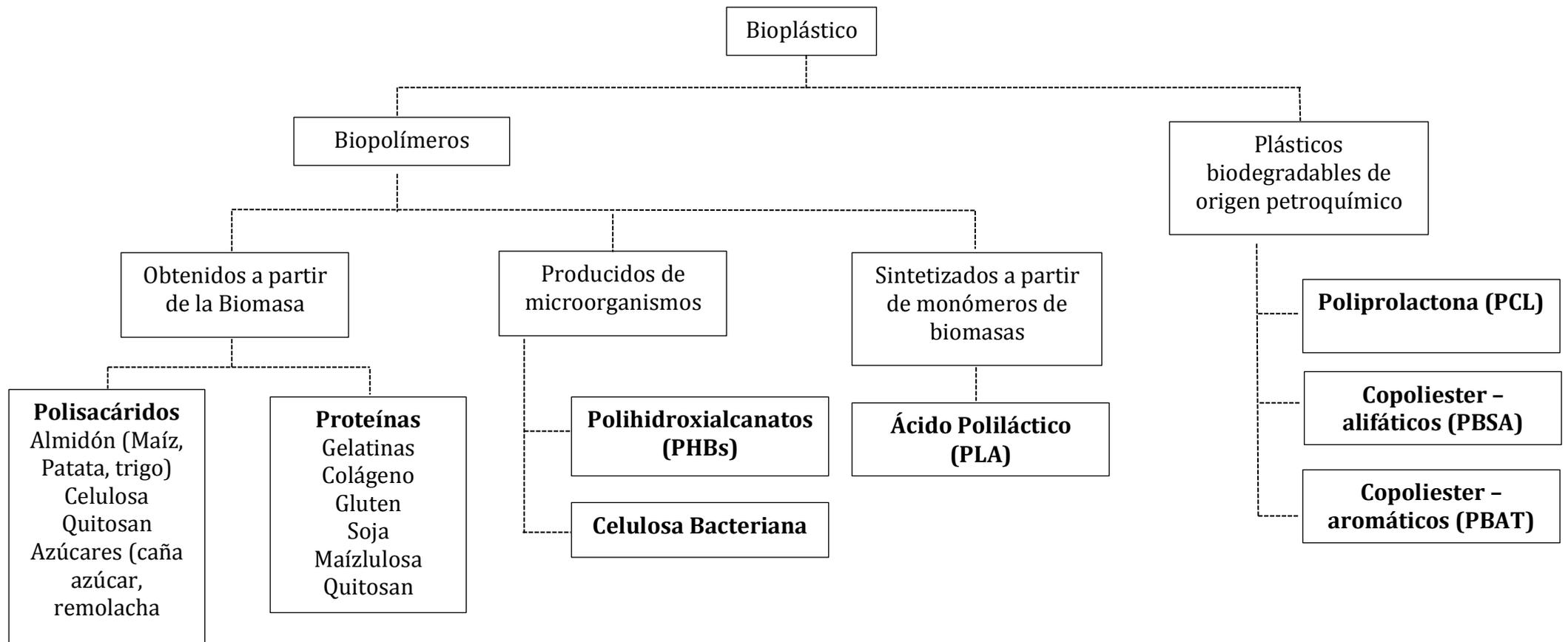


Figura 9. Clasificación de polímeros biodegradables según su origen: (Adaptada de Avérous 2004) [3].

2.2 Identificación de los plásticos biodegradables

La biodegradación es un proceso químico, en el que los microorganismos que están disponibles en el entorno convierten los materiales en sustancias naturales, tales como agua, dióxido de carbono y compost (no se necesita de aditivos artificiales). El proceso de biodegradación depende de las condiciones ambientales que lo rodean (por ejemplo, ubicación, temperatura, humedad), de los materiales y de la aplicación.[21, 22]. Los bioplásticos biodegradables debido a la apariencia similar con los plásticos convencionales, no pueden diferenciarse fácilmente de los plásticos tradicionales como son el polietilentereftalato, poliestireno, polipropileno, polietileno, etc.

Por eso se han desarrollado códigos estándar, diferentes a los existentes en el SPI para que la sociedad pueda reconocer los plásticos biodegradables y separarlos. Estos códigos están impresos en las etiquetas de los productos o adheridos en los productos rígidos. Así los consumidores reciben una información correcta para poder realizar una mejora en los procesos de reciclado y/o compostaje, ya que los materiales biodegradables pueden ser compostables y en este caso deben ser depositados en el contenedor de basura orgánica.

Los bioplásticos biodegradables para poder ser identificados y hacer uso de la etiqueta Figura 10 identificativa, deben cumplir la norma EN13432, que especifica en cuanto tiempo el material debe ser compostado.

Un material para poder ser certificado como compostable, debe biodegradarse en condiciones de compost industrial al menos el 90%, en un plazo de 6 meses, con unas condiciones de temperatura entre 55 y 60 ° C, con una humedad relativa del 45 al 50%. Pero si el compost se realiza en casa, es otro tipo de certificación, en este caso es el HOME compost, y debe biodegradarse en un plazo de 12 meses a temperatura ambiente [23] con una humedad relativa entre 45 y 50%. La única diferencia es el tiempo y las temperaturas.

En los plásticos biobasados se mantienen los códigos de identificación SPI, pero se añade un código más que identifica que este producto proviene de un recurso renovable. Esta identificación puede variar según el porcentaje de biobasado que contiene, en la Figura 11 se observa los diferentes tipos de identificación que hay según el porcentaje de biobasado que contiene el material. Este tipo de identificación da información al consumidor de que está utilizando un producto biobasado y facilita una adecuada clasificación de los residuos. En el caso de los bioplásticos biobasados

son un residuo similar al de sus homólogos petroquímicos, así que para el reciclaje los consumidores deben depositarlos en el contenedor para envases, como los plásticos tradicionales [24].

La normativa CEN/TS16137 se utiliza para calcular el porcentaje de material biobasado que contiene la muestra, esta norma específica el método de cálculo para determinar el contenido de carbono biológico, y es apta para su uso en monómeros, polímeros, materiales y productos plásticos, con la medición del contenido del C14 [25].



Figura 10. Certificado de compostabilidad (Fuente: <http://www.plasticsportal.net>).

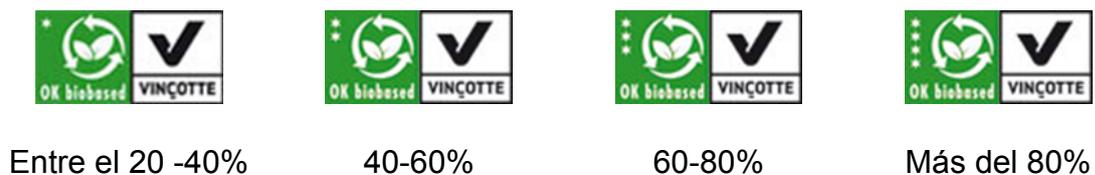


Figura 11. Etiqueta para el certificado del porcentaje de material biobasado.

2.3 Materiales biodegradables estudiados

2.3.1 Poli (Ácido Láctico) PLA

El ácido poliláctico conocido como PLA, es un biopolímero biodegradable, que puede obtenerse de recursos renovables como la caña de azúcar, la remolacha o el maíz. El PLA puede competir con polímeros petroquímicos, como el PE para aplicaciones film, el PP y PET para envases.

Actualmente se encuentra disponible en el mercado para aplicaciones de envases y embalajes, bien sea para termoconformados de frutas y verduras, o soplado para botellas. Moldeo por inyección como cubiertos y vasos monouso, extrusión film para aplicaciones de bolsas o films para agricultura. Este biopolímero además de las buenas propiedades que presenta, se puede procesar fácilmente con los mismos equipos que se usan para los plásticos convencionales y así transformar todos los productos sin necesidad de realizar cambios en los equipos.

Además de biodegradarse en condiciones de compostaje, puede reciclarse por los mismos sistemas de reciclado actual, bien sea por un proceso mecánico o químicamente por hidrólisis en ácido láctico.

2.3.1.1 Síntesis y estructura del PLA

El ácido poliláctico se obtiene mediante la polimerización del ácido láctico, que conlleva dos etapas consecutivas, en la primera se realiza la síntesis del ácido láctico y en la segunda se lleva a cabo la polimerización, como se puede observar en la Figura 12.

La primera etapa se realiza por fermentación o por síntesis química, pero debido a los altos costes de la síntesis química, se utiliza principalmente fermentación [26].

La síntesis del ácido láctico consiste en la fermentación de carbohidratos de carbono, mediante la extracción de la dextrosa procedente del almidón hidrolizado del maíz o de la sacarosa proveniente de la caña de azúcar o la remolacha.

Los procesos de fermentación para la obtención del ácido láctico pueden ser heterofermentativos u homofermentativos. El método heterofermentativo produce menos cantidad de ácido láctico y por eso se usa el proceso homofermentativo a nivel industrial, ya que hay mayor rendimiento produciendo más ácido láctico y menos subproductos.

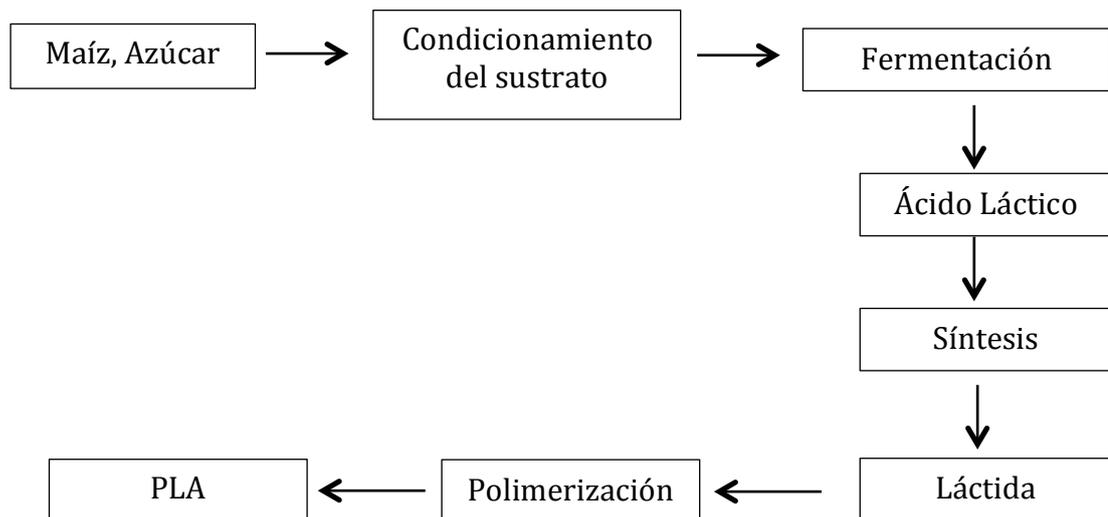


Figura 12. Representación esquemática de la polimerización del PLA.

Para sintetizar el ácido poliláctico por polimerización del ácido láctico se puede realizar mediante tres procesos de polimerización.

- La polimerización por condensación directa es el proceso de menor coste. El ácido poliláctico polimeriza directamente con un disolvente y un catalizador a alta temperatura para eliminar el agua creada durante el proceso de condensación[27]. Debido a la degradación de la cadena polimérica por el agua generada se obtiene PLA con pesos moleculares muy bajos. El PLA obtenido puede estar compuesto por un estereoisomero o por una combinación de L- láctida o D-láctida. La dificultad del proceso de condensación directa es la obtención de pesos altos moleculares, lo que conlleva a realizar otro proceso con la adición de agentes de acoplamiento aumentando el coste de producción.

- La polimerización por condensación deshidratante es un proceso largo, primero se realiza a baja presión a 130°C durante 2-3 horas para eliminar el excedente de agua generada en el proceso, y después con el catalizador se reticula a temperaturas de 130°C durante 30-40 horas. Aislado el polímero o disolviéndolo para la purificación del mismo.
- El último proceso y el más utilizado es la polimerización por apertura de anillo conocido como ROP (Ring Opening Polymerization), empleado y patentado por Cargill Inc. en 1992. Este es el método más empleado para la producción de PLA.

Dicho método permite obtener PLA con alto peso molecular, además de controlar la síntesis química, lo que permite variar las propiedades del polímero obtenido y adaptándolo a su campo de aplicación. Para obtener el PLA de alto peso molecular se produce a partir de los monómeros enantioméricos L-láctida y D-láctida por policondesación. En el primer paso, se elimina el agua en condición de baja presión sin el uso de disolventes para producir el polímero de bajo peso molecular. Posteriormente, este prepolímero catalíticamente es depolimerizado en un dímero cíclico y posteriormente se purifica mediante destilación, con lo cual puede ser otra vez polimerizado mediante ROP para obtener un polímero con alto peso molecular. Este proceso no genera agua, por lo tanto, mediante la pureza de la láctida, permite la producción de una amplia gama de pesos moleculares.

Cuando el dímero es sintetizado a partir de una mezcla racémica de ácido láctico, se pueden obtener tres estereoisómeros: L, L-láctida, D, L-láctida y D, D-láctida, cuyas estructuras químicas se pueden observar en la Figura 13.

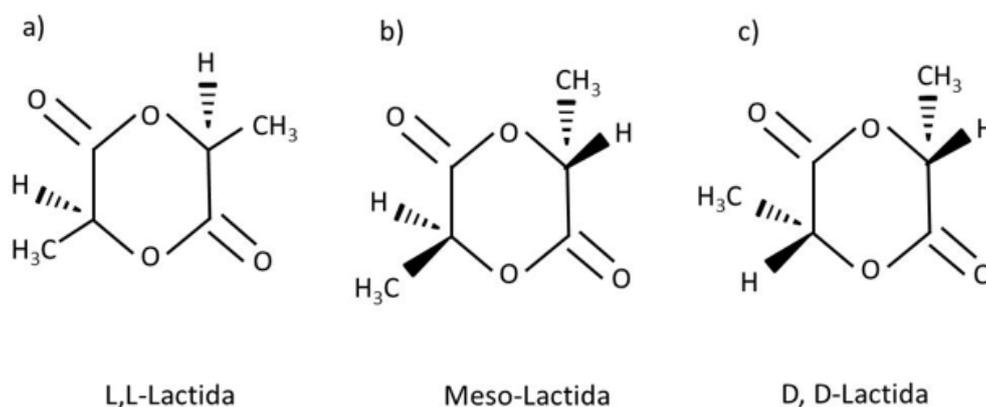


Figura 13. Estructura del ácido polilactico. a) L,L-láctida, b) D, L-láctida (meso-láctida) y c) D,D-láctida.

2.3.1.2 Propiedades del PLA

Se pueden encontrar diferentes tipos de PLA, dependiendo del tipo y contenido de monómeros en su estructura:

- PLLA: porcentaje de L-láctida mayor al 93%
- PDLA: porcentaje de L-láctida entre 50 y 93%.
- Sc-PLA: estructura estereoregular conocida como estereocomplejo.

Dependiendo del porcentaje de L-láctida o de D-láctida, la cristalinidad del PLA varía. El polímero PLLA con un contenido mayor del 93% de L-láctida es un material semicristalino, mientras que si el contenido de L-láctida está entre el 50-93% (PDLA) es amorfo. El PLA amorfo comercial contiene un porcentaje alrededor del 4% de D-láctida. El PLA amorfo también se puede obtener a partir de una mezcla racémica de monómeros D-láctida y L-láctida (50%D y 50%L) [28].

El porcentaje de cristalinidad influye en las propiedades mecánicas y térmicas de los polímeros. El PLLA tiene una cristalinidad alrededor del 40% y una temperatura de transición vítrea entre 60-65°C y su temperatura de fusión se encuentra entre 170-180°C [29, 30].

Los estereocomplejos del sc-PLA son 100% cristalinos con una temperatura de transición vítrea entre 65-72°C y una temperatura de fusión de 230°C. La variación de la temperatura de transición vítrea varía con la proporción de L-láctida y D-láctida.

Las propiedades mecánicas dependen del peso molecular y del porcentaje de cristalinidad del material. Dependiendo del porcentaje de L-láctida y D-láctida se pueden obtener una gran gama de materiales desde muy rígidos a muy blandos y elásticos de gran resistencia.

El PLA semicristalino presenta mayor rigidez que el PLA amorfo, con valores de módulo elástico superiores a 3000 MPa, pero con una resistencia a tracción entre 50-70 MPa y una elongación a la rotura alrededor de un 4%, propiedades mecánicas superiores a polímeros de origen petroquímicos como el PS o al PET.

Las propiedades del PLA amorfo son más dúctiles, esta ductilidad dependerá de la T_g , si se encuentra por encima o por debajo de la temperatura ambiente. El sc-PLA presenta una mayor rigidez que el PLLA, esto se debe a los cristales estereocomplejos que permiten la formación de enlaces intermoleculares cruzados.

2.3.1.3 Transformación y Aplicaciones

El PLA puede ser procesado con los mismos tipos de equipos y moldes de transformación industrial que se utilizan en la actualidad, como son moldeo por inyección, moldeo por soplado, extrusión de lámina para el termoconformado y extrusión de films [29, 31, 32]. Pero antes de procesar el PLA, este debe ser secado a temperaturas entre los 45°C y 55°C, por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g) [30], ya que es un material altamente higroscópico y la presencia de humedad durante el conformado provoca la degradación térmica e hidrolítica [30, 31], provocando la hidrólisis de las cadenas poliméricas y reduciendo la masa molecular del polímero [33].

El PLA se puede usar en diversos sectores como en envases rígidos alimentarios, pero siempre para aplicaciones de conservación corta, debido a la propiedad barrera que presenta. Otra aplicación en envase alimentario es en botellería transformada por inyección-soplado aunque su aplicación sería para bebidas no carbónicas o isotónicas, debido a las propiedades límite barrera que presenta el PLA. Sin embargo, para el

envasado de zumos o leche es una de las aplicaciones más óptimas debido a su corto ciclo de vida.

En el campo de la farmacéutica y medicina se están desarrollando prótesis debido a que el PLA es reabsorbido por el organismo y no sería necesaria una operación posterior para reemplazar la prótesis [34]. En esta aplicación juega un papel importante la impresión 3D, ya que permite obtener prótesis, huesos o dientes a medida de cada persona [35], abriendo los nuevos campos de aplicación en el sector de la medicina.

2.3.2 Almidón Termoplástico, TPS

Los biopolímeros de almidón termoplástico son biopolímeros biodegradables de origen vegetal. El almidón es un polisacárido natural biodegradable que se usa para la producción de este tipo de polímeros, puede provenir del maíz, la patata, el arroz, el trigo o la remolacha.

El almidón presenta en su estructura dos tipos de macromoléculas, la amilosa (poli- α -1,4-D-glucopiranosido) que estructuralmente es lineal, y la amilopectina (poli- α -1,4-D-glucopiranosido y α -1,6-D-glucopiranosido) que estructuralmente es ramificada, dependiendo de la fuente de procedencia del almidón, el contenido de estas macromoléculas puede variar entre un 14 - 27% de amilosa y entre 73 - 86% de amilopectina [28]. La cantidad de amilosa y amilopectina puede afectar significativamente las propiedades del almidón. La estructura química de la amilosa y la amilopectina se pueden observar en la Figura 14 [14].

Las amilopectinas son las responsables de las propiedades de cristalización del almidón. El almidón es usado comúnmente para productos de alimentación con lo que el precio del material es muy bajo, siendo atractivo como materia prima para la producción de bioplásticos.

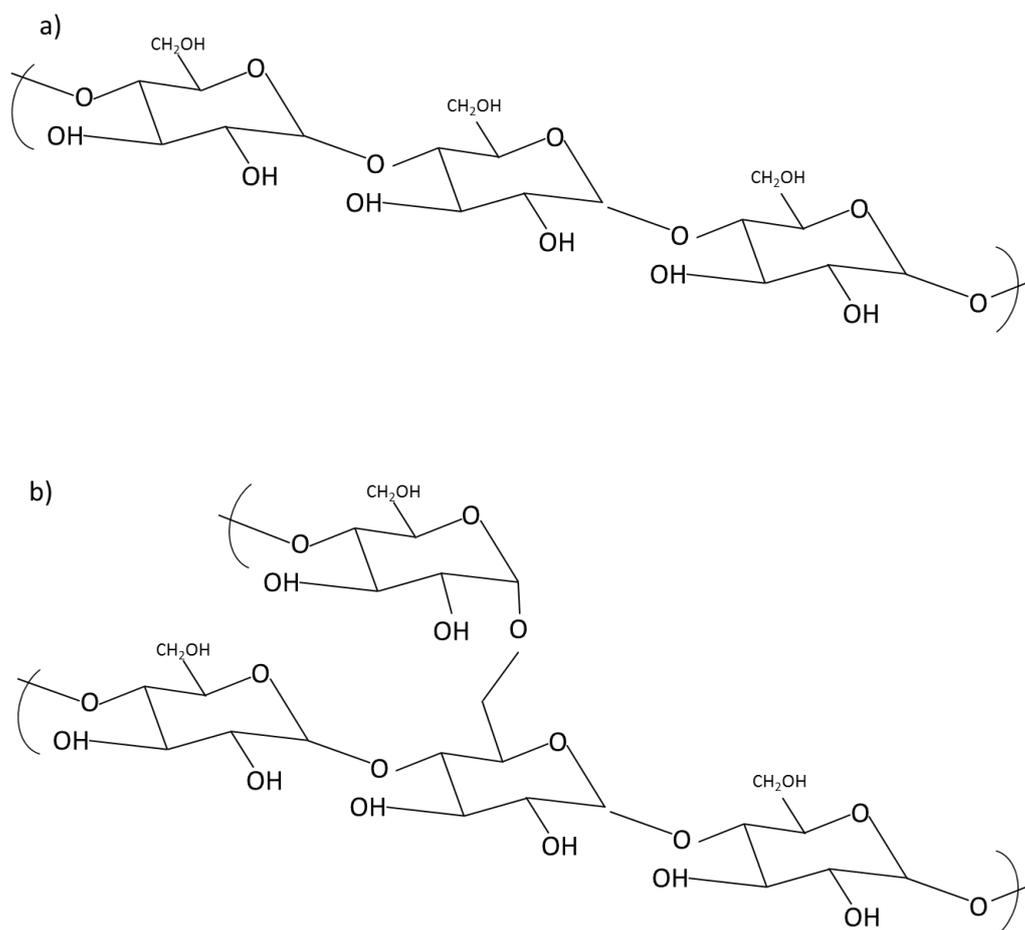


Figura 14. Estructura molecular de a) amilosa y b) amilopectina.

El almidón termoplástico (TPS) es en esencia almidón que ha sido modificado por la adición de plastificantes como el H_2O , glicerol, polietilenglicol o sorbitol [3, 36, 37]; y procesado en condiciones de presión y temperatura para la desestructuración de la estructura cristalina del almidón para formar un almidón termoplástico amorfo [38-41]. Los porcentajes de plastificantes que se utilizan para obtener unas buenas propiedades es superior al 15 % [36].

Los plastificantes se utilizan en la fabricación del TPS para conseguir un material más dúctil, ya que el almidón sin plastificante es muy frágil. Además del uso de los plastificantes, también se realizan blends con diversos polímeros biodegradables para ampliar su rango de aplicaciones, entre los cuales se suele utilizar ácido poliláctico para las aplicaciones de extrusión lámina o inyección. En el caso de films flexibles se usa PLA con polibutiren adipat tereftalato (PBAT), mediante el proceso de extrusión compounding. La resina obtenida le da una alta resistencia a tracción, además del aumento del módulo elástico. Las propiedades mecánicas de esfuerzo y elongación

son de vital importancia en la valoración de cualquier material plástico sintético o biodegradable, dado que permiten caracterizar el material y su aplicación en el desarrollo de cualquier producto.

El almidón convertido en termoplástico, ofrece una interesante alternativa a los polímeros sintéticos cuando no se requiere una larga durabilidad. El TPS puede ser procesado como un plástico tradicional; sin embargo, la sensibilidad a la humedad lo hace inadecuado para muchas aplicaciones [42]. Las aplicaciones del TPS principalmente son para envases y embalajes, pudiéndose transformar con diversos equipos [43], mediante extrusión film se puede realizar film para agricultura, bolsas para la selección de recogida orgánica o supermercados, y mediante la extrusión de láminas y termoconformado se pueden realizar envases de alimentos u otros productos; y por inyección se obtienen cubiertos para el catering entre otros productos.

Frente a los polímeros plásticos tradicionales, el almidón termoplástico presenta desventajas tales como su alta higroscopicidad, envejecimiento rápido debido a la retrogradación y pobres propiedades mecánicas, lo cual limita algunas aplicaciones.

2.3.3 Poli- β -Hidroxibutirato, PHB

El polihidroxibutirato o ácido polidroxibutírico es un polihidroxicano (PHA), pertenece a la clase de los poliésteres y fue descubierto por primera vez en 1925 por el microbiólogo francés Maurice Lemoigne.

Los PHAs son poliésteres sintetizados bioquímicamente a partir de la fermentación microbiana. Desde su descubrimiento se han encontrado más de 100 tipos de poliésteres, sin embargo, se ha estudiado ampliamente la bacteria *Ralstonia eutropha*, que es el microorganismo que tiene más capacidad de acumular PHAs del tipo poli- β -hidroxibutirato (PHB). De esta bacteria se obtiene cerca del 80% de su peso seco de PHB que lo acumula como almacenamiento de energía y carbono para su metabolización, a partir de fuentes de asimilación del carbono como la glucosa, almidón o residuos de la industria oleica [44].

La biosíntesis microbiana del PHB se sintetiza metabólicamente en tres pasos con tres enzimas: 3-cetiolasa, acetil-CoA reductasa y PHA sintasa. La acetil-CoA es dimerizada por la enzima 3-cetiolasa, en acetoacetil-CoA, que posteriormente es convertida en el

monómero R-3-hidroxi-butiril-CoA por la enzima acetoacetil-CoA reductasa, para finalmente conseguir PHB mediante PHA sintasa [45, 46].

Además del poli(3hidroxibutirato) (PHB), el otro polihidroxicarboxilato estudiado es el PHBV el poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), que se diferencia del PHB por sus grupos laterales. El PHB tiene una sencilla cadena lateral CH_3 , mientras que el PHBV tiene una cadena lateral CH_2CH_3 un poco más compleja, como se puede observar en la Figura 15.

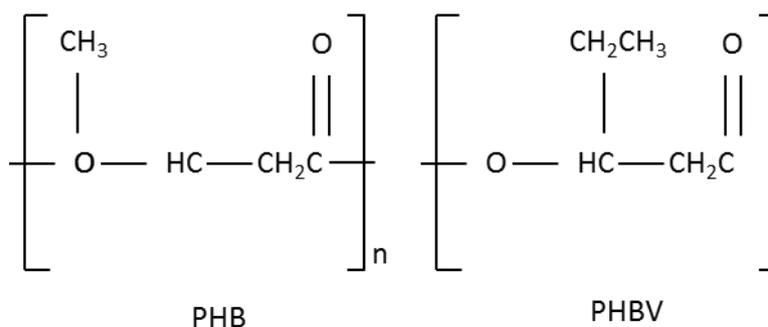


Figura 15. Estructuras químicas poli(3hidroxibutirato) y del elpoli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato).

La distribución de los pesos moleculares, es un factor importante ya que modifica las propiedades mecánicas y biodegradables del material. Las propiedades del PHB se pueden modificar para cubrir diferentes aplicaciones. Es un polímero altamente cristalino (55-80%) y por lo tanto un material frágil [47], su temperatura de transición vítrea se sitúa en torno a 5°C y la de fusión es de 175°C , la temperatura de termodegradación está cerca a la temperatura de fusión, con lo que el rango de temperatura de procesabilidad es muy estrecho y se deben controlar bien en el procesamiento para no provocar degradación.

2.3.3.1 Transformación y Aplicaciones

Las aplicaciones biomédicas son las más interesantes, como filamentos para suturas, sustratos de medicamentos o para el crecimiento celular por su biocompatibilidad. El poli-3-hidroxibutirato, se encuentra presente en las células de los animales, también

han detectado su presencia en el plasma sanguíneo del cuerpo humano, haciéndole biocompatible para nuevas aplicaciones [48, 49].

También se pueden usar en el sector del envase y embalaje, como films para agricultura o bolsas de supermercado. Debido a los grandes residuos de plástico que se encuentran en el mar, las aplicaciones de PHAs para films u otras aplicaciones son muy interesantes, ya que en medios marinos se biodegradan antes que los plásticos biodegradables ya existentes. El PHB se puede transformar con cualquier tipo de procesado existente para polímeros, desde extrusión film o lámina e incluso por inyección; un ejemplo es la lámpara de Flos y Philippe Starck [50], que se realizó mediante inyección.

A pesar de ser estables en condiciones normales, su estructura se degrada lentamente fragilizando el material en vertederos o plantas de compostaje.

Tiene una resistencia química limitada, con lo que son vulnerables en ciertas aplicaciones y presentan desventajas si se comparan con otros polímeros, como la procesabilidad que se ha comentado anteriormente y la fragilidad que presenta.

El PHB es el biopolímero que mejor biodegradabilidad presenta frente a todos los plásticos biodegradables. Sin embargo, las propiedades químicas y mecánicas son bajas comparados con otros polímeros biodegradables, lo que genera que actualmente solo se usen mediante la realización de blends con otros polímeros biodegradables. Otro inconveniente del PHB es el precio, siendo uno de los más costosos.

3. PRODUCCIÓN Y CONSUMO ACTUAL DE LOS PLÁSTICOS

El consumo de los plásticos va en aumento a nivel mundial, pero en Europa hay una estabilización alrededor de 50 millones de toneladas en los últimos 10 años. En los países donde ha habido un gran crecimiento del consumo de los plásticos son Asia y EEUU [51]. El 70% de los plásticos que se consumen en Europa se concentran en 6 países como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Porcentaje de consumo de plásticos en Europa (Adaptada de Plastics Europe) [51].

País	Porcentaje
Alemania	24.6%
Italia	14.3%
Francia	9.6%
España	7.7%
Gran Bretaña	7.5%
Polonia	6.3%
Otros	30%

España presenta el 7.7% de consumo del plástico en Europa, solo de termoplásticos y poliuretanos en el año 2015. Siendo el cuarto país de mayor consumo de la Unión Europea, encabezado por Alemania como el mayor consumidor. En la Figura 16, se puede observar el consumo de plásticos de todos los países de la unión Europea desde 2013 a 2015.

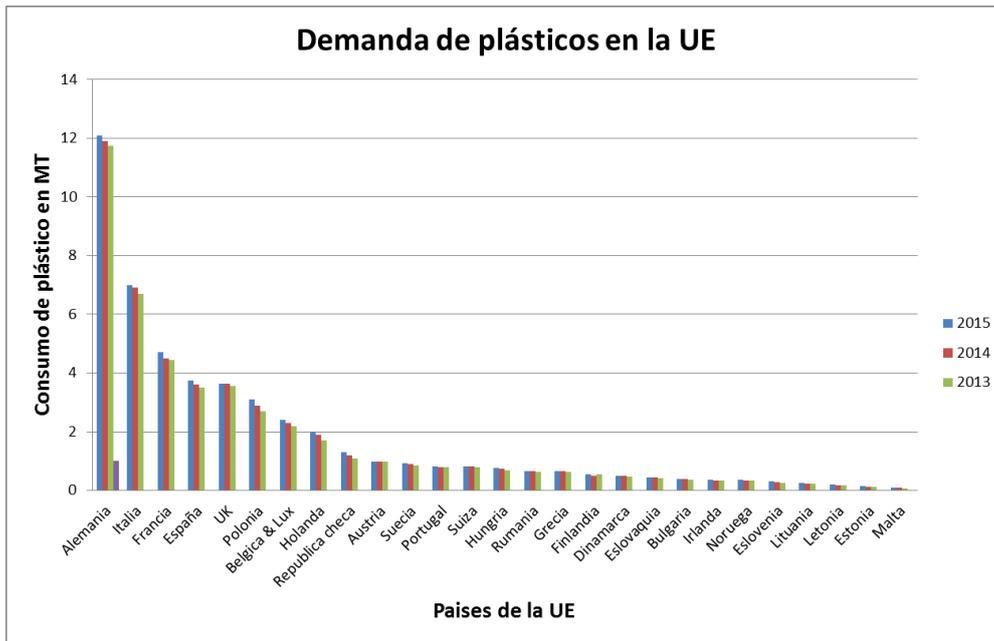


Figura 16. Gráfico de la demanda de plásticos en Europa del año 2015 (Adaptada de Plastics Europe).[51].

En la Tabla 4 se puede observar el porcentaje de consumo de plástico por segmento de aplicación durante 2015. El sector de los envases y embalajes, con un 39.5%, representa la aplicación con el consumo más alto de materiales plásticos.

Tabla 4. Segmento del destino de plástico frente al porcentaje de consumo.

Segmento	Porcentaje
Agricultura	3.3%
Eléctrico y electrónica	5.8%
Automoción	8.9%
Construcción	19.7%
Gran Bretaña	39.5%
Envase y Embalaje	39.5%
Otros	22.7%

Según la variedad de plástico, va destinado a un sector u otro. En los envases y embalajes, el PET representa un 7,1% del total, siendo destinado principalmente para botellas de agua, de refrescos, de zumos, de limpieza, etc. El PS con un 6,9% del total se usa para envases y embalajes como hueveras, vasos, monturas de gafas y paneles de aislamiento para la construcción. El PUR (poliuretano) se utiliza en paneles de aislamiento o sándwich y espumas para cojines y colchones representando un 7,5% del total. El PVC, con un 10,1%, se destina a tubos, perfilierías para ventanas, suelos, aislamiento de cableados eléctricos, piscinas hinchables, etc. El polietileno de alta y media densidad, con un consumo del 12,1%, se usa en a envases, juguetes y bolsas. El polietileno lineal y de baja densidad con un 17,3% de consumo, va destinado principalmente para film de alimentación, bolsas, film agricultura, etc. El plástico más consumido es el PP, con un 19,2%, ya que este plástico tiene muchas aplicaciones: envases y embalajes, automoción, electrónica, campo aeroespacial, medicina, etc. Y el resto con un 19,7% agrupa el resto de los diferentes tipos de plásticos como el PC, ABS, PTFE, etc. [51].

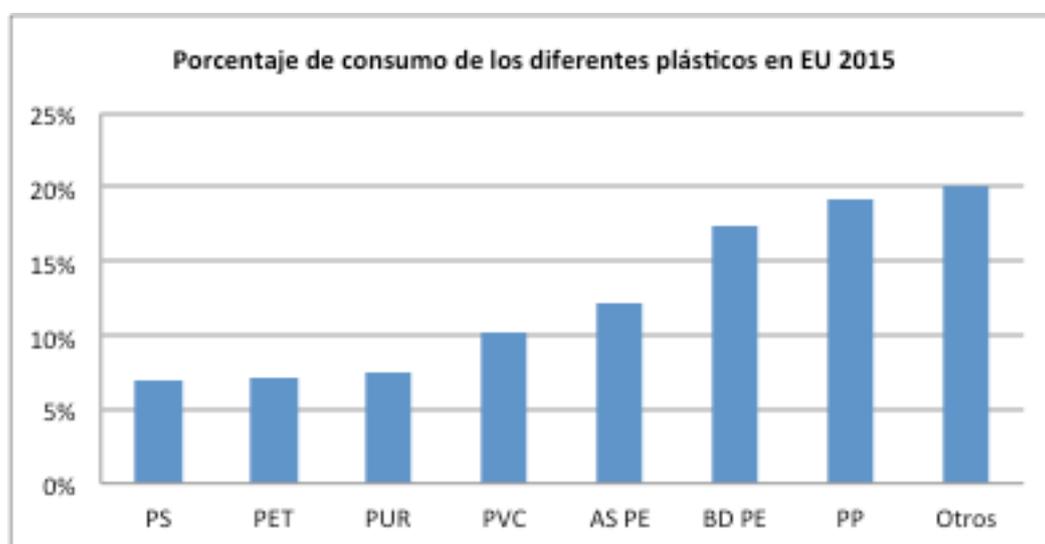


Figura 17. Porcentaje de consumo de los diferentes tipos de plásticos en la Unión Europea.

3.1 Producción y consumo de los bioplásticos

Los bioplásticos representan un uno por ciento de todos los plásticos producidos anualmente en el mundo, según un estudio de European Bioplastics. El consumo de estos bioplásticos para todas las aplicaciones, se estima que será aproximadamente de 6,1 millones de toneladas en 2021, creciendo un 50% a medio plazo. En la Tabla 5 se pueden observar los datos de la capacidad de producción total en millones de toneladas. La Tabla 5 está dividida por dos segmentos. Los bioplásticos biodegradables y los bioplásticos no biodegradables.[52]

Tabla 5. Capacidad global de producción de los bioplásticos en millones de toneladas. Fuente: European Bioplastics [53].

Año	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Capacidad Total	3,952	4,156	4,392	4,728	4,865	5,954	6,111
Biobasados	2,995	3,195	3,147	3,638	3,775	4,694	4,851
Biodegradables	957	964	975	1,098	1,098	1,260	1,160

Actualmente, la gran productividad de bioplásticos se centra en Asia con un 43,4%, según las estimaciones de European bioplastics, llegando a ser más de un 45% en 2021. La producción de bioplásticos en Europa representa a nivel mundial un 27,1%, siguiéndole América del norte con una capacidad de producción del 23,4% y en menor medida sud América, centrandó toda su producción en Brasil con un 5,9 % y con un pequeño porcentaje del 0,2% en Australia [53].

En la Figura 18 se pueden observar el uso de los bioplásticos por sectores, mayoritariamente se usan en el sector del envase y embalajes (flexibles y rígidos), según el instituto Alemán Nova- Institute, con casi un 40% de nicho de mercado de los bioplásticos en el año 2016, seguido por aplicaciones en bienes de consumo, con un 22% del total, que representa 0.9 millones de toneladas de bioplásticos. Para las aplicaciones en el sector automoción y transporte representa un 14% del total, seguido del sector de la construcción con un 13% y un consumo de 0,5 millones de toneladas, donde se utilizan materiales de alta ingeniería [52].

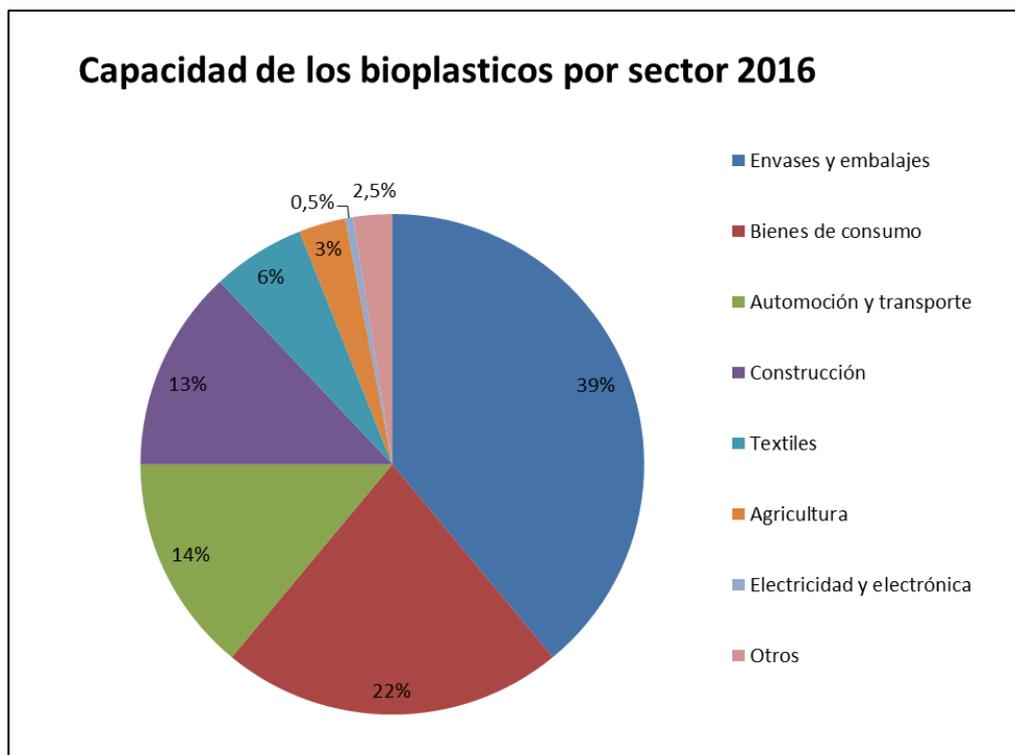


Figura 18. Capacidad de los bioplásticos por sector, (grafica adaptada de Nova-Institute).[53]

3.2 Reciclado de envases y embalajes en España

En España, los residuos generados por los envases domésticos representan un 8% del total, como se puede observar en la Figura 19, siendo los residuos de materia orgánica los más abundantes [54].

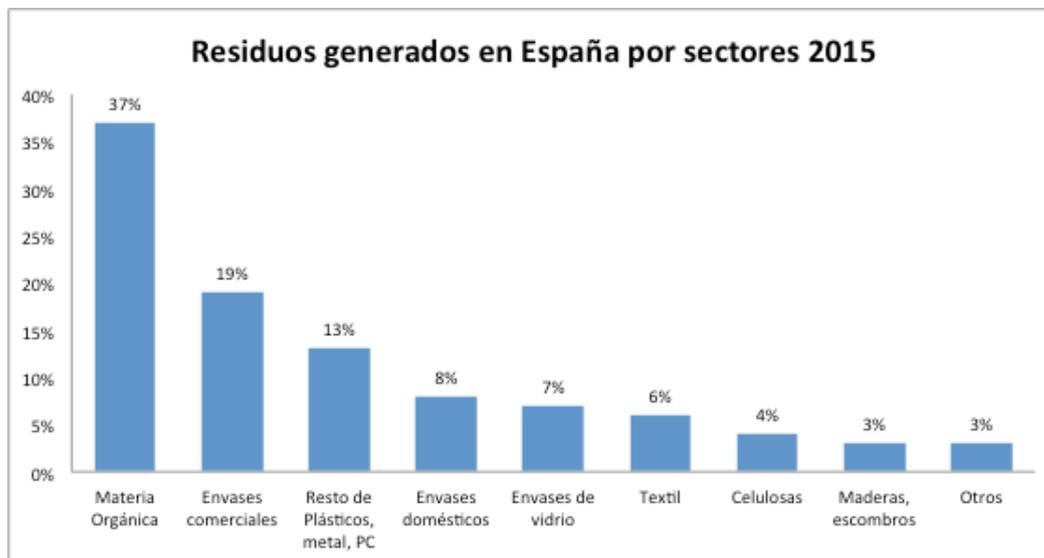


Figura 19. Representación de los porcentajes de residuos que se generan en España por sectores. (Fuente: Ecoembes) [55].

Del 8% que representan los envases domésticos en España, se reciclaron el 74,8%, porcentaje superior a lo establecido por la Unión Europea para la reducción de residuos, según Ecoembes [54]. En la Tabla 6, se puede observar el aumento del reciclado de los envases domésticos, comparándolo con los años 2005 y 2014, aumentando más del 40% el reciclado de los envases de plástico en 10 años.

Tabla 6. Reciclabilidad de los envases de diversos años. Fuente: Ecoembes. [54].

Año de reciclado	Envases de Plástico (%)	Papel y cartón (%)	Metálicos (%)	Kg año /habitante
2015	63,8	82,4	83,0	12,7
2014	61,4	81,7	83,6	12,3
2005	25,9	68,6	61,7	9,4

3.3 Precio de los polímeros

Los precios de los polímeros en el mercado varían si son reciclados o vírgenes. El precio de las resinas vírgenes también varía, según cual sea el origen de su producción.

El coste de los polímeros biodegradables en los últimos años ha variado mucho, siempre hacia la baja, pero aún no se asemejan a los precios de las resinas petroquímicas. Los polímeros que provienen de origen renovable pero no son biodegradables, como el biopolietilentereftalato, biopoliamida, biopolietileno, actualmente son más caros que sus homólogos petroquímicos como se puede ver en la Tabla 7.

El precio de los polímeros reciclados no sobrepasa el 1€/kg, por ejemplo; el precio del PET virgen es de 1,13€/kg virgen y reciclado de 0,88€/kg. Sin embargo, el precio del polietileno de alta densidad virgen es de 1,26€/kg y el mismo polímero reciclado el precio es de 0,91€/kg. Este margen tan estrecho, entre plástico virgen y reciclado, es debido a la cantidad de energía necesaria para el reciclado de los polímeros que provoca que la diferencia de precio no sea muy elevada.

Tabla 7. Precios de los polímeros vírgenes y reciclados junio 2017. (Datos obtenidos de plasticker) [56].

Material	Virgen (€/kg)	Reciclado (€/kg)
HDPE	1,23	0,91
LDPE	1,31	0,80
PP-Copo	1,28	-
PP-Homo	1,20	0,87
PET	1,13	0,88
GPPS	1,29	0,97
HIPS	1,36	0,97
PLA	2,00	-
TPS	1,6-2,1	-
PHB	4,50	-
PBS	4,50	-
PBAT	2,90	-
Bio-PE	2,20	-
Bio-PET	1,82	-
Bio-PA	6,40	-

4. INCOMPATIBILIDADES DE LOS MATERIALES Y COMPOUNDING

Existen una serie de factores que afectan al proceso de reciclado de los materiales poliméricos en su conjunto y que inciden sobre la viabilidad de su recuperación, son aspectos tanto técnicos como económicos:

- Incompatibilidad de los plásticos.
- Procesos de regeneración.

4.1 Miscibilidad en mezclas de materiales poliméricos termoplásticos

Dada la naturaleza de las mezclas poliméricas, según la estructura de los materiales que la integran, pueden darse diversos fenómenos de incompatibilidad que se tienen que tener en cuenta, ya que son decisivos para las propiedades finales de las muestras. Los polímeros pueden ser polares, donde son parcialmente miscibles o menos miscibles, identificándose una sola fase más o menos homogénea. Si los polímeros forman una mezcla inmiscible se forma una fase bifásica, donde uno actúa como fase matriz y otro como fase dispersa. Este tipo de mezclas hace que las propiedades mecánicas sean pobres, al existir poca adhesión entre las dos fases.

Cuando los polímeros tienen una estructura y morfología similar, hace que los fenómenos de miscibilidad sean más sencillos. También, se puede incrementar la compatibilidad incorporando copolímeros que actúan de interface [57] o la incorporación de fibras de refuerzo de diversa naturaleza [58].

Los sistemas parcialmente miscibles suelen presentar dos temperaturas de transición vítrea [59]. Aparecen los valores de la T_g desplazados, estas corresponden a la T_g de las fases ricas de cada uno de los componentes que mantienen suficiente identidad como para experimentar la transición térmica. En el caso de existir miscibilidad, los valores T_f de cada uno de los componentes se mantiene a la misma temperatura sin experimentar variación.

Este tipo de interacción entre dos fases es importante para entender el comportamiento mecánico de las mezclas [60], porque si la interacción entre las fases son internas, el sistema carece de cohesión y de buena transmisión de tensiones. La

existencia de cierta solubilidad puede mejorar considerablemente los fenómenos de interacción, incrementando el nivel de compatibilidad e interacción entre ambos componentes, ya que repercute en una buena optimización de prestaciones [61].

La mayoría de los plásticos que se están desarrollando para la compatibilización de mezclas, son plásticos técnicos y de altas prestaciones [62] donde se requiere mejorar la miscibilidad y compatibilidad a través de determinados tipos de interacción.

4.1.1 Miscibilidad desde el punto termodinámico

La miscibilidad de los polímeros pueden ser determinados desde las leyes de la termodinámica, mediante la energía libre de Gibbs [Ecuación 1] [63, 64].

Las mezclas de los polímeros como se ha comentado anteriormente pueden ser miscibles, inmiscibles y parcialmente miscibles. En la Figura 20 se observan las diferentes posibilidades que pueden darse en las mezclas.

Si $\Delta G < 0$ las mezclas son miscibles, involucra la solubilidad térmica de los componentes y se caracterizan por una fase y una temperatura de transición vítrea.

Para mezclas inmiscibles, $\Delta G > 0$, las fases están separadas, no existe interacción entre ellas, y las temperaturas de fusión de cada una de las fases son diferentes.

En las mezclas parcialmente miscibles, una fase de la mezcla presenta una energía libre de Gibbs positiva pero al menos una de las fases presenta una interacción con la otra a nivel macroscópico.

Las mezclas inmiscibles también se pueden dividir según la compatibilidad existente entre los componentes. En las mezclas inmiscibles pero compatibles se puede apreciar una fase dispersa pero con una buena adhesión entre las diferentes fases. En las mezclas inmiscibles e incompatibles también presentan una fase dispersa, pero sus propiedades son muy pobres. Y las mezclas inmiscibles compatibilizadas han sido modificadas mediante la adición de otros compuestos o procesos para dar unas buenas propiedades mecánicas.

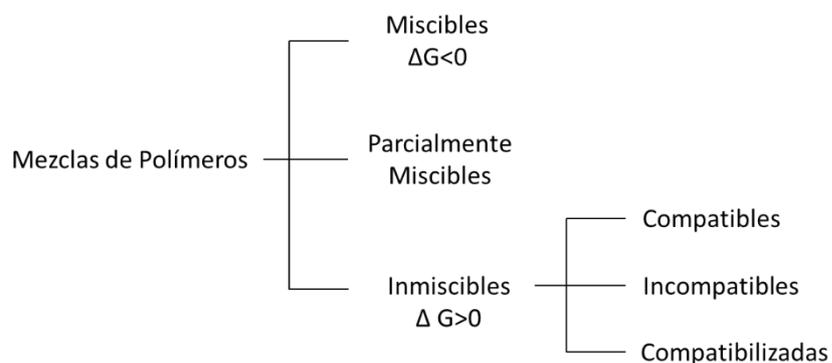


Figura 20. Miscibilidad de los polímeros según la energía libre de Gibbs.

Mediante la Ecuación 1, se puede calcular la energía libre de Gibbs [64] de la mezcla, donde ΔH_m es la entalpía de mezclado, ΔS_m la entropía de la mezcla y T la temperatura absoluta del sistema.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Ecuación 1. Energía libre de Gibbs.

Si ΔG_m es negativo, la miscibilidad de la mezcla está favorecida, pero la entalpía puede ser negativa o positiva. Si los valores de ΔH_m son negativos, ($\Delta H_m < T \Delta S_m$) presenta interacciones como puentes de hidrógeno, que se forman entre el disolvente y el polímero. Pero si la entropía es positiva, las moléculas están menos ordenadas.[64]

Los blends se ven favorecidos en las mezclas de bajos pesos moleculares, ya que la variación de valor de la entropía es elevada. Además, cuando exista una gran similitud entre las estructuras de los polímeros que se pretenden mezclar, existirá una gran miscibilidad ya que la entalpía serán valores bajos frente a la entropía.

La energía libre de Gibbs, es el cálculo de la entropía y la entalpía de las mezclas, pero se puede vincular la teoría a propiedades medibles, utilizando el modelo de mallas como se observa en la Figura 21 de Flory-Huggins [65-68].

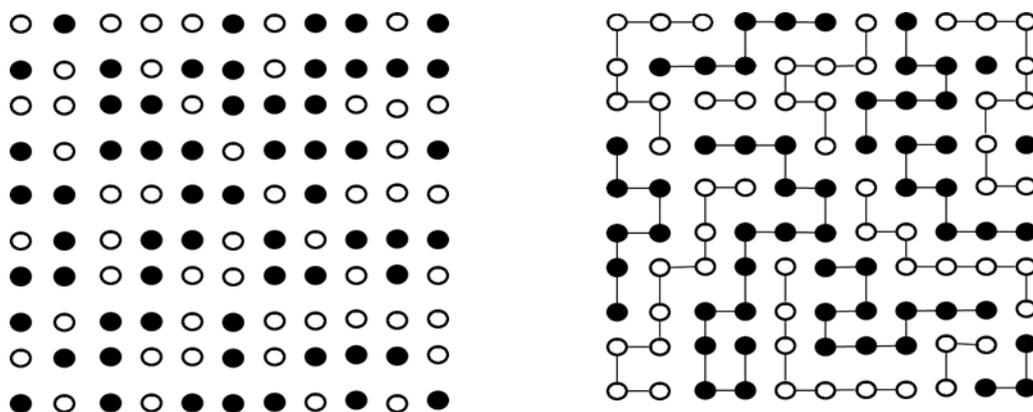


Figura 21. Representación esquemática de las posibilidades de mezclado de a) polímeros de bajo peso molecular, y b) alto peso molecular.

La teoría de Flory-Huggins [65-68] está basada por los modelos de mallas, a medida que aumenta el peso molecular de la mezclas que la integran, los grados de libertad del sistema se ven reducidos como se muestra en la Figura 21. Pero si los pesos moleculares son bajos ocupan los mismos volúmenes en la malla.

La teoría Flory-Huggins, se basa en la Ecuación 2, donde la entropía está asociada a los lugares que ocupan las moléculas en una malla o red tridimensional.

$$\Delta S_m = -k(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2)$$

Ecuación 2. Expresión de Flory-Huggins según el método de mallas.

Donde ϕ_1 y ϕ_2 son las fracciones de volumen del disolvente y soluto polimérico. Y n_1 representa los moles del solvente y n_2 moles de soluto polimérico, K es la constante universal de los gases con un valor constante de $k=1.380662 \times 10^{-23}$ J/K.

Para determinar la entalpía del sistema Flory-Huggins propusieron la expresión de la entalpía de mezclado que se obtiene considerando las interacciones polímero-disolvente de la malla.

$$\Delta H_m = kT_x n_1 \phi_2$$

Ecuación 3. Expresión de la entalpia del sistema Flory-Huggins.

Donde x es el denominado parámetro de interacción de Flory-Huggins, que es una cantidad adimensional que caracteriza la energía de interacción de moléculas de polímero disolvente.

Sustituyendo el cambio de entalpia y el cambio de entropía en la ecuación de la energía libre de Gibbs de la Ecuación 1 se llega a la ecuación:

$$\Delta G_m = kT [(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2) + x n_1 \phi_2]$$

Ecuación 4. Energía libre propuesta por Flory-Huggins.

4.2 El compounding de las mezclas termoplásticas

Además del estudio teórico de la miscibilidad, para poder realizar los blends poliméricos se deben utilizar diferentes procesos o equipos. En la industria del plástico se buscan nuevos materiales a partir de los compuestos, actualmente se desarrollan nuevos materiales para nuevas aplicaciones o mejorar los ya existentes.

En el reciclado de los plásticos, hay la necesidad de realizar unos nuevos compuestos para poder utilizarlos, sin la extrusión-compound no se podrían volver a obtener nuevas resinas. El compounding sirve para mezclar polímeros de diversos tipos o el mismo polímero, con aditivos o materiales de carga, estos se pueden encontrar en polvo granulo o líquidos. Por lo que, las configuraciones del husillo de la maquina extrusora tendrán una configuración u otra.

Las extrusoras utilizadas en compounding son de doble husillo pero existen diversas combinaciones como se ve en la Figura 22.

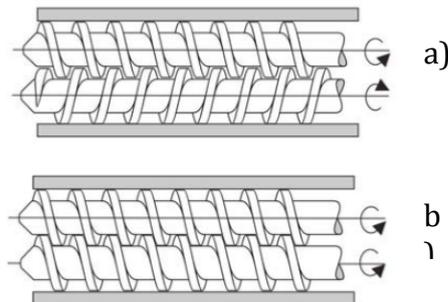


Figura 22. Esquema de husillos dobles en las extrusoras, a) contra-rotatorio, b) co rotatorio.

Las maquinas extrusoras pueden ser de doble husillo o monohusillo, pero las más utilizadas para compounding son las extrusoras con dos husillos, ya que para obtener un buen mezclado se necesitaría que la extrusora monohusillo tuviese mucha longitud. Las extrusoras de doble husillo pueden tener diversos movimientos, rotación en el mismo sentido (co-rotativo) y en el sentido contrario (contra-rotativo) [71]. Figura 22. La extrusora con dos husillos hace que la homogeneización del compuesto sea perfecta.

Los husillos de la extrusora, tienen diferentes zonas que hacen que cumplan sus funciones: transporte del material, plastificación, dispersión, homogeneización,

amasado, desgasificación y descarga. El objetivo del compounding, es que la mezcla obtenida sea homogénea [72].

El husillo puede estar equipado con diversos tipos de elementos como se observa en la Figura 23. Esto hace que dependiendo de los materiales a procesar y en qué estado se encuentren, se realiza una configuración u otra.

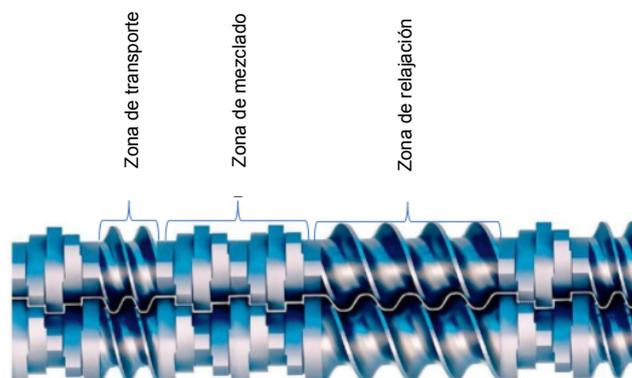


Figura 23. Muestra de un doble usillo co-giratorio estándar, con diferentes zonas de trabajo.

Para obtener un buen compuesto, se requieren conocimientos reológicos y termodinámicos de los polímeros y los aditivos. Así, la configuración más importante es la velocidad de flujo, que se ajusta a la dosificación de los componentes individuales [72]. En la Figura 24, se observan los diferentes tipos de elementos que pueden componer la configuración del husillo, los elementos pueden ser en bloques o individuales como: bloques de elementos para el transporte, de amasado, elementos multiproceso, etc. Así se puede obtener una buena mezcla y homogenización.

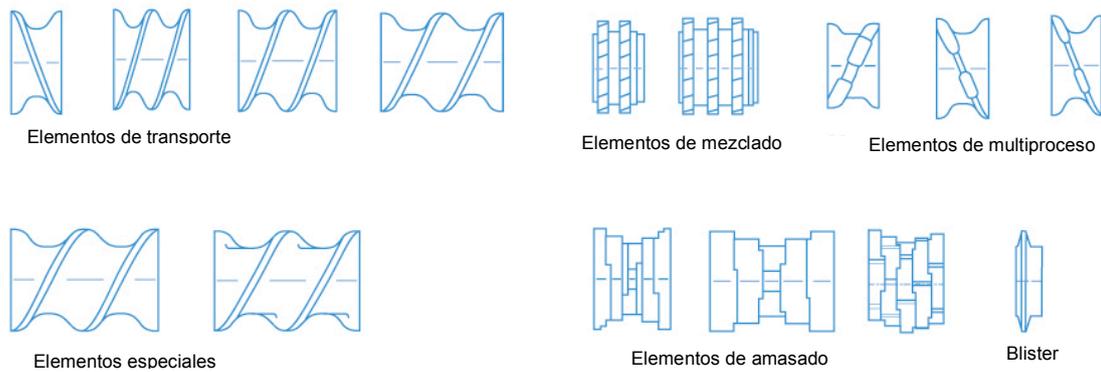


Figura 24. Diversos tipos de elementos para el husillo de la extrusora. (Fuente Krauss Maffei Berstoff).

Como se puede observar en la Figura 25, la extrusora tiene diferentes zonas. La primera zona que encontramos en una extrusora es la de alimentación, cerca de la tolva, donde el material se introduce en el cilindro en estado sólido o en polvo y es transportado. Pero no solo se usa esta zona como dosificación del material, porque dependiendo del compuesto a realizar se puede alimentar el proceso en otra zona de la extrusora, para poder añadir cargas de relleno. En la zona de plastificación se utilizan elementos de amasado en bloque, dichos elementos tienen diferentes angulaciones, que ayudan a la mezcla de los diversos componentes que han sido introducidos en la extrusora.

En la zona de relleno, los elementos solo sirven para el transporte de los materiales y la recogida de los materiales de carga, aumentando la profundidad de los elementos con una angulación reducida y así reduciendo la presión de la masa fundida. Esto impide un flujo de retorno de la masa fundida, creando el espacio necesario para la adición de los materiales de carga.

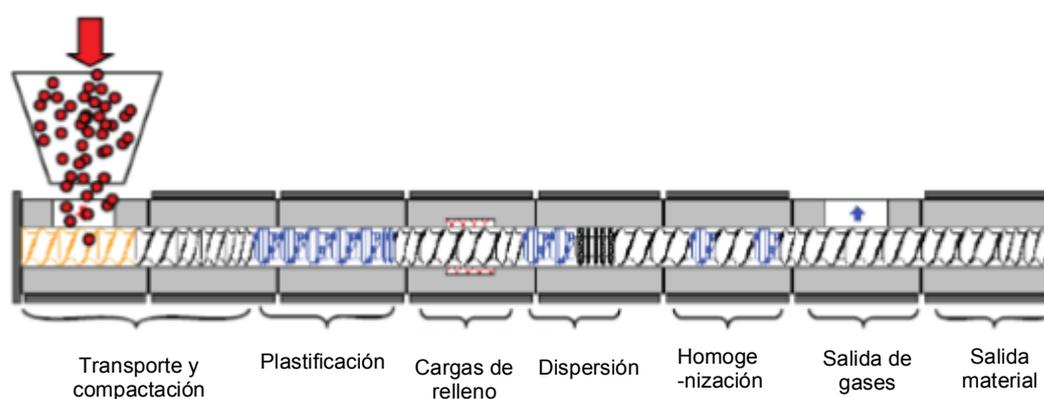


Figura 25. Representación de las diferentes partes de la extrusora.

Existen dos zonas de mezclado diferente: la zona de mezcla distributiva, es la distribución gruesa de los materiales sólidos o fluidos suministrados en la masa fundida, que al mismo tiempo que la masa fundida se consigue una temperatura de fusión uniforme y la zona de mezcla dispersiva, es la parte restante de los pequeños aglomerados sólidos y partículas de polímero.

El buen rendimiento en el procesado depende de la viscosidad de fusión, que está influenciada positivamente por la alta velocidad, el bajo rendimiento y las altas temperaturas. Las sustancias gaseosas de la masa fundida se eliminan durante la desgasificación

Existen diferentes formas de salidas de gases, que se utilizan en función del plástico procesado. Una alta temperatura de fusión y la velocidad afectan al proceso de desgasificación, que debe controlarse con bombas de vacío, para ayudar a contrarrestar las altas temperaturas de fusión [72].

Por lo general en la zona de salida de material existe una gran acumulación de presión y donde el compuesto sale fundido por la boquilla de la extrusora y mediante un sistema de pelletización se forman gránulos [73], pellets o granza.

Una vez obtenido el polímero en forma de granza se deben secar, a temperaturas de 60°C aproximadamente. Las temperaturas pueden variar dependiendo del material o compuesto realizado. Este es el paso que deben realizar las resinas después de su proceso, para poder ser procesado por otros equipos para darle forma. Si las resinas

no se secan pueden dar problemas en un futuro a la hora de trabajar con ellas. Los gránulos deben tener menos del 0,2% de contenido de humedad residual.

5. SISTEMAS DE RECUPERACION

5.1 Gestión de residuos

Una vez que los polímeros han cumplido con su función, se desechan y deben ser tratados como residuos, la mayoría de estos tienen una vida útil muy corta, por eso el volumen de residuos poliméricos es muy grande. La solución a este problema se sintetiza en cuatro palabras: reducir, reutilizar, reciclar y recuperar [54] (Figura 26).



Figura 26. Jerarquía de los residuos.

El reciclaje es un método de gestión de residuos, que puede provenir de los recortes o mermas en la fabricación de los materiales en planta, o la gestión de residuos sólidos urbanos. La finalidad, es aprovechar los residuos, transformándolos de nuevo en materia prima para la obtención de nuevos productos e introducirlos en un nuevo ciclo de producción y consumo. Para poder reutilizar los residuos reciclados deben ser procesados en materias primas viables y limpias.

Después del proceso de reciclaje, se inicia una nueva vida en la resina obtenida. Si los productos que se realizan con la resina reciclada, tienen una funcionalidad y calidad menor al producto inicial, dicho proceso se llama infrareciclado conocido en inglés como downcycling [74]. Pero si en el nuevo producto que se realiza, hay una

innovación creativa, mejora la calidad del producto y da un valor ambiental, el sistema es conocido como el upcycling. Un ejemplo son las mochilas o camisetas que se realizan al reciclar el PET [75].

Los procesos de reciclaje pueden clasificarse en función del origen del residuo en post-industriales o post-consumo.

- Los post-industriales son los residuos que se generan en los procesos de producción industrial, debido a los recortes o primeros ensayos de calibración de la maquinaria o en el cambio de un material. Por ejemplo, la forma geométrica que se requiere realizando mermas que no son óptimas para su venta. Estos residuos, son residuos limpios que se generan en grandes volúmenes. Además, se identifican claramente y se reciclan con gran facilidad internamente en la empresa, ya que muchas tienen pequeños equipos de reciclaje para ahorrar costes.
- Los residuos post-consumo, son aquellos que se generan una vez ha finalizado la vida útil del envase. Estos son los residuos que el consumidor deposita en los contenedores de color amarillo, en la recolección selectiva de residuos sólidos urbanos. Para este tipo de residuos, se necesita una separación y organización más compleja, ya que engloba diferentes tipos de plásticos en un mismo punto de recogida. Estos tipos de envases, se necesita procesarlos en plantas especializadas, ya que en estas se genera un volumen mayor y se requiere de plantas de reciclaje más complejas, para poder obtener plástico reciclado de calidad [76].

Dependiendo del proceso productivo que se utiliza para realizar el reciclado de plásticos se clasifican en: primario, secundario, terciario y cuaternario.

- El tratamiento de reciclaje primario o re-extrusión, consiste en operaciones mecánicas, para obtener un producto similar o con iguales características que el producto original. Estos son los recortes o desechos realizados, en la elaboración donde los plásticos vuelven a ser reutilizados en las mismas plantas de producción. Así se reduce un gran porcentaje de los residuos.
- El tratamiento secundario o mecánico, agrupan diferentes procesos físicos, en los que no se modifica la estructura química o la composición del plástico. Consiste en la separación de los diversos grupos de materiales poliméricos, con el fin de obtener un material de calidad. Los diferentes procesos físicos, que se pueden utilizar para una mejor separación de las

diversas familias de los plásticos termoplásticos son: técnicas de flotación, métodos electrostáticos, espectroscopia infrarroja, técnicas electrostáticas, separación por disolventes. Con estas técnicas se consigue realizar: separación de metales, triturado, lavado y modificación para posteriormente extruir y granear los diferentes materiales y obtener distintos plásticos reciclados.

- El proceso químico o terciario, es el aprovechamiento de los plásticos que no se pueden reciclar mecánicamente. Mediante procesos de catálisis se pueden obtener nuevos monómeros para la obtención de nuevos productos químicos o la obtención de los mismos materiales, los procesos químicos que se utilizan varían según el tipo de plástico. Los procesos químicos para la obtención de nuevos materiales pueden ser por pirólisis, hidrogenación, gasificación, despolimerización, quimiólisis, metanólisis, etc.
- El reciclado cuaternario o revalorización energética, consiste en la incineración de los residuos plásticos que se utilizan como fuente de energía.

5.2 Procesos de reciclado

5.2.1 Reciclado mecánico

El reciclado mecánico de los residuos post-consumo, se encuentran mezclados en diferentes tipos de plásticos. Creándose problemas de incompatibilidad, debido a los diferentes puntos de temperatura en el proceso que dificulta la recuperación. Debido a esto, es necesario la separación de los plásticos por diferentes métodos.

En el reciclado mecánico los métodos que se utilizan para la separación son: por flotación, por el método hidrociclón, por centrifugación, y métodos espectroscópicos en la que se utilizan las técnicas de espectroscopia infrarroja y rayos X.

Técnica de flotación y hundimiento: las distintas densidades que tienen los polímeros, permite que puedan separarse por flotación en líquidos con diferente densidad [77]. Es un procedimiento sencillo, donde los residuos se trocean y se mezclan en el agua con aditivos (sal, alcoholes, detergentes) [78, 79].

Durante el proceso, para no alterar la viscosidad del medio, se introducen en la mezcla, los diferentes polímeros con un tamaño mínimo de cinco milímetros. Si se introdujese un tamaño de partículas más pequeño, afectaría a la nitidez de la separación, se crearía el problema de la separación del medio de los productos.

Separación por gravedad: En este procedimiento se vierte continuamente la mezcla a separar en el recipiente. Que contiene un líquido, cuyo peso específico tiene un valor intermedio a los pesos específicos de las mezclas a separar. Los líquidos que se utilizan son agua, alcoholes y sales [77].

Los polímeros que quedan flotando en la solución utilizada, son los que tienen igual o menor densidad, los de mayor densidad se hundirán. De esta manera quedan separados, obteniéndose en la parte superior unos polímeros y en la parte inferior del recipiente, el resto de los polímeros.

Se realiza este proceso varias veces, hasta obtener la completa separación de los diferentes polímeros como se observa en la Figura 27.

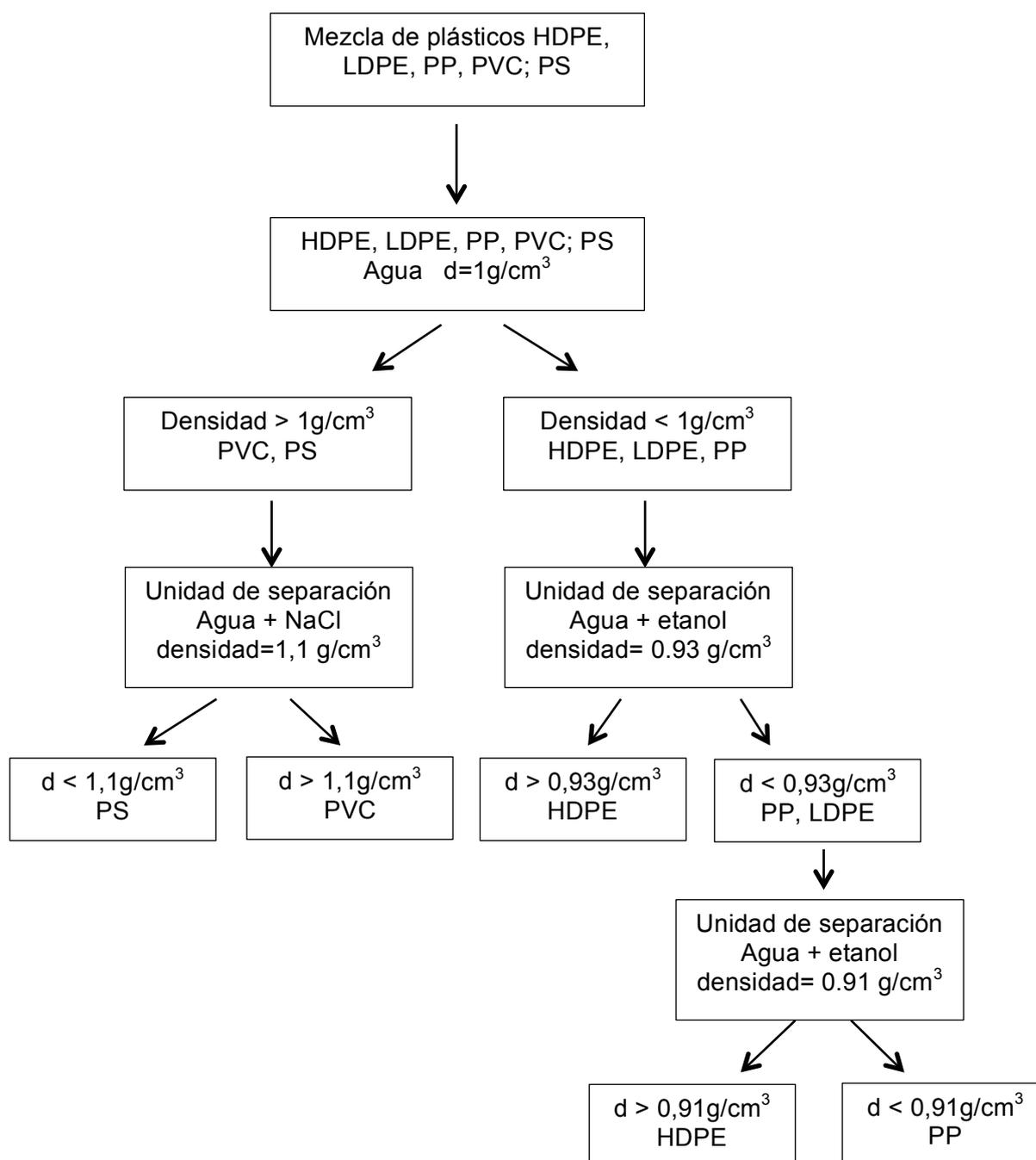


Figura 27. Esquema de separación de los polímeros por flotación.

Para una buena separación de los polímeros, se utiliza diversas balsas continuas con líquidos a distintas densidades como se ve en la Figura 27. En los últimos años, este método es el más utilizado para tratar grandes tonelajes. La gran ventaja es que permite desplazar grandes cantidades de material en la misma instalación aunque estas instalaciones sean relativamente pequeñas.

Este tipo de separación por flotación o hundimiento es la más precisa que se puede realizar. En la Tabla 8 se muestran las densidades y la cantidad de plásticos usado en envase y embalaje presentes en los residuos sólidos urbanos.

Tabla 8. Densidades de los principales polímeros destinados a envases y embalajes y los nuevos polímeros biodegradables.

Polímero	Densidad g/cm ³	Porcentaje en RSU
LDPE	0,914 - 0,940	42,5%
HDPE	0,941 - 0,960	16,6%
PP	0,860 - 0,907	6,4%
PET	1,310 - 1,370	6,2%
PS	1,040 - 1,050	13,2%
PVC	1,160 - 1,400	10,4%
PLA	1,24	-
PHB	1,25	-
TPS	1,28	-

Como se observa en la Tabla 8, hay polímeros que tienen densidades inferiores a 1 gr/cm³, por lo que la separación por flotación no tiene los niveles de pureza deseable. Por eso, este método se combina con otros métodos de separación, para realizar una separación con purezas más altas.

Cuando las densidades son suficientemente diferentes entre los polímeros, este es el sistema adecuado. Ya que su gran ventaja es la poca inversión que se necesita para su desarrollo, por la sencillez de la tecnología utilizada.

Método de hidrociclón: es otro sistema de separación basado en las densidades, y su funcionamiento radica en las técnicas electrostáticas. Esta separación consiste en la interacción de aire con las diferentes partículas plásticas, que son cargadas con electricidad estática por fricción [80].

Todos los materiales debido a su composición química y los aditivos que contienen, tienen diferentes propiedades eléctricas. Cuando se aplica un campo eléctrico en el

cilindro, algunas partículas son atraídas y otras se repelen. Se forman dos vértices y unas partículas se atraen en la parte superior y otras en la parte inferior.

Este método es muy útil para separar plásticos contaminados, como sustancias que no son adecuadas para el proceso. Por este método también se pueden separar los polímeros espumados, este tipo de polímero da muchas dificultades en otros sistemas de separación, y son muy abundantes especialmente en los residuos sólidos urbanos.

Métodos espectroscópicos: es una de las técnicas más comunes. En la estructura química de los polímeros encontramos diferentes grupos susceptibles a ser analizados por diferentes técnicas espectroscópicas.[81, 82]

- La espectroscópica infrarroja cercana (NIR) [83, 84], es una de las técnicas de identificación de polímeros. Se sitúa en la parte superior de la cinta transportadora. La identificación cubre un intervalo de longitudes de onda de 200-2500 nm, esto nos permite identificar los diferentes plásticos. En el extremo de la cinta transportadora hay situado un disipador de aire que hace que cada tipo de plástico identificado vaya a su lugar correspondiente, después de haber pasado por el NIR.
- La fluorescencia de rayos X. Esta técnica se utiliza para la separación de plásticos que contienen aditivos como: ignífugos, estabilizantes, pigmentos, cationes metálicos (antimonio, bario, calcio, cobre titanio, zinc) [85, 86].

La centrifuga separadora: utilizan la fuerza centrífuga y se emplean para separar suspensiones que consisten de dos o más fases de distinta densidad. Los plásticos están suspendidos en agua, cuando se hace girar la centrifugadora, las partículas de mayor densidad son desplazadas contra las paredes del equipo, las partículas de menor densidad van a la parte opuesta. Igual que en el método flotación hundimiento, se pueden utilizar diversos líquidos. Utiliza el concepto de diferenciación de densidades, haciendo girar rápidamente un cilindro sobre un eje vertical u horizontal a una velocidad constante [86].

Por la acción de la gravedad las partículas sedimentan en un fluido debido a la velocidad máxima. La velocidad de sedimentación se puede aumentar, haciendo que la fuerza de gravedad que actúa sobre la partícula puede ser sustituida por una fuerza centrífuga mucha más intensa.

Se obtienen mejores resultados que los métodos de gravedad, porque con este sistema se consigue que las partículas pequeñas sedimenten, debido a la fuerza de

centrifugación. Las ventajas de la centrifugación son los flóculos o aglomeraciones que se pueden encontrar a veces, con lo que se rompen y sedimentan lentamente.

Con este sistema, se pueden obtener plásticos con grados de pureza muy aceptable, se puede repetir tantas veces como se desee y conseguir así grados de pureza aún mayores.

Los equipos centrífugos tienen una mayor eficiencia y ocupan menos espacio, por lo que están sustituyendo a muchos equipos de separación por gravedad.

5.2.2 Métodos para la adecuación de los residuos termoplásticos

En los procesos de recuperación de los plásticos no solo se realiza la separación de los diferentes grupos termoplásticos. Antes de la separación se necesita una adecuación de los plásticos para poder obtener materiales de calidad.

La adecuación de los plásticos se realiza en diversas etapas.

La separación de metales es un paso esencial, ya que los residuos plásticos a reciclar pueden contener pequeñas fracciones de metales que pueden ser introducidos en la cadena de reciclado dañando los equipos. Por medio de electroimanes se puede separar los metales férricos y mediante corrientes de Foucault se separan los metales no férrico.

Después de la separación de los metales se realiza el triturado de los plásticos. Ya que los plásticos a reciclar llegan de diferentes formas y dimensiones. Con el triturado se cortan los plásticos con las mismas dimensiones para mejorar y ayudar en el proceso de reciclaje, pudiéndose triturar a las dimensiones requeridas. Este tipo de triturado es conocido como la transformación de los plásticos en “scrap”.

A continuación, se lavan los plásticos para eliminar cualquier impureza adherida, como papel adhesivo o suciedad. La realización de un lavado óptimo influye en la obtención de plásticos reciclados de calidad.

Una vez que los plásticos han sido separados por los procesos de reciclado. Los diferentes materiales obtenidos son aptos para la realización de nuevos productos.

Pero estos plásticos reciclados se utilizan en combinación de sus plásticos homólogos para compensar las pérdidas de propiedades, al mismo tiempo obteniendo un producto económico.

La mayoría de los plásticos se aditiva, bien sean por necesidades en la aplicación final, exigencias que se requieren o para mejorar sus propiedades bien sean mecánicas, térmicas o de procesabilidad. Pero el uso de estos aditivos conlleva una desventaja en el reciclado, al no conocerse que tipo de aditivos llevan incorporados.

El mezclado con los aditivos que se añaden al polímero se deben distribuir homogéneamente, para evitar problemas de segregaciones en los componentes en su posterior manipulación. Se pueden distinguir dos tipos de mezclado, el mezclado en seco o en caliente mediante extrusión

5.2.3 Reciclado químico

Una alternativa al reciclaje mecánico es el reciclado químico, que implica cambios en la estructura del material. El reciclado químico es el tratamiento de los residuos plásticos a través de reacciones químicas, calor y procesos de catálisis obteniendo monómeros o productos químicos [87].

Este tratamiento da lugar a la producción de nuevos polímeros con las mismas propiedades que su material virgen, debido a la alteración de sus propiedades físicas y químicas.

Una de las ventajas del reciclado químico, es la posibilidad de reciclar polímeros termoestables, elastómeros y materiales compuestos, ya que permite separar los compuestos orgánicos, resultantes de la pirolisis y del material inorgánico de refuerzo fibra de vidrio, talco CaCO_3 y otras cargas.

Existen diferentes métodos de reciclado químico, que en función del tipo de plástico y la polimerización usada para su producción, debe seleccionar el más adecuado.

Hidrogenación: este método radica en romper la cadena polimérica, dando lugar a productos de degradación de carácter saturado. Antes de la pirolisis, se someten a la hidrogenación, minimizando la presencia de olefinas líquidas y eliminando compuestos volátiles como el Cl, N y S. El inconveniente de la hidrogenación, es el alto coste de la materia química y las altas presiones utilizadas.

Despolimerización química: este método consiste en realizar una reacción química sobre el material polimérico para obtener los monómeros o los materiales de partida utilizados por su síntesis. Siendo posible su reutilización para producir el mismo material.

Los materiales obtenidos tienen las mismas características químicas que los productos que se utilizaron para su síntesis.

Los polímeros que se someten a este tipo de reciclado químico, son las poliamidas, poliésteres y poliacetatos. Estos polímeros son obtenidos mediante policondensación,

Por ejemplo, en el proceso de reciclado del PET se pueden obtener sus productos de partida por diferentes reacciones hidrolíticas.

La reacción metanólisis es una reacción de transesterificación con metanol para obtener tereftalato de etileno y etilenglicol.

Con la reacción de glicolisis, existe una reacción de despolimerización parcial con etilenglicol, formando ester hidroxietílico y mezcla de oligómeros. La mezcla se purifica y se repolimeriza con la resina virgen.

La otra reacción es la hidrólisis, un proceso de despolimerización por agua en un medio ácido o básico. Este tipo de reacción de despolimerización química no se usa debido a la dificultad del ácido tereftalático.

La gasificación: se trata de un proceso químico, en el que tiene lugar la oxidación parcial del material polimérico/hidrocarburos produciendo gas de síntesis, mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, utilizado en muchas reacciones químicas a nivel industrial. Además, puede utilizarse como combustible para la generación de electricidad, materia prima para la producción de metano, amoníaco, alcoholes, etc.

La fabricación de gas de síntesis para su uso como combustible presenta ventajas frente a la incineración, ya que se pueden evitar fácilmente emisiones a la atmósfera.

El tratamiento térmico: se utiliza preferentemente en polímeros que se han obtenido por adición. Este proceso produce volúmenes variables de fracciones de gases, aceites, ceras y residuo sólido dependiendo de la composición química del polímero y de la temperatura del proceso.

La temperatura de degradación térmica es inferior a 600°C y la rotura de la cadena produce radicales libres, cadenas más cortas o rotura del borde de la cadena generándose monómeros y grupos funcionales presentes. Estos tres procesos ocurren simultáneamente en el tratamiento térmico.

Craqueo térmico y pirolisis: se realiza a temperaturas entre 600-800°C con ausencia de oxígeno. Los procesos de craqueo térmico son mucho más eficientes si se utilizan catalizadores, ya que reducen el tiempo y la temperatura del proceso. Con el empleo de catalizadores, se obtiene una mayor selección de productos para el craqueo final y los más utilizados son sólidos ácidos, alúmina, sílica y zeolitas. Los restos inorgánicos presentes en los polímeros pueden contaminar los catalizadores bajando su rendimiento. Se suele aplicar a mezclas relativamente limpias como HDPE, LDPE, PVC, PP. Este método por craqueo tiene grandes ventajas, pero aún no se ha desarrollado industrialmente.

Una de las vías de reciclado más racional es el reciclaje químico, dado que cierra el ciclo de vida de los productos y se obtienen materiales nuevos con las mismas características y propiedades. Aunque el principal inconveniente es que no es viable el tratamiento de residuos mixtos.

5.2.4 Recuperación energética

La recuperación energética también conocida como reciclaje cuaternario, consiste en calentar los plásticos, con el objetivo de usar la energía liberada como fuente de energía como se observa en Tabla 9.

Tabla 9. Poder calorífico de diversos materiales para la recuperación energética. [88].

	Petróleo	Gas Natural	PS	PP	PE	PET	Carbón
Poder Calorífico MJ/kg	44	48	42	46	44	23	29

Los polímeros que están principalmente compuestos por carbono e hidrogeno como las poliolefinas, liberan mucha energía cuando reaccionan con el oxígeno durante la combustión y tienen buena combustión comparados con otros derivados del petróleo. El calor liberado durante su combustión, puede usarse directamente para calentar o en algún proceso en el que esa energía haga funcionar una turbina, generando movimiento para crear electricidad. Este proceso puede aplicarse a plásticos mezclados reduciendo su volumen.

Dependiendo de las características de los residuos plásticos, pueden formarse contaminantes como los óxidos de nitrógeno o azufre. Hay que tener especial cuidado en la incineración de productos clorados como el PVC, ya que se forman dioxinas que son altamente tóxicas. A temperaturas superiores a 600°C, la cantidad de dioxinas producidas es considerablemente menor, pero se incrementa el coste energético de incineración.

A pesar de las dificultades, la valorización energética concentra una proporción significativa de los residuos plásticos en los países desarrollados.

5.2.5 Reciclabilidad de los bioplásticos

Como se ha comentado anteriormente, los bioplásticos son una gran familia de plásticos con grandes diferencias, unos provienen de fuentes renovables y son biodegradables y otros que provienen de fuentes renovables y no son biodegradables.

Los plásticos biodegradables ofrecen un gran campo de nuevos materiales y aplicaciones que descubrir, ya que provienen de recursos renovables inagotables.

Una solución para el reciclaje de los bioplásticos biodegradables sería el reciclaje químico, mediante la despolimerización química del monómero. Otra posibilidad es considerar la revalorización energética.

La opción más óptima para los plásticos biodegradables es el compostaje industrial conjuntamente con los residuos orgánicos. Aunque otra opción podría ser la revalorización energética por digestión anaeróbica

Los bioplásticos biodegradables no se deben depositar en el mismo contenedor que los polímeros tradicionales, debido a la incompatibilidad que existe entre ellos.

En la actualidad la producción y consumo de los bioplásticos es baja, ya que el desarrollo del mercado de estos productos aún no se ha producido y no se han alcanzado grandes volúmenes de producción, por lo que económicamente no es viable modificar las vías de reciclado actuales.

Cuando se alcancen grandes volúmenes de producción y haya un flujo homogéneo de materiales a reciclar, se tendrá que realizar la separación selectiva de los diferentes polímeros y bioplásticos. Durante el periodo de transición de la separación de los diferentes reciclajes, se debe supervisar los riesgos asociados a los sistemas existentes de selección y reciclaje. Es muy importante que los usuarios de envases y

embalajes de bioplástico colaboren en la separación selectiva, para que el proceso de reciclado de plásticos tradicionales y los bioplásticos sea correcto.

Los polímeros de base biológica no biodegradables se pueden reciclar junto con los plásticos tradicionales sin tener ningún efecto negativo en las propiedades de los materiales reciclados obtenidos. Los materiales biobasados son químicamente iguales a los polímeros convencionales y en cuanto a su reciclaje mecánico no difieren de los polímeros convencionales.

5.2.6 Reciclabilidad de los polímeros tradicionales

RECICLADO DEL PET

En la década de los años 80 surgió un problema medioambiental debido al uso generalizado del PET como sustitución de los envases de vidrio retornables. Por este motivo el volumen de la basura urbana aumentó considerablemente.

En un principio, estos envases, que no son biodegradables, se acumulaban en basureros al aire libre, se incineraban o bien se enterraban, pero el PET es un material fácilmente reciclable debido a que principalmente se usa en botellería, y por tanto es fácilmente separable y además su residuo no está muy contaminado. Por estos motivos, es un residuo muy atractivo para su reciclado.

Hay tres tipos de reciclado del PET: mecánico, químico y el energético. El más usado es el mecánico ya que es el menos costoso.

El reciclado mecánico es el más utilizado, este método se realiza en varias etapas:

Separación manual de los envases, limpieza y triturado en partículas, clasificación de las partículas por aire, lavado, inmersión en agua y separación electrostática. Por último, el material pasa por una centrifugadora y secadora, almacenándose el material obtenido en un silo.

Para el proceso de granizado, la extrusora se alimenta con el producto almacenado en el silo obteniendo una granza de plástico reciclado que posteriormente puede ser procesada por diferentes técnicas para obtener el producto final:

- Con el producto reciclado directamente, las propiedades de los productos obtenidos son menores que las que se fabrican con polímero virgen.
- Para alcanzar prestaciones similares al polímero virgen o superior al plástico reciclado se puede mezclar la granza del reciclado con polímero virgen.
- Coextrusión del producto reciclado: es un proceso de extrusión para obtener un producto formado por diferentes capas, como es el utilizado en las botellas para detergentes, la capa interior y exterior se extruyen con polímero virgen y la capa intermedia con el polímero reciclado.

Existen diferencias de propiedades entre el PET virgen y el PET reciclado, estas se atribuyen a la historia térmica adicional del reciclado, con el resultado de una disminución de peso molecular.

El reciclado químico es otra alternativa para el reciclado del PET. Con este reciclado se obtiene la materia prima que a posteriori se usara para fabricar nuevamente PET, dependiendo de la pureza que contengan los monómeros que se obtienen, este producto podrá utilizarse para el envasado de alimentos u otros productos.

Antes de realizar el reciclaje químico, hay que realizar un reciclaje mecánico, para obtener las escamas del PET con una granulometría comprendida entre 2 y 10 mm.

Para efectuar la despolimerización del PET, los dos procesos más utilizados a escala industrial son la metanólisis y la glicólisis. La metanólisis se realiza con unas condiciones de temperatura y presión mayores que la glicólisis. Entre los dos procesos la glicólisis es el más empleado.

Con el proceso de metanólisis se trata el polímero con grandes cantidades de metanol con un catalizador, a altas temperatura (180-280°C) y a altas presiones (20-25 Kg/cm³) En este proceso, se utilizan gran cantidad de operaciones unitarias como son filtración centrífuga, cristalización, destilación, etc.

En este proceso se trata de descomponer el PET en sus moléculas fundamentales, que son el dimetil tereftalato y el etilenglicol, que polimerizándolos se obtiene nuevamente el PET virgen. Obteniéndose un producto (DMT) de gran calidad. El metanol empleado es recuperado y reutilizado. Con este método, los monómeros obtenidos son suficientemente puros para ser reutilizados.

El proceso químico por glicólisis es el proceso más viable, ya que es un proceso continuo a pequeña o gran escala con bajas inversiones de capital, lo que le confiere grandes ventajas sobre el método de metanólisis, pues para ser viable

comercialmente, el proceso de metanólisis se debe realizar en plantas con un volumen mínimo de producción de 50.000 toneladas por año.

Se denomina glicólisis, a la reacción de condensación que se obtiene cuando el PET se disuelve con gran cantidad de etilenglicol (EG) a altas temperaturas. El producto que se obtiene es el bis-hidroxietilentereftalato (BHET) que se utiliza para la poliesterificación del PET y algunos oligómeros.

Para la realización de la glicólisis el material post-consumo tratado (limpio y triturado), se introduce en el reactor donde se añade una gran cantidad de etilenglicol con un catalizador (acetato de zinc). Esta reacción, se realiza a una temperatura comprendida entre 195 y 220°C en una atmosfera inerte de nitrógeno. Después se realiza una extracción con agua y un filtrado para la eliminación de impurezas. El producto que queda se introduce en un cristalizador y tras un último filtrado se obtiene BHET sólido y etilenglicol. El etilenglicol se recupera y es reutilizado en el proceso.

Existe otra variante del proceso de glicólisis, cambiando las temperaturas, el tiempo de reacción y utilizando carbonato de sodio y sulfato de potasio. Con este método se obtienen oligómeros que se pueden utilizar en la fabricación de poliésteres insaturados.

En el reciclado energético se utiliza el PET como combustible para generar energía. Se puede realizar una combustión eficiente, con un poder calorífico de 23 MJ/kg. Esto es posible ya que el PET es un polímero que está formado por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. Al realizarse la combustión del PET se produce dióxido de carbono y vapor de agua con desprendimiento de calor, la ausencia de otros gases es debido a que no se emplean aditivos.

Durante el reciclado energético del PET, el proceso debe ir acompañado de medidas de seguridad por la generación de CO₂ durante la combustión, que debe minimizarse su expulsión a la atmósfera.

Como se observa en la Tabla 9, el poder calorífico del PET es 23 MJ/kg y del carbón 29 MJ/kg, por tanto un kg de PET llega a aportar casi la misma energía que un kg de carbón.

RECICLADO DEL PS y PP

El PS y PP son unos de los plásticos más utilizados en la vida cotidiana, además son plásticos económicos y resistentes. Con ellos se pueden realizar multitud de objetos: Juguetes, carcasas de radio y televisión, partes del automóvil, instrumental médico, menaje doméstico, tapones de botellas, contenedores, botellas, películas protectoras, reflectores de luz, cubiertas de construcción, interiores de frigoríficos, equipajes, embalajes alimentarios, grandes estructuras del automóvil, etc..

Ambos materiales se pueden reciclar mediante el reciclado mecánico o químico o como última alternativa el reciclado energético.

El reciclado mecánico de estos dos plásticos puede ser bien manual o automático, donde se realiza la transformación de materiales post consumo o post industria en otras materias primas, con propiedades tanto físicas como químicas similares a las propiedades del material virgen.

El reciclaje post industrial se realiza en la misma instalación donde se genera el residuo y el material obtenido se vuelve a introducir en la cadena de producción. El reciclaje industrial se efectúa general mediante la molienda y la reincorporación del residuo plástico recuperado al proceso de fabricación.

Con los residuos post consumo de estos plásticos, PS y PP, se siguen varias vías. Si dichos residuos están contaminados microbiológica o tóxicamente son sometidos a un proceso de combustión totalmente controlada, ya que presentan un riesgo para la salud y el ambiente. Estos productos plásticos contaminados se tratarán de acuerdo con la normalización vigente ambiental. En cambio, con el resto de residuos se puede realizar un reciclaje mecánico para recuperarlos.

En el reciclaje físico el material se debe encontrar completamente limpio de impurezas y contaminación y también separados de otro tipo de plásticos. Las etapas del reciclado físico o mecánicos son los siguientes:

- Separación de la materia prima: Los residuos post consumo que provienen de residuos urbanos hay que separarlos para obtener metales, plásticos, papel, ... para poder realizar correctamente las siguientes etapas.
- Trituración: Se tritura el material plástico en partículas pequeñas, para realizar este trabajo se utilizan trituradoras o molinos.
- El lavado: es muy importante, ya que las escamas de plásticos están contaminadas con polvo, disolventes, pegamentos, hojas, papel, comida

etc. Para limpiar bien este material se utilizan lavadoras especiales. Una vez introducido las escamas de plástico, este flota si su densidad es menor a 1.00 gr/cm^3 , los contaminantes se quedan en el fondo. Todo este proceso, si es necesario se puede repetir, para obtener una mejor calidad del producto.

- Secado: es preciso eliminar la humedad de las escamas de plástico antes de su almacenamiento para su posterior conformado. Estos materiales pueden secarse por centrifugación o en un horno a baja temperatura. El material, una vez seco, se almacena para su posterior procesado y/o comercialización.
- Extrusión: Si el material es conformado para venderlo en forma de granza se debe extruir para transformas las escamar en un material homogéneo en forma de granza.

El reciclado químico se basa en reacciones químicas específicas, por lo que no es imprescindible realizar una separación de los plásticos según su naturaleza.

A partir de los residuos post consumo, mediante procesos químicos las moléculas de los plásticos son craqueadas para llegar a la obtención de monómeros y otros productos que serán transformados en plásticos u otros derivados.

Este tipo de reciclado se aplica principalmente a los tipos de residuos que son complejos de manejar en el reciclaje mecánico, o en las técnicas de reutilización como pueden ser plásticos provenientes de automóviles, cables, textiles, etc.

En este grupo también agruparíamos los residuos plásticos mixtos, que son separados pero no clasificados por tipo de resina.

En el reciclaje químico podemos destacar los siguientes procesos:

- Pirolisis: existen algunas variantes a la pirolisis: la pirolisis de cauce fluido, de cauce fijo, de cauce dirigido y de cauce agitado. El más utilizado es el de cauce fluido, este método convierte muchos tipos de materiales en petroquímicos crudos.
- Hidrogenación: en este proceso se tratan los plásticos con hidrógeno y calor, se somete a los residuos plásticos a temperatura comprendidas entre 400 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ y elevadas presiones ($10\text{-}100\text{KPa}$) en presencia de hidrógeno. En el proceso se obtienen productos combustibles sintéticos que se pueden utilizar en plantas químicas o en refinerías por la ausencia de oxígeno. Sin embargo, al utilizar hidrógeno se requieren medidas de seguridad especiales.

- Gasificación: en este proceso los plásticos se calienta a temperatura de 700°C en presencia de aire u oxígeno generándose una reacción de oxidación, se obtiene gas de síntesis, monóxido de carbono e hidrógeno, también se puede producir metanol o amoníaco a partir de estos gases de síntesis.
- Craqueo térmico: este proceso consiste en la rotura de las moléculas de las cadenas poliméricas de los residuos plásticos mediante calor en un estado inerte sin oxígeno. La temperatura del proceso se encuentra entre 500 y 800°C. El producto producido en la reacción es una mezcla de hidrocarburos en estado sólido, líquido o gaseoso.
- Disolución: se utilizan los disolventes para separar mezclas de residuos plásticos. En este procedimiento se recuperan los polímeros purificados eliminando los materiales contaminantes que contenían los residuos. Esto no implica la modificación química de los polímeros.
- El reciclado energético es una alternativa a la incineración, este proceso se realiza con los materiales plásticos que no se pueden reciclar fácilmente como son residuos sucios: cajas de semilleros o cajas de pescado. También se puede utilizar este proceso cuando el material a tratar se encuentra muy degradado.

En este tipo de reciclado, se utiliza el plástico como combustible para generar energía, ya que el plástico tiene un gran poder calorífico debido a que está formado por átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno. El poder calorífico del PS es de 42 MJ/kg, mientras que el poder calorífico del PP es de 46 MJ/kg, tal y como se puede apreciar en la Tabla 9. Al realizarse la combustión del plástico se produce dióxido de carbono y vapor de agua y cenizas no tóxicas con desprendimiento de calor. Este proceso debe ir acompañado de unas medidas de seguridad para eliminar en la medida de los posibles gases perjudiciales como el CO₂. El reciclaje energético siempre se debe realizar en instalaciones energéticas homologadas.

6. ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO

Como base de partida de cualquier trabajo científico es importante realizar un estudio de la documentación previa referida al tema de estudio, para conocer que se ha publicado y cuáles son los avances en la temática y poder refutar y validar teorías ya existentes en otras investigaciones con la motivación de llevar a cabo un planteamiento viable de objetivos. Por este motivo se ha realizado en el presente trabajo una revisión bibliográfica previa sobre el reciclado de materiales petroquímicos como son el poliestireno, polipropileno y polietilenterftalto con materiales biodegradables. Para conocer la influencia de los materiales en envases y embalajes con materiales biodegradables.

6.1 Funciones de búsqueda

Existen diferentes tipos de bases de datos online, que son un referente para la búsqueda de artículos relacionados con la temática del estudio. La búsqueda en la red permite obtener de una forma rápida y eficaz toda la información existente de manera rápida y sencilla.

Las diversas bases de datos están integradas en la “Science Citation Index” que engloban diferentes campos multidisciplinares en tres ramas: ciencia, ciencias sociales y humanidades y artes:

- Science Citation Index (SCI)
- Social Sciences Citation Index (SSCI)
- Art & Humanities Citation Index (A&HCI)

La “Science Citation Index” está integrada en la “Web of Science”, que a su vez esta engloba a la plataforma “ISI Web of Knowledge”, facilitando un servicio en línea de información científica.

La “Web of Knowledge”, permite la consulta internacional de las diversas bases de datos:

- Web of Science”: Base de datos que permite la búsqueda de artículos, dispone de un índice de citas, desde 1945.

- “Journal Citation Report”: Ofrece información de una gran cantidad de publicaciones, como factor de impacto publicaciones por año, citas referidas...
- “Derwent Innovation Index”: Amplia base de datos de patentes. “ISI proceedings”: Base de datos de actas de congresos.
- “ISI proceedings”: Base de datos de patentes
- “Current Contents Connect”: Boletín de sumarios multidisciplinar.

Todas estas bases de datos citadas anteriormente se encuentran en inglés, debido a que el mundo científico puede acceder a ellas pudiendo compartir toda la información.

En la actualidad el CSIC (Consejo Superior de Investigaciones científicas) elaboro una base de datos bibliográfica denominada “ICYT” en español, debido a la limitación existente de las bases de datos que se encuentran en español, y donde se recoge toda la literatura científica de publicaciones españolas de ciencia y tecnología.

También cabe destacar la base de datos de tesis doctoral denominada “Teseo” donde se pueden acceder de forma gratuita a todas las tesis doctorales leídas y aptas en las universidades españolas.

Para la realización de este trabajo se ha recurrido a la plataforma “Web of Knowlegde”. Debido a la poca información en las bases de datos de lengua española, ya que la lengua inglesa por su gran supremacía es la utilizada en el mundo científico.

Para conseguir un buen resultado en la búsqueda, se han utilizado distintas palabras clave. Además de utilizar “booleanos” en los operadores de búsqueda. Las palabras claves utilizadas en la búsqueda son las siguientes: “recycling traditional polymers”, “recycling biopolymers”, “polymers and biopolymer blends” y “biopolymers & renewable blends”.

Tabla 10. Resultados de la combinación de diversas palabras clave.

Funciones de Búsqueda				
Resultados	recycling traditional polymers	recycling biopolymers	polymers and biopolymer blends	biopolymers & renewable blends
	142	128	444	265

6.2 Análisis de la documentación

Una vez realizada la búsqueda de trabajos sobre el reciclado y los blends de polímeros tradicionales con bioplásticos se ha analizado la información, ya que hay la búsqueda proporciona mucha información relacionada con el tema. Los resultados son diferentes dependiendo de la función de búsqueda, tal y como se puede apreciar en la Tabla 10 y Figura 28.

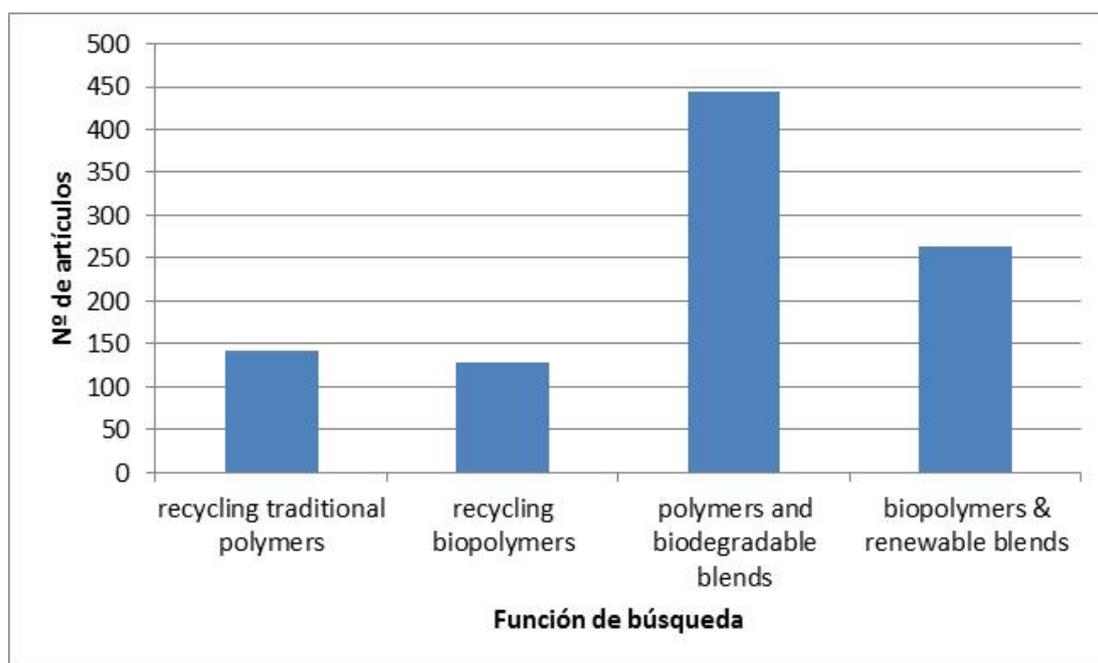


Figura 28. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al reciclado y bioplásticos.

Para realizar la búsqueda, se ha utilizado la introducción de diferentes palabras clave. Utilizando términos claves como: “recycling”, “biopolymer”, “blends” añadiendo el operador “ booleano ” “and” a modo de filtrar los resultados. Obteniendo los resultados como se observa en la Figura 28.

6.3 Estudio estadístico por año de publicación

La evaluación de los artículos publicados sobre la misma temática nos da a conocer cuál es la tendencia de interés sobre un tema durante los próximos años, aportando una información de interés a la comunidad investigadora de las nuevas líneas de investigación.

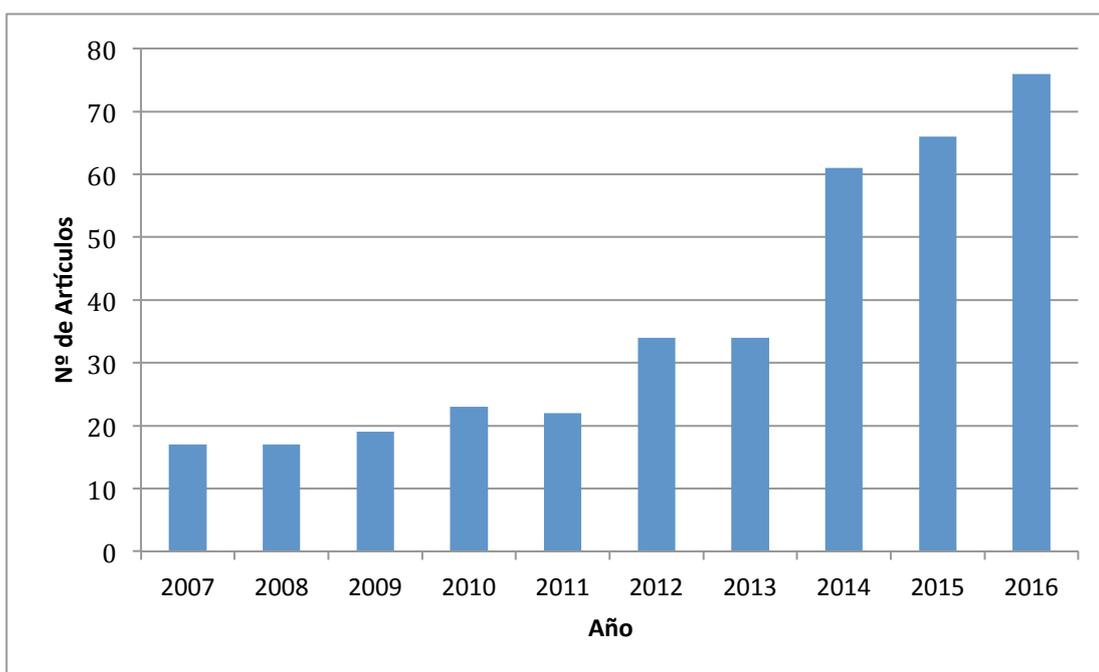


Figura 29. Artículos relacionados según el año de publicación.

Como se observa en la Figura 29 el desarrollo de los polímeros con bioplásticos están en constante desarrollo, ya que se puede observar una tendencia creciente en la publicación de artículos conforme transcurren los años.

6.4 Estudio estadístico por tipo de publicación

Existen diversas publicaciones que tratan las mezclas de polímeros tradicionales con los biopolímeros para realizar blends, entre ellas destacan algunas revistas por el elevado número de artículos publicados en ellas. En la Figura 30 se muestran las principales revistas con mayor presencia en publicaciones en la temática de blends realizados con bioplásticos y polímeros tradicionales en los últimos diez años.

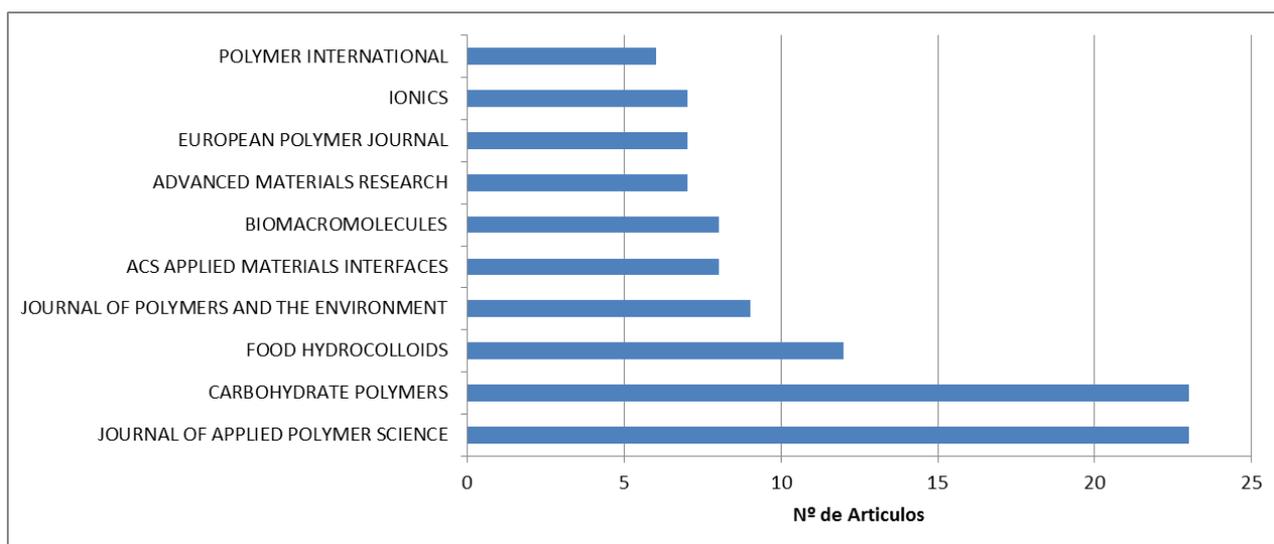


Figura 30. Relación de las principales publicaciones que tratan artículos sobre los bioplásticos.

Se puede observar que la revista con mayor número de artículos es **Journal of Applied polymer science**, Ed: John Wiley & Sons Inc., con 23 artículos publicados en los últimos 10 años. Otra revista de gran importancia donde se han publicado artículos relacionados con el tema es **Carbohydrate Polymers** de la Ed: Elsevier science

En la Tabla 11 se muestra el factor de impacto de las principales publicaciones con mayor número de artículos publicados sobre el tema. A través de los Journal Citation Reports (JCR), el ISI publica el factor de impacto, este dato se utiliza como indicador indirecto de calidad de las diferentes revistas.

Tabla 11: Posición de las principales revistas dentro de su categoría.

Publicación	Categorías	Factor de impacto años 2016
Journal of Applied polymer Science	Polymer Science	1,67
Carbohydrate Polymers	Polymer Science	4,81
Food Hydrocolloids	Chemistry, Applied	4,74
Journal of Polymers and the environment	Polymer Science	1,96
Acs Applied Materials Interfaces	Materials Science, Multidisciplinary	5,41
Biomacromolecules	Polymer Science	5,24
Advanced Materials Research	Chemistry, Physical	0,23
European Polymer Journal	Polymer Science	3,37
Ionics	Chemistry, Physical	2,11
Polymer International	Polymer Science	2,41

Referencias

1. Tharanathan, R.N., *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. Trends in Food Science & Technology*, 2003. 14(3): p. 71-78.
2. . *Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) de la Universidad de Concepción-Chile: Zeoplast SpA Productos Biodegradables.*
3. Averous, L., *Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, 2004. C44(3): p. 231-274.
4. Koller, M., et al., *Modern Biotechnological Polymer Synthesis: A Review. Food Technology and Biotechnology*, 2010. 48(3): p. 255-269.
5. Natta, G.C., P.; Bassi,, *Crystal structure of isotactic polystyrene. 1960. Il Nuovo Cimento (1955-1965)15: p. 68-82.*
6. Wünsch, J.R., *Polystyrene : Synthesis, Production and Applications. 2000, iSmithers Rapra Publishing,. p. 170.*
7. Mark, H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley, 2014. 15 Volume*
8. Michaels, A.S., J.A. Barrie, and W.R. Vieth, *SOLUTION OF GASES IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE. Journal of Applied Physics*, 1963. 34(1): p. 1-&
9. McGonigle, E.A., et al., *Permeability of N-2, Ar, He, O-2 and CO2 through biaxially oriented polyester films - dependence on free volume. Polymer*, 2001. 42(6): p. 2413-2426.
10. Pang, K., R. Kotek, and A. Tonelli, *Review of conventional and novel polymerization processes for polyesters. Progress in Polymer Science*, 2006. 31(11): p. 1009-1037.
11. Brolly, J.B., D.I. Bower, and I.M. Ward, *Diffusion and sorption of CO2 in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate). Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 1996. 34(4): p. 769-780.

12. Karayannidis, G.P., et al., *Thermal behavior and tensile properties of poly(ethylene terephthalate-co-ethylene isophthalate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000. 78(1): p. 200-207.
13. Kint, D.P.R., A.M. De Ilarduya, and S. Munoz-Guerra, *Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-tert-butyl isophthalic units*. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2001. 39(12): p. 1994-2004.
14. Bastioli, C., *Handbook of Biodegradable Polymers, 2nd Edition 2014*, Smithers Rapra Technology (November 12, 2014). p. 734.
15. Palmisano, A.C. and C.A. Pettigrew, *Biodegradability of Plastics*. 1992. p. 680-685.
16. Bastioli, C., *Bio plastics for a new economy*. *Chimica Oggi-Chemistry Today*, 2008. 26(4): p. 30-31.
17. Anthony L. Andrady , M.A.N., *Applications and societal benefits of plastics*. 2009: *Philos. Trns.R.Soc. B Biol. Sci.* p. 1977-1984.
18. Leceta, I., et al., *Bio-based films prepared with by-products and wastes: environmental assessment*. *Journal of Cleaner Production*, 2014. 64: p. 218-227.
19. Jiang, Y., et al., *Waste to resource: Converting paper mill wastewater to bioplastic*. *Water Research*, 2012. 46(17): p. 5517-5530.
20. Hans-Josef Endres, A.S.-R., *Technische Biopolymere: Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften*. 2009.
21. Arrmentano, I., et al., *Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering*. *Progress in Polymer Science*, 2013. 38(10-11): p. 1720-1747.
22. Song, J.H., et al., *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 2009. 364(1526): p. 2127-2139.
23. Thielen, M., *Biokunststoffe: Grundlagen. Anwendungen. Märkte*. 2012, Poymedia Verlag.
24. Soroudi, A. and I. Jakubowicz, *Recycling of bioplastics, their blends and biocomposites: A review*. *European Polymer Journal*, 2013. 49(10): p. 2839-2858.

25. Narayan, R., *State of the art: Biobased and biodegradable polymer technologies. Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 2005.* 229: p. U971-U971.
26. Khabbaz, F., S. Karlsson, and A.C. Albertsson, *Py-GC/MS an effective technique to characterizing of degradation mechanism of poly (L-lactide) in the different environment. Journal of Applied Polymer Science, 2000.* 78(13): p. 2369-2378.
27. Carrasco, F., et al., *Kinetics of the thermal decomposition of processed poly(lactic acid). Polymer Degradation and Stability, 2010.* 95(12): p. 2508-2514.
28. Hans-Josef Endres , A.S.-R., *Technische Biopolymere Rahmenbedingungen, Marktsituation, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften. 2009.* p. 690.
29. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, *An overview of polylactides as packaging materials. Macromolecular Bioscience, 2004.* 4(9): p. 835-864.
30. Jamshidian, M., et al., *Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2010.* 9(5): p. 552-571.
31. Inkinen, S., et al., *From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors. Biomacromolecules, 2011.* 12(3): p. 523-532.
32. Drumright, R.E., P.R. Gruber, and D.E. Henton, *Poly(lactic acid) technology. Advanced Materials, 2000.* 12(23): p. 1841-1846.
33. Carrasco, F., et al., *Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites: Microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. Chemical Engineering Journal, 2011.* 178: p. 451-460.
34. Sensini, A., et al., *Biofabrication of bundles of poly(lactic acid)-collagen blends mimicking the fascicles of the human Achille tendon. Biofabrication, 2017.* 9(1).
35. David, O.T., et al., *Poly(lactic acid) 3D Printed Drill Guide for Dental Implants Using CBCT. Revista De Chimie, 2017.* 68(2): p. 341-342.
36. Cordoba, A., et al., *The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends. Carbohydrate Polymers, 2008.* 73(3): p. 409-416.

37. Averous, L. and N. Boquillon, *Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours*. *Carbohydrate Polymers*, 2004. 56(2): p. 111-122.
38. HALLEY, P.J., *Biodegradable polymers for Industrial applications: Thermoplastic starch biodegradable polymers*, . 2005.
39. JONSON, M., TUCKER, N., BARNES, S. AND KIRWAN, K., , *Improvement of the impact performance of a starch based biopolymer via the incorporation of miscanthus giganteus fibres*. *Industrial crops and products*. 2005. 22 No3: p. 175-186.
40. Kunanopparat, T., et al., *Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers: From mechanical improvement to deplasticizing effect*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2008. 39(5): p. 777-785.
41. Pinto, C.E.D., et al., *Studies of the effect of molding pressure and incorporation of sugarcane bagasse fibers on the structure and properties of poly (hydroxy butyrate)*. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2009. 40(5): p. 573-582.
42. Mohanty, A.K., M. Misra, and G. Hinrichsen, *Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview*. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2000. 276(3-4): p. 1-24.
43. Funke, U., W. Bergthaller, and M.G. Lindhauer, *Processing and characterization of biodegradable products based on starch*. *Biomass for Energy and Industry*, 1998: p. 454-457.
44. Steinbuchel, A. and B. Fuchtenbusch, *Bacterial and other biological systems for polyester production*. *Trends in Biotechnology*, 1998. 16(10): p. 419-427.
45. Andreessen, B. and A. Steinbuchel, *Biosynthesis and Biodegradation of 3-Hydroxypropionate- Containing Polyesters*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010. 76(15): p. 4919-4925.
46. Jacquel, N., et al., *Isolation and purification of bacterial poly (3-hydroxyalkanoates)*. *Biochemical Engineering Journal*, 2008. 39(1): p. 15-27.
47. Lee, S.Y., *Plastic bacteria? Progress and prospects for polyhydroxyalkanoate production in bacteria*. *Trends in Biotechnology*, 1996. 14(11): p. 431-438.

48. Poirier, Y., C. Nawrath, and C. Somerville, *PRODUCTION OF POLYHYDROXYALKANOATES, A FAMILY OF BIODEGRADABLE PLASTICS AND ELASTOMERS, IN BACTERIA AND PLANTS*. *Bio-Technology*, 1995. 13(2): p. 142-150.
49. Gogolewski, S., et al., *TISSUE-RESPONSE AND IN-VIVO DEGRADATION OF SELECTED POLYHYDROXYACIDS - POLYLACTIDES (PLA), POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) (PHB), AND POLY(3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYVALERATE) (PHB/VA)*. *Journal of Biomedical Materials Research*, 1993. 27(9): p. 1135-1148.
50. Lamp Flos y Philippe Starck, *Bio-on*. 1991.
51. *Plastics Europe An analysis of European plastics production, demand and waste data 2016*.
52. Florence Aeschelmann, M.C., *Bio-based Building Blocks and Polymers – Global Capacities and Trends 2016 – 2021*. 2016-11, Michael Carus (V.i.S.d.P.).
53. *European Bioplastics Markets*, Nova Institute. 2016.
54. *ECOEMBES - Resultados 2015*. 2015.
55. *El reciclaje en datos*.
56. *Plasticker, t.h.o.p., Monatspreisübersichten*. 2017.
57. Akovali, G. and E. Karababa, *Compatibility study of waste poly(ethylene terephthalate) with poly(vinyl chloride). II*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1998. 68(5): p. 765-774.
58. Matuana, L.M., et al., *Influence of interfacial interactions on the properties of PVC cellulosic fiber composites*. *Conference Proceedings at Antec '98: Plastics on My Mind, Vols I-3: Vol I; Processing, Vol II; Special Areas, Vol III; Materials*, 1998. 44: p. 3313-3318.
59. Prolongo, M.G., C. Salom, and R.M. Masegosa, *Glass transitions and interactions in polymer blends containing poly(4-hydroxystyrene) brominated*. *Polymer*, 2002. 43(1): p. 93-102.

60. Quintanilla, J., *Microstructure and properties of random heterogeneous materials: A review of theoretical results. Polymer Engineering and Science*, 1999. 39(3): p. 559-585.
61. Shah, A.C. and D.J. Poledna, *Review of PVC dispersion and blending resin products. Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2003. 9(3): p. 146-154.
62. Seo, Y., J. Kim, and H.J. Kim, *Effect of the compatibilizer on the physical properties of biaxially deformed in situ composites. Polymer Engineering and Science*, 2002. 42(12): p. 2401-2411.
63. Paul, D.R. and J.W. Barlow, *A BINARY INTERACTION-MODEL FOR MISCIBILITY OF COPOLYMERS IN BLENDS. Polymer*, 1984. 25(4): p. 487-494.
64. Rosen., S.L., *Fundamental principles of polymeric materials. March 1994, March 1994: John Wiley & Sons.*
65. Flory, P.I., *Thermodynamics of high polymer solutions. Journal of Chemical Physics*, 1942. 10(1): p. 51-61.
66. Flory, P.J., *Thermodynamics of high polymer solutions. Journal of Chemical Physics*, 1941. 9(8): p. 660-661.
67. Huggins, M.L., *Some properties of solutions of long-chain compounds. Journal of Physical Chemistry*, 1942. 46(1): p. 151-158.
68. Huggins, M.L., *Solutions of long chain compounds. Journal of Chemical Physics*, 1941. 9(5): p. 440-440.
69. Seymour, R.B. and C.E.J. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros. 1995. p. 742*
70. Billmeyer, F.W., *Ciencia de los Polímeros. 1975, Reverté. p. 9788429170481.*
71. Osswald, T., Menges, G., Flórez, J., Flórez, L., *Ciencia de Polímeros para Ingenieros. 2010. p. 605.*
72. Kohlgrüber, K., *Der gleichläufige DoppelschneckenextruderGrundlagen, Technologie, Anwendungen. 2016, Hanser. p. 842.*
73. Limper, A., *Verfahrenstechnik der Thermoplastextrusion. 2012, Hanser. p. 426.*
74. William, McDonough, and M. Braungart, *Cradle to Cradle: Remaking the Way We Make Things. 2002, North Point Pr. p. 56-57.*

75. Steinhilper, R.a.H., M., *Remanufacturing-the key solution for transforming downcycling into upcycling of electronics*. 2001: *IEEE International Symposium* p. 161–166.
76. Hopewell, J., R. Dvorak, and E. Kosior, *Plastics recycling: challenges and opportunities*. *Philosophical Transactions of the Royal Society B-Biological Sciences*, 2009. 364(1526): p. 2115-2126.
77. Drellich, J., et al., *Purification of polyethylene terephthalate from polyvinyl chloride by froth flotation for the plastics (soft-drink bottle) recycling industry*. *Separation and Purification Technology*, 1999. 15(1): p. 9-17.
78. Shent, H.T., R.J. Pugh, and E. Forsberg, *A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics*. *Resources Conservation and Recycling*, 1999. 25(2): p. 85-109.
79. Wang, C.Q., et al., *Flotation separation of waste plastics for recycling-A review*. *Waste Management*, 2015. 41: p. 28-38.
80. Karl-Heinz Unkelbach, J.N., <invention-title lang="EN" load-source="patent-office" mxw-id="PT54625733" style="color: rgb(34, 34, 34); font-family: Arial, sans-serif; font-size: 21px; font-weight: bold; background-color: rgb(255, 255, 255);">Process of separating mixed plastic waste into light and heavy plastic phases</invention-title> 1 Ago 2000.
81. Iza, M., M. Bousmina, and R. Jerome, *Rheology of compatibilized immiscible viscoelastic polymer blends*. *Rheologica Acta*, 2001. 40(1): p. 10-22.
82. Lee, S.W., et al., *Synthesis and non-isothermal crystallization behaviors of poly(ethylene isophthalate-co-terephthalate)s*. *Polymer*, 1999. 40(25): p. 7137-7146.
83. Camacho, W. and S. Karlsson, *NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste*. *Polymer Engineering and Science*, 2001. 41(9): p. 1626-1635.
84. De Biasio, M., et al. *Detecting and Discriminating PE and PP Polymers for Plastics Recycling Using NIR Imaging Spectroscopy*. in *Conference on Thermosense XXXII*. 2010. Orlando, FL.
85. Mantia, F.L., *Handbook of Plastics Recycling*. 2002, iSmithers Rapra Publishing ,. p. 256.

86. *Mantia, F.L., Handbook of Plastics Recycling. iSmithers Rapra Publishing, 2002. p. 442.*
87. *Zhibo, Z., et al., Thermal and chemical recycle of waste polymers. Catalysis Today, 1996. 29(1-4): p. 303-308.*
88. *trabajo, I.N.d.S.e.H.e.e., Poder calorífico (q) de diversas sustancias. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales.*

II. OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo se centra en el estudio del comportamiento y propiedades de las mezclas entre plásticos reciclados, que provienen de residuos plásticos de envases y embalajes y que son derivados de fuentes fósiles, con plásticos biodegradables que provienen de recursos naturales, ya que la reciente introducción de plásticos biodegradables en el sector del envase y embalaje puede provocar una contaminación de los materiales que tradicionalmente se han reciclado.

2. Objetivos específicos

Para tal fin, se han planteado una serie de objetivos específicos que se describen a continuación:

- Estudio de la morfología de las mezclas mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para conocer la morfología de las mezclas del sistema y establecer su relación con los fenómenos de interacción/adherencia relacionados con la miscibilidad.
- Caracterizar el comportamiento mecánico de las mezclas del sistema recuperado con la finalidad de determinar los rangos de composiciones óptimos para la recuperación de los residuos y estudiar la influencia de los procesos de degradación previa experimentados por ambos materiales en sus prestaciones mecánicas finales.
- Conocer el comportamiento térmico del sistema en vistas a la definición de los sistemas de estabilización más apropiados para cada rango de composiciones.
- Establecer mecanismos de detección de contaminantes plásticos biodegradables para su posible uso en instalaciones industriales.
- Investigar la influencia del nivel de degradación bajo condiciones de compostaje de las mezclas con los diferentes polímeros biodegradables y los polímeros reciclados.
- Caracterización térmica de las diferentes mezclas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido DSC que permite conocer la estabilidad térmica que

existe entre el material de partida y la simulación de la contaminación de los materiales reciclados.

Todos estos objetivos se desarrollarán a lo largo de la presente tesis doctoral y se presentan de forma esquemática en la Figura 31.

2.2 Planificación

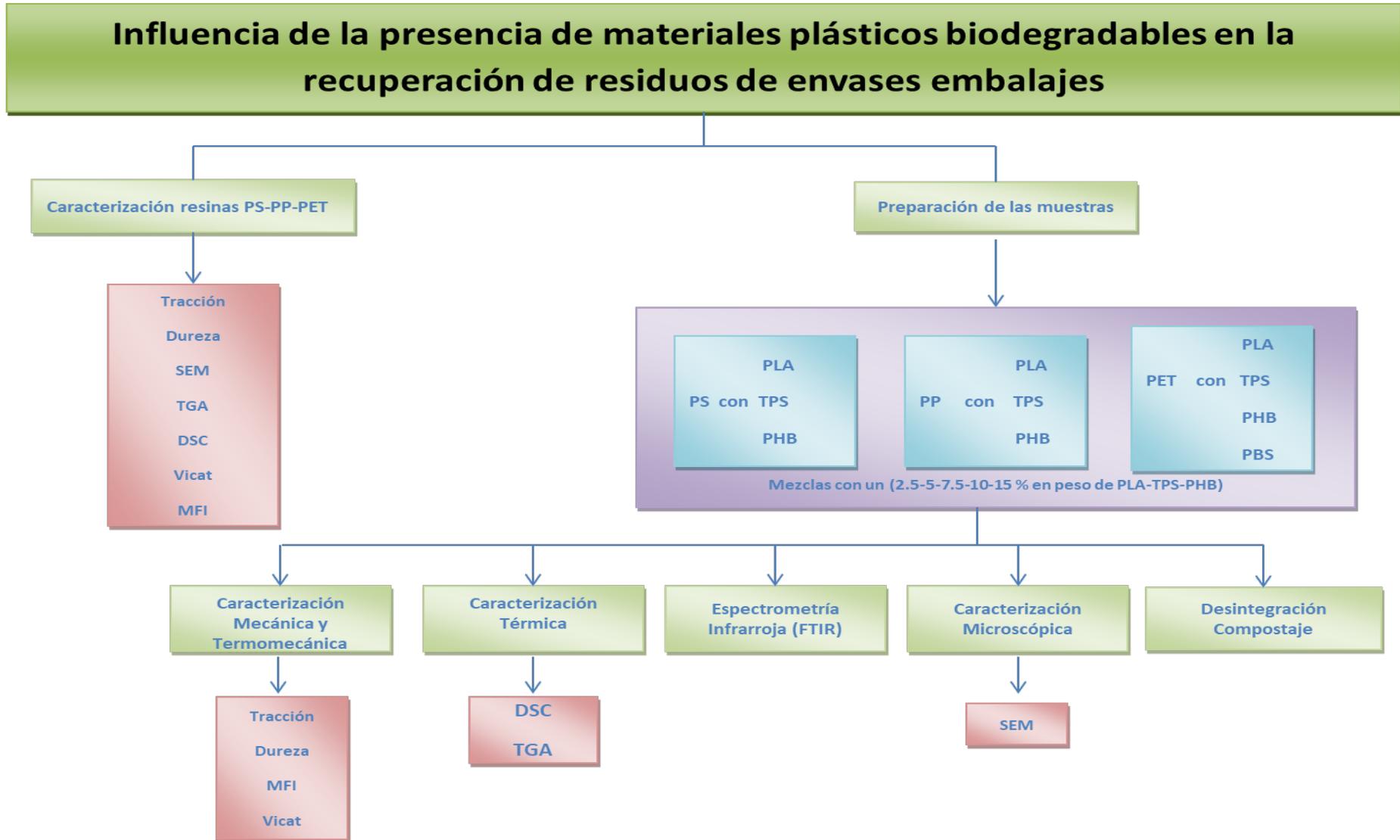


Figura 31. Planificación de los objetivos a realizar

III. EXPERIMENTAL

1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

1.1 Materiales utilizados

Los materiales que se han utilizado en el estudio ha sido: PS reciclado, PP reciclado y PET reciclado como se observa en la Figura 32 a. El PS reciclado y el PP reciclado han sido suministrados por (Acteco) y el PET reciclado por la empresa (Torreplast). Los materiales biodegradables que se han utilizado a diversos porcentajes con el PS, PP y PET reciclado han sido: PLA, PHB, TPS y PBS como se observa en la Figura 32 b. El PLA fue suministrado por (NaturWorks LLC); El TPS por (Novamont); PHB por (Biomer) y el PBS por (Showa Denko).

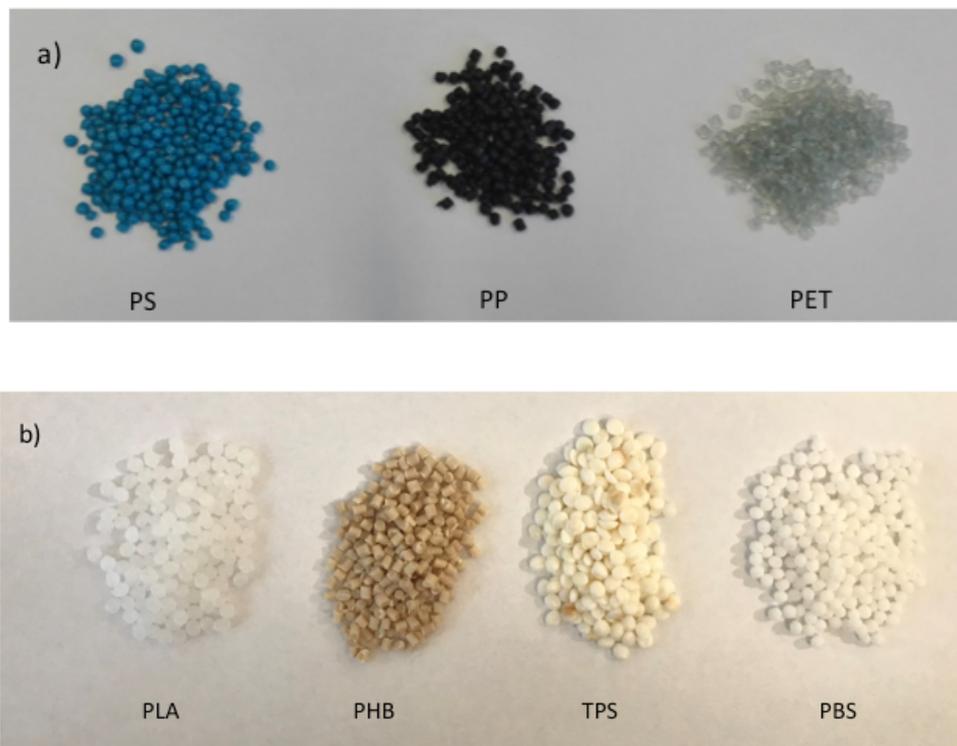


Figura 32. Materiales Utilizados, a)Plásticos reciclados, PS, PP y PET y b)polímeros biodegradables PLA, PHB y TPS.

1.2 Mezclado

El objetivo del mezclado es el de homogenizar correctamente los dos polímeros, para obtener una mezcla lo más homogénea posible. Esta operación se lleva a cabo primero realizando una mezcla en seco con las dos resinas con una “zipper bag”. En

la Figura 32, se observan las diferentes granzas de los materiales reciclados utilizados.

A continuación se lleva a cabo la mezcla en una extrusora de doble husillo para asegurar una correcta dispersión entre los componentes de la mezcla [1]. Para ello se ha utilizado una extrusora de doble usillo de la marca Dupra S.L, modelo ZK 25, de 25 mm de diámetro de husillos y relación longitud-diámetro de 24.

Los parámetros que se han programado y controlado en la extrusora para la realización de cada mezcla han sido las temperaturas de diferentes zonas, cuatro zonas y boquilla, y la velocidad de rotación de los husillos. En este modelo de extrusora además podemos conocer la temperatura real del fundido a la salida de la misma (mediante un termopar situado en la boquilla) y el par de giro que efectúa el motor para hacer girar los husillos. Mediante este último valor, podemos evaluar la resistencia que ofrece la mezcla fundida al avanzar dentro del cilindro.

Una vez extruido el material, éste sale en forma de hilo continuo por un orificio de sección circular de 4 mm. El hilo de plástico se conduce a través de una cubeta de refrigeración para que solidifique y posteriormente se introduce en un molino cortando el hilo en pequeños trozos para obtener la granza.

1.3 Secado

Un requisito esencial para la realización de las mezclas es el secado previo del material y después de su procesado.

En el proceso de reciclado los plásticos están en contacto con el agua, antes y después de la realización de la granza. Además los plásticos biodegradables son muy hidrofóbicos, con lo cual absorben la humedad del ambiente con gran facilidad. Por este motivo es conveniente realizar un secado del material antes de procesarlo en la extrusora. Al igual que después de su procesamiento, ya que al realizar la extrusión los plásticos pasan por una cubeta de refrigeración, que consiste en una cubeta con agua, que hace que el plástico pase de forma rápida a estado sólido.

Desde un punto de vista del procesado del material, un alto nivel de humedad en la resina puede provocar problemas de extracción de la pieza cuando es inyectada.

El secado se realiza a temperatura de 60 - 70 °C en una estufa donde hay una circulación de aire continua, para eliminar la humedad que hay en el plástico.

1.4 Inyección

El proceso de inyección es aquel en el cual el material termoplástico, en un estado fundido y homogeneizado, se inyecta en un molde y transcurrido un cierto tiempo el material solidifica adaptando la geometría del molde.

El molde donde se inyecta el material tiene la geometría de las probetas que se van a realizar los ensayos de tracción según la norma ISO-527.

En las Figura 33, Figura 34 y Figura 35 se observan algunas de las mezclas inyectadas a diferentes porcentajes. En la Figura 35 se observa que la mezcla de PET con PHB presenta una diferencia de color a medida que aumenta el porcentaje PHB con PET reciclado.



Figura 33. Mezclas de PS con diferentes porcentajes de PLA

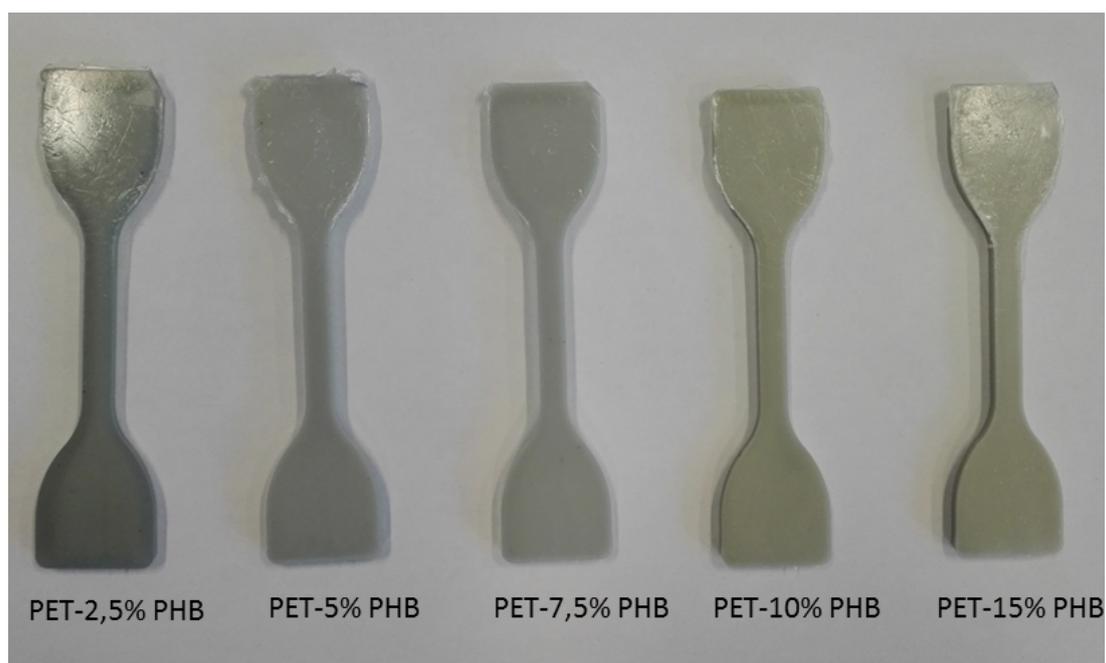


Figura 34. Mezclas de PP con diferentes porcentajes de TPS

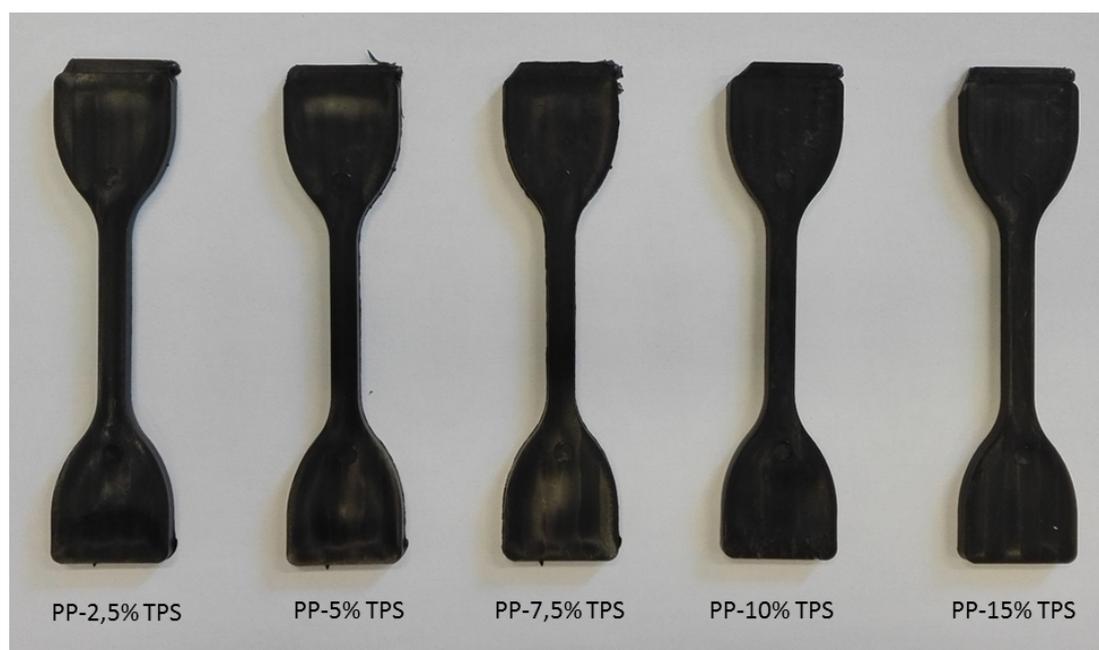


Figura 35. Mezclas de PET con diferentes porcentajes de PHB

2. TÉCNICAS DE ANÁLISIS TÉRMICO (TA)

El análisis térmico permite evaluar las propiedades físicas y químicas de la muestra someténdolas a un programa de temperatura [2]. Su importancia radica en que no solamente es una herramienta analítica, sino que también es una potente herramienta para ingeniería.

Actualmente, las áreas de aplicación de estas técnicas incluyen mediciones ambientales, análisis de composiciones, estudio de reacciones químicas, determinación de propiedades dinámicas,... Un equipo integrado de análisis térmico, puede aportar gran cantidad de información sobre un material: temperaturas de transición vítrea, pérdidas de peso, energías de activación, cambios dimensionales, modificaciones en los módulos, propiedades viscoelásticas,...

Las técnicas de análisis térmico pueden emplearse con fines cualitativos y/o cuantitativos. Las muestras pueden ser identificadas y caracterizadas mediante investigación cualitativa de su comportamiento térmico. Los resultados cuantitativos se obtienen a través de los cambios de peso y de entalpía a medida que la muestra es calentada. Las técnicas más importantes de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.

Técnica	Aplicaciones
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	Cinéticas de reacción, análisis de purezas, curado de polímeros, ...
Análisis Térmico Diferencial (DTA)	Diagramas de fase, estabilidad térmica
Análisis Termogravimétrico (TGA)	Estabilidad térmica, análisis cualitativo
Análisis Termomecánico (TMA)	Temperaturas de reblandecimiento, coeficientes de expansión
Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
Análisis de gases desprendidos (EGA)	Análisis de componentes orgánicos volátiles

2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En el presente estudio se ha utilizado la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para caracterizar las diferentes muestras realizadas. Es una de las técnicas más empleadas en la caracterización de materiales poliméricos [3]. Esta técnica además de permitir la identificación de plásticos, permite estudiar diferentes propiedades de un material cuando se somete a un programa térmico.

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que aporta o resta el sistema para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cada célula está equipada con un termopar de alta sensibilidad para la medida de la temperatura y con una resistencia al calentamiento que se encarga de mantener la célula a la temperatura programada. El flujo de calor corresponde a la potencia suministrada para ello. La potencia suministrada en función del tiempo representará la cantidad de energía aceptada o cedida. La energía suministrada corresponderá a una variación de energía en la muestra.

Mediante esta técnica se permite obtener información sobre las diferentes transiciones térmicas típicas de un material polimérico. Los parámetros a identificar pueden ser:

- Transiciones vítreas: se identifica con un salto en la línea base debido a un cambio en la capacidad calorífica del material. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea del material [4].
- Cristalización: aparece sólo en algunos polímeros y se identifica con un pico exotérmico ya que los procesos de cristalización ceden energía. Este fenómeno puede ser apreciado tan sólo en los plásticos semicristalinos como es el caso del polietileno.
- Fusión: aparece como un pico endotérmico ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. Característica de los termoplásticos parcialmente cristalinos.
- Degradación: debido a la naturaleza de los materiales poliméricos, basados en el carbono, a cierta temperatura se inicia su combustión [5]

El equipo utilizado ha sido un Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland). La cantidad de material en forma de granza utilizado ha sido entre 5 y 10 mg. Se han utilizado crisoles estándar de aluminio, de volumen neto 40 ml, con tapa de aluminio y con capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas

de purga empleado es el nitrógeno, con un caudal de 66 ml/min. Se ha efectuado una calibración periódica de la célula DSC mediante el empleo de patrones de Indio y Zinc, con puntos y entalpías de fusión perfectamente conocidos.

Dependiendo de las muestras analizadas se realizaron diferentes ciclos térmicos:

Las mezclas realizadas con PS reciclado y polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) se sometieron a un calentamiento de 25 °C a 250 °C a una velocidad de 10 °C/min en una atmosfera de nitrógeno

Las mezclas realizadas con PP reciclado y los diferentes polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) se sometieron al siguiente ciclo térmico, la primera etapa fue un calentamiento desde 30 a 200 °C a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, seguido de un proceso de enfriamiento hasta los 30 °C con una velocidad de -20 °C/min y una última fase de calentamiento hasta 250 °C a 20 °C/min. Los diferentes ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno.

Las mezclas realizadas con PET y los diferentes polímeros biodegradables (PLA, PHB, TPS y PBS) se sometieron al siguiente ciclo térmico: primero se realizó un calentamiento desde los 30 °C a 300 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, seguido de un proceso de enfriamiento hasta los 30 °C con una velocidad de -10 °C/min, y la última fase se volvió a realizar un calentamiento hasta 350 °C a 10 °C/min. Los diferentes ensayos se realizaron en atmosfera de nitrógeno.

Tabla 13. Principales características técnicas del equipo utilizado.

Rango de temperatura	T amb hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2°C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1°C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N ₂ liq.)	100°C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2 %
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100 °C	± 350 mW
Rango de medidas 300 °C	± 250 mW
Rango de medidas 700 °C	± 200 mW

A los materiales de partida se realizó un análisis calorimétrico tal y como se puede observar en las Figura 36, Figura 37, Figura 42. El programa térmico utilizado para la caracterización de los materiales PLA, PHB, TPS y PBS fue un calentamiento de 25°C a 250°C, a una velocidad de 10°C/min en atmosfera de nitrógeno. En el PET se realizaron dos calentamientos, el primero fue de 30°C a 300°C seguido de un enfriamiento hasta los 30°C y un calentamiento hasta 350°C, a una velocidad de 10°C/min en una atmosfera de nitrógeno. En la Tabla 14 se observan los datos más representativos de los diferentes materiales de partida, el PLA presenta una T_g de 64,7°C y una T_m de 175,6. El PHB tiene una T_m de 175,3°C, además en la Figura 37 se observa una T_m a 55,5°C, está T_m es debido a un aditivo que lleva el material [6]. El TPS tiene la T_m a 148,5°C y el PBS a 118,3°C.

En la Figura 39 se observa que el PS tiene una T_g de 86,5°C y carece de temperatura de fusión ya que se trata de un polímero amorfo. El PET en su primer ciclo de calentamiento presenta una T_g de 73,5°C y una T_m de 252,1°C. En la Figura 41, que corresponde al gráfico calorimétrico del PP y se puede observar la T_m a 164,1°C.

Tabla 14. Resultados DSC de los materiales de partida

Muestra	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g⁻¹)
PLA	64,7	175,6	31,4
PHB	-	175,3	51,9
TPS	-	148,5	1,9
PBS	-	118,3	67,6
PS	86,5	-	-
PP	-	164,1	76,0
PET	73,5	252,1	37,3

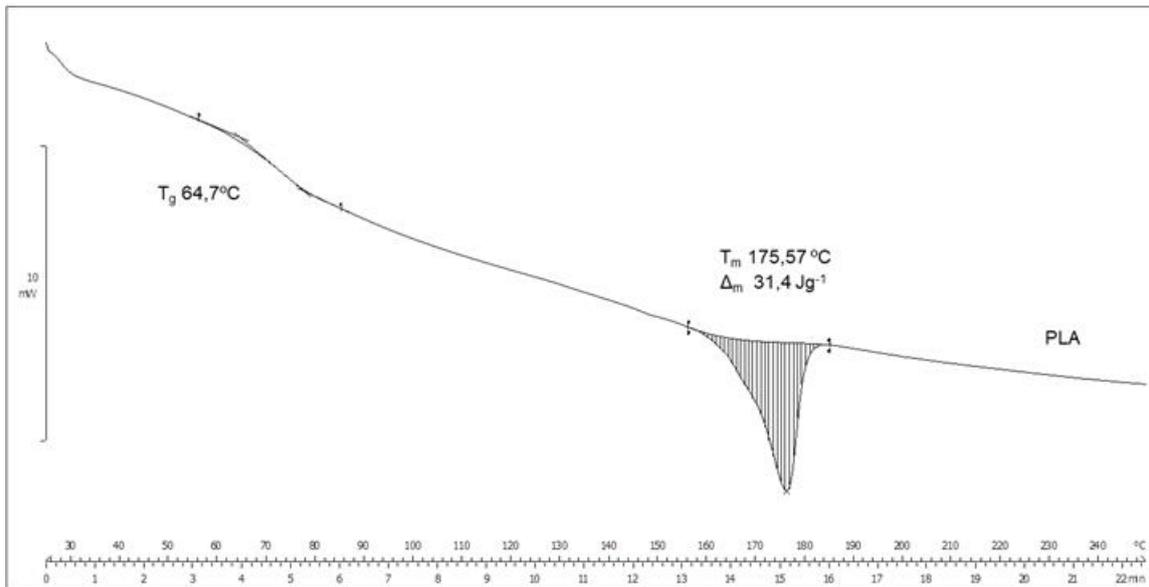


Figura 36. Gráfico calorimétrico del PLA.

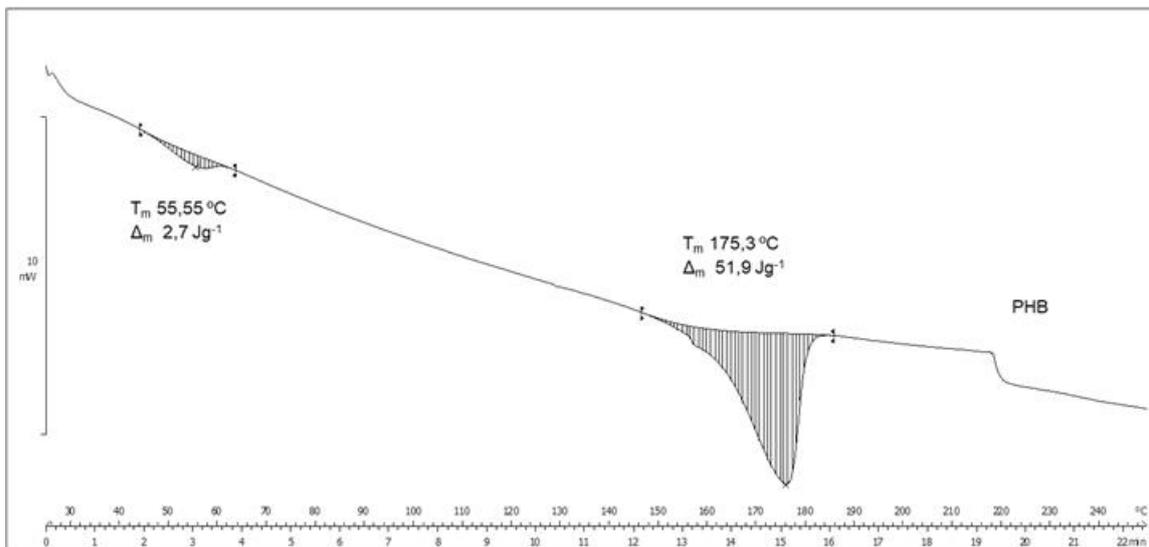


Figura 37. Gráfico calorimétrico del PHB.

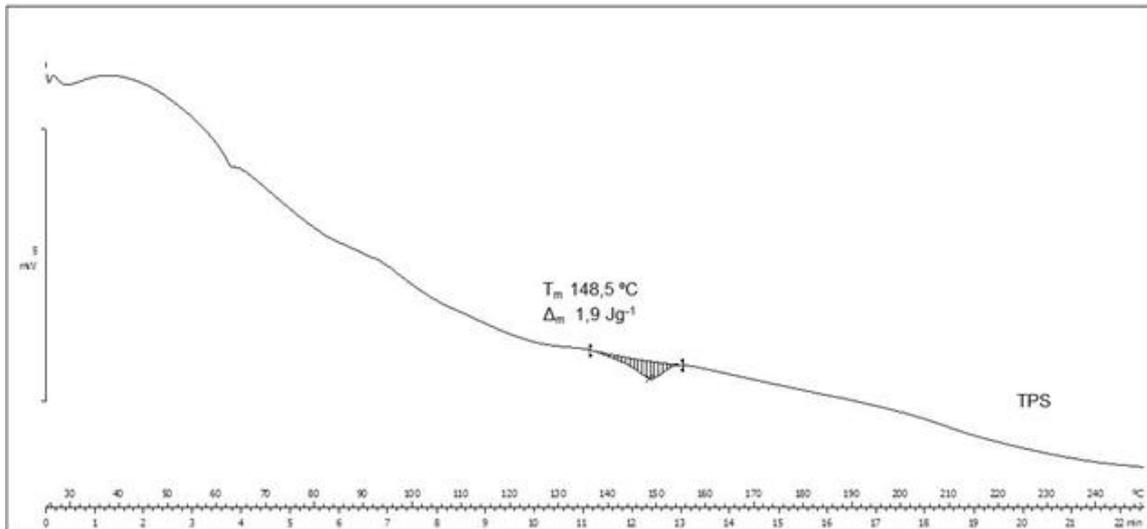


Figura 38. Gráfico calorimétrico del TPS.

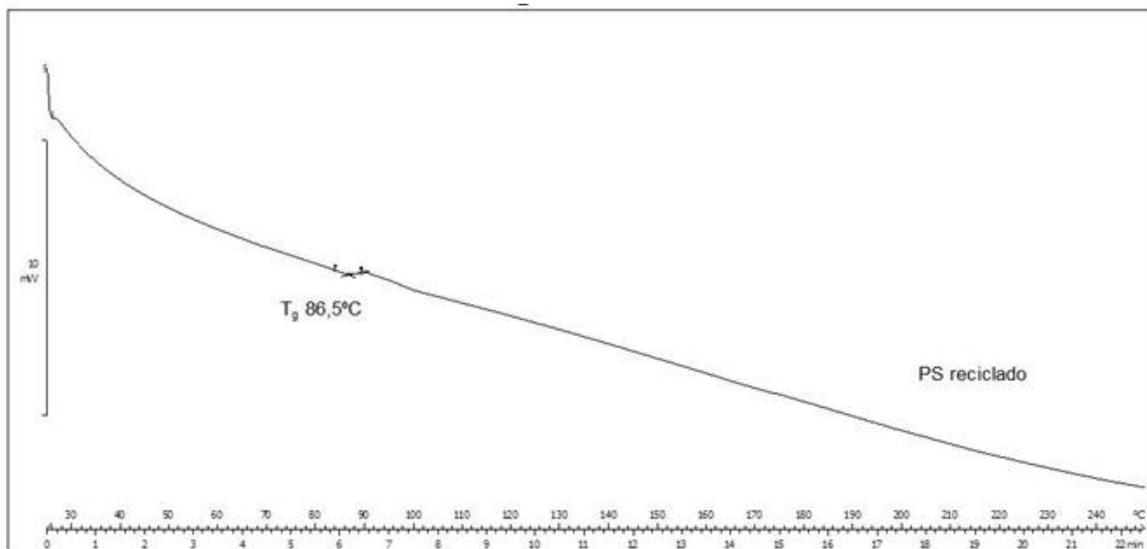


Figura 39. Gráfico calorimétrico del PS reciclado.

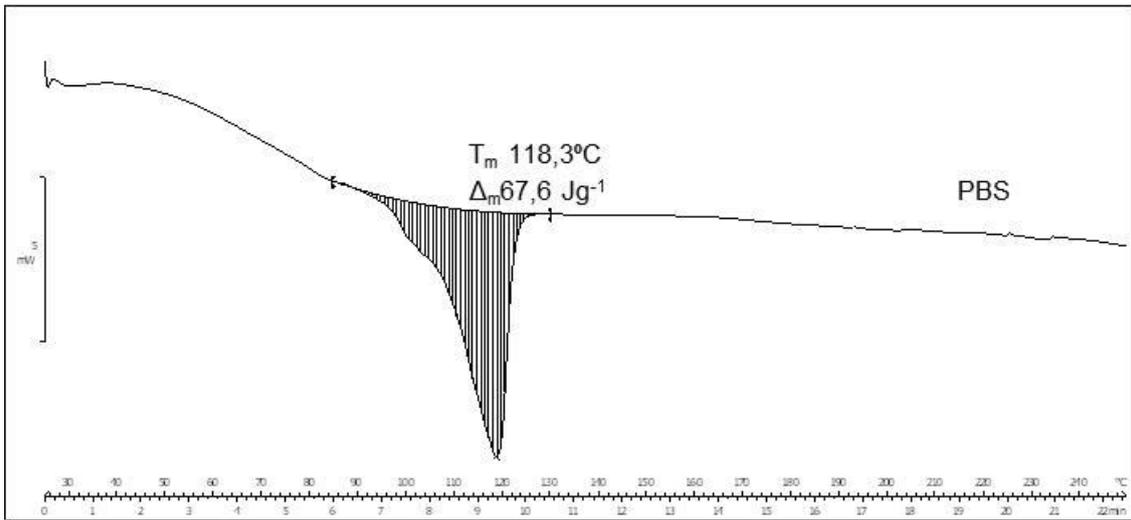


Figura 40. Gráfico calorimétrico del PBS.

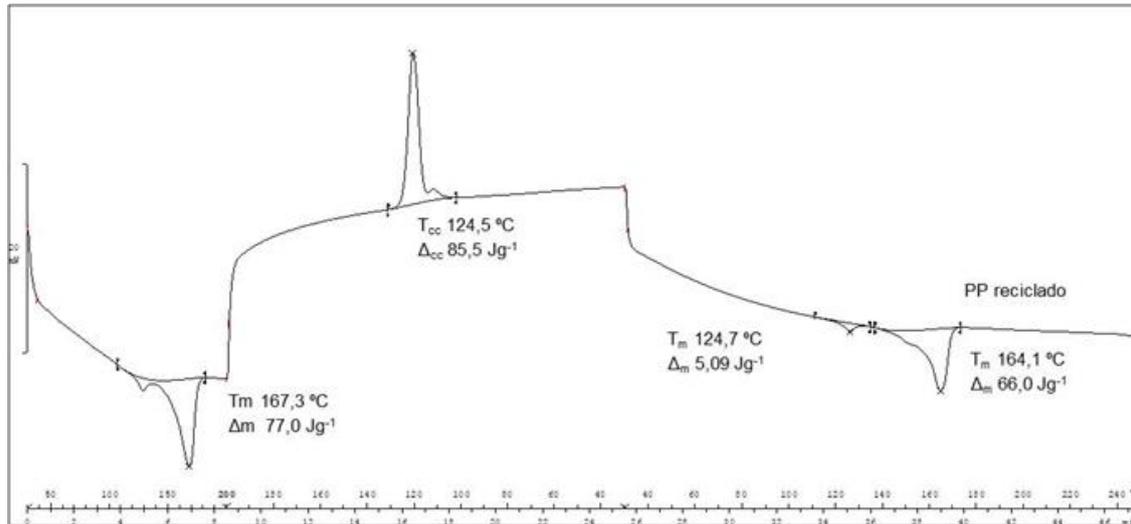


Figura 41. Gráfico calorimétrico del PP reciclado.

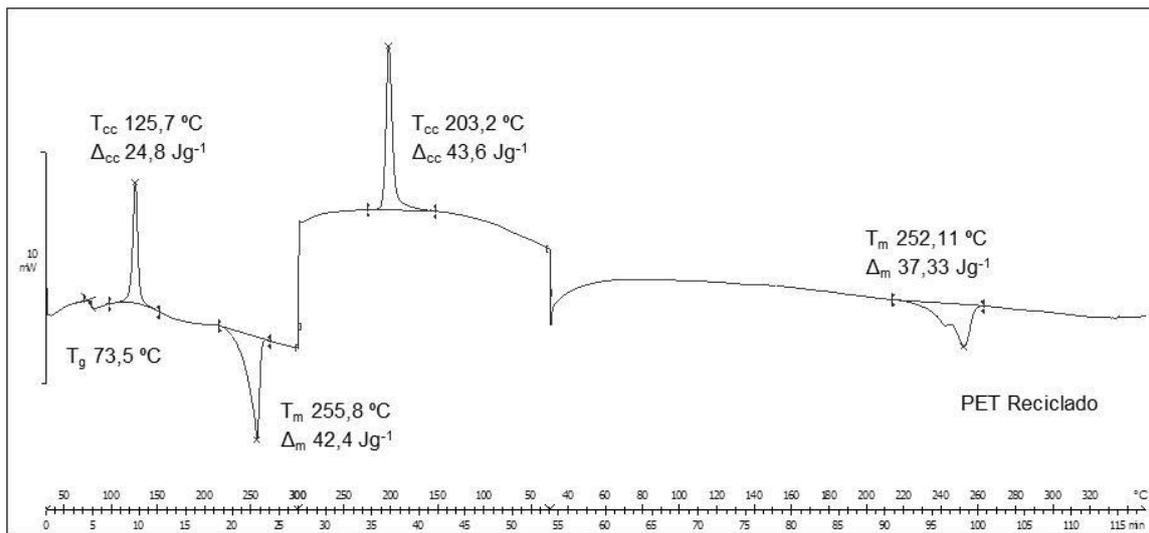


Figura 42. Gráfico calorimétrico del PET reciclado.

2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría es conceptualmente la técnica de análisis térmico más sencilla. En ella se determina el cambio en la masa de la muestra como función de la temperatura o el tiempo bajo la acción de un programa de temperaturas controlado [2].

En el presente estudio se ha realizado una termogravimetría dinámica, en la cual la muestra se calienta en una atmósfera habitualmente inerte y donde la temperatura va cambiando de un modo predeterminado, normalmente con velocidad lineal. Este último caso es el más habitual en los estudios de análisis térmico. Se trata de una técnica especialmente adecuada para estudiar el curso de los procesos de degradación de materiales poliméricos a través de la identificación de los diferentes procesos que experimenta la muestra y la estimación de los principales parámetros cinéticos [7].

Los registros TGA se han realizado con dos equipos diferentes de medida, Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Switzerland), perteneciente al conjunto de módulos de Análisis Térmico integrables de la serie STAR e-2000 para las diferentes mezclas de PP y PS con polímeros biodegradables. Y las diferentes mezclas de PET con los polímeros biodegradables se ha utilizado el equipo Linseis TGA 1000 (LinseisMessgeraeteGmbH, Selb, Germany). El programa térmico empleado se ha situado entre 30 y 600°C a 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 66 ml/min para todas las muestras.

El análisis termogravimétrico solo se ha realizado para las mezclas de PS, PP y PET que contenían un 15% de material biodegradable. El TGA se realizó también a las mismas muestras después de exponerlas a condiciones de compostaje.

3. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La espectroscopía infrarroja permite obtener información sobre la estructura de un material polimérico. Es una técnica sencilla y de fácil aplicación. Cada material posee un espectro infrarrojo (IR) característico, debido a que absorbe en determinadas bandas, con lo que el espectro infrarrojo puede considerarse como una huella dactilar del material. Cabe comentar que la identificación de picos relevantes y su asignación no es siempre sencilla con lo que en muchos trabajos de investigación se requiere de la utilización de otras técnicas que corroboren los resultados [8].

El interés de la utilización de la espectroscopía infrarroja en el presente estudio se debe a que el espectro IR de un material está ligado a la estructura del material, de tal manera que además de permitir identificar y conocer la estructura de éste, permite identificar procesos relacionados con cambios estructurales, como procesos de degradación, presencia de nuevas especies, presencia de aditivos, etc[9]. Por lo tanto mediante esta técnica permitiremos conocer cómo influye el cambio de estructura de las diferentes mezclas respecto a las resinas de referencia. La espectroscopía infrarroja puede ser expresada en función de la absorbancia o en función de la transmitancia. La absorbancia se define como el logaritmo decimal del cociente entre la intensidad de luz incidente y la intensidad de luz transmitida. La transmitancia se determina mediante el cociente entre la intensidad de luz transmitida por la muestra y la intensidad inicial o incidente. Suele expresarse en valor porcentual (% T).

En materiales poliméricos es bastante habitual trabajar en forma de film; sin embargo, este método requiere que el film sea lo más transparente posible para obtener una señal apropiada y que permita identificar las bandas y picos más característicos, en caso contrario, el nivel medio de absorbancia es tan elevado que impide la identificación de picos que dan una señal débil. Puesto que en el presente estudio se trabaja con la granza y probetas de los blends obtenidos mediante extrusión, se utilizará la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Los ensayos FTIR de las muestras de PS y PET mezclas con los materiales biodegradables se realizaron únicamente a las muestras que contenían un 15% de material biodegradable. En cambio, a las mezclas de PP reciclado con polímeros biodegradables (PLA, TPS y PHB) se realizaron los FTIR a todas las mezclas, PP con un 2,5; 5; 7,5; 10 y 15% de material biodegradable, PLA, PHB y TPS.

Hay que considerar que se debe realizar un ensayo en blanco o background, ya que parámetros presentes en el aire, como el CO₂, la humedad, etc. pueden enmascarar determinados picos.

El equipo empleado en la caracterización espectroscópica es un equipo de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) de Perkin-Elmer, modelo Spectrum BX infrared spectrometer (Perkin-Elmer España S.L., Madrid, España). La región de trabajo habitual en infrarrojo se sitúa entre 600 y 4000 cm⁻¹ y dada la rapidez de realización de los barridos, es conveniente realizar un número de barridos no inferior a 200 para eliminar, en la medida de lo posible, los efectos del ruido no deseable.

4. MICROSCÓPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una técnica que se basa en las informaciones procedentes de la superficie de la muestra. Su funcionamiento se basa en la información contenida en los electrones que rebotan sobre la superficie de un material al hacer incidir un haz electrónico a gran velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas más versátiles para la visualización y el análisis de las características microestructurales de muestras sólidas debido principalmente a su elevado poder de resolución, en torno a 3 nm, y a su gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional [10, 11].

Los resultados de microscopía electrónica de barrido, permite ver las diversas fases que se crean en mezclas de polímeros incompatibles, como son las diferentes mezclas de PS, PP y PET con polímeros biodegradables.

Las mezclas de PS reciclado y PP reciclado que se realizaron con los diferentes materiales biodegradables se analizaron superficialmente mediante SEM para observar la interacción existente entre las diferentes fases de las mezclas. Para llevar a cabo estos ensayos se evaluó con el microscopio electrónico de barrido (SEM), suministrado por FEI, modelo PHENOM de la compañía FEI Company, Eindhoven, Holanda, como se observa en la Figura 43, con un voltaje de aceleración de 5 KV.

Previamente las muestras fueron metalizadas con una capa de Oro/Paladio con un espesor del orden de nanómetros mediante un sputtering como el que se puede observar en la Figura 44.



Figura 43. Microscopio electrónico de barrido PHENOM.



Figura 44. Metalizador.

Las muestras de PET reciclado con los diferentes materiales biodegradables se han observado mediante SEM utilizando probetas rotas mediante impacto, en este caso el equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo FESEM de la marca ZEISS ULTRA, Oxford Instruments con un voltaje de aceleración de 2Kv.

Antes de estudiar las muestras fueron recubiertas con una fina capa de platino mediante un recubridor de alto vacío modelo EM MED020 (Leica, Leicamicrosystems).

5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

5.1 Ensayo de tracción

El ensayo de tracción permite obtener el diagrama de tensiones-deformaciones unitarias, a partir del cual se obtiene información sobre los tramos de deformación elástica y plástica así como algunos parámetros que definen el comportamiento a tracción tales como el módulo elástico, tensión de rotura y % de deformación a la rotura. En el ensayo de tracción se somete una probeta de determinada geometría a la acción de un esfuerzo axial, habitualmente hasta la fractura.

La información que aporta el ensayo de tracción es muy completa, permitiendo cuantificar la respuesta elástica y plástica del material a través de sus propiedades resistentes, módulo elástico o de Young y tensión de rotura, y dúctiles, % de deformación a la rotura. Las formas de trabajo en un ensayo de tracción son múltiples permitiendo incluso trabajar en condiciones de fatiga. Lo habitual es realizar un control por carrera, es decir estableciendo una velocidad constante de separación de las mordazas, aunque algunos equipos también permiten trabajar con un control por fuerza manteniendo una velocidad de incremento de fuerza constante a lo largo de todo el ensayo.

El área encerrada bajo el ensayo de tracción es útil para estimar la tenacidad de un material, entendida como el trabajo o energía que consume un material en el proceso de deformación y fractura.

Para la realización de los ensayos de tracción se ha empleado una máquina universal electromecánica modelo ELIB 30 de Ibertest con una célula de carga de 5 KN, ensayando 5 probetas tipo dog bone 5A según norma ISO527-2 para cada una de las mezclas realizadas, todos los ensayos se llevaron a cabo a una velocidad de 10 mm/min, siguiendo la norma ISO 527.

5.2 Ensayo de dureza

El ensayo de dureza es otra propiedad mecánica, que se define como la medida de la resistencia de un material a la deformación plástica localizada.

La dureza de las muestras se mide mediante la profundidad o tamaño de la huella que resulta tras la aplicación de una fuerza constante con un vástago en la superficie de la muestra, lo cual se relaciona con un número de dureza. Cuanto más blando es el material, mayor y más profunda es la huella de penetración, con una dureza menor.

Las durezas solo tiene un interés desde un punto de vista relativo, es decir no absoluto, porque son útiles para comparar comportamientos de diferentes materiales no para el diseño y cálculo. Para la medida de los materiales se emplea un durómetro Shore con escalas intercambiables tipo A (para materiales blandos y elastómeros) y D (para materiales duros).

Los ensayos de dureza se realizaron mediante la utilización de un durómetro Shore D. (Instruments J Bot, S.A., Barcelona, Spain). Las probetas utilizadas, así como el desarrollo del ensayo se realizaron de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 868, y se ensayaron 5 probetas para cada una de los materiales realizados.

6. CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA

6.1 Índice de fluidez

El ensayo de fluidez (MFI), como su nombre indica permite evaluar la fluidez de un material o mezcla. Este método permite calcular con facilidad como un material puede fluir o desplazarse en estado fundido a través de una boquilla o geometría determinada. Es un ensayo que tiene sentido a nivel cualitativo para poder comparar diferentes materiales en las mismas condiciones de ensayo pero no puede emplearse con la finalidad de obtener parámetros de procesado.

El ensayo consiste en introducir el material polimérico en estado sólido en un calefactor cilíndrico y por la acción de la temperatura el material se hace viscoso. En la parte superior se añade un peso para que el material pase por una boquilla situada en la parte inferior con una geometría definida. El peso aplicado facilita el flujo del polímero a través de la boquilla, con lo que es una medida indirecta de la viscosidad del material. Esta medida se suele expresar como cantidad de material que fluye a través de la boquilla en una unidad de tiempo, habitualmente los resultados se expresan en g/10min .

Las mezclas de PS y PP con los diferentes polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) se han caracterizado mediante el ensayo de índices de fluidez según la norma UNE-EN ISO 1133 para estudiar como interaccionan los polímeros petroquímicos frente a los polímeros biodegradables y su efecto en la fluidez del material reciclado. Se ha utilizado el equipo ExtrusionPlastometer (AtsFaarS.p.A, Vignate, Italy) con una carga de 2,16kg a una temperatura de 230°C para las mezclas de PP y 5,0 kg y 200 °C para las mezclas de PS. Las mezclas de PET con los diferentes polímeros biodegradables, PLA, PHB, TPS y PBS, no se han podido ensayar mediante MFI, ya que el PET es muy fluido y al realizar el ensayo fluye muy rápidamente, sin tener suficiente tiempo de obtener una muestra representativa.

6.2 Temperatura de reblandecimiento (VICAT)

El ensayo de reblandecimiento VICAT determina la temperatura a la cual un penetrador normalizado se introduce en la muestra un 1 mm. Con este ensayo se determina a que temperatura el material se reblandece.

La muestra se sitúa horizontalmente, debajo del penetrador de la barra sin cargar. Se introduce la muestra en el baño de calefacción hasta un valor inferior a 50 °C y a continuación se añade la carga seleccionada, según el método que se vaya a aplicar.

Para la realización de los ensayos se ha utilizado una carga de 50 N con una velocidad de calentamiento de 50 °C/h, según la norma ISO-306. Para ello se ha utilizado el equipo DEFLEX 687-A2 (Metrotec S. A., San Sebastian, España).

7. BIODEGRADABILIDAD

La determinación del grado de desintegración de los materiales bajo condiciones de compostaje simula un proceso de compostaje aeróbico intensivo.

El compost que se utiliza en este ensayo es un residuo sólido sintético normalizado y homogéneo. La preparación del compost se realiza mezclando manualmente los siguientes componentes: un 40 % de serrín, un 30 % de alimento para conejos, un 10 % de compost maduro, un 10% de almidón de maíz, un 5% de sacarosa, un 4% de aceite de maíz y un 1% de urea. Se admite una tolerancia del 5% en las mediciones de masa de cada uno de los componentes, incluyendo el agua. El agua debe de ser exenta de cloro, es decir, agua desonizada o agua destilada, el contenido total del agua debe de ser de un 55% con un pH entre 6 y 7.

El compost juntamente con las muestras deben de ser introducidas en un reactor de compostaje que consiste en una caja de polipropileno u otro material adecuado con las siguientes dimensiones: 30 cm x 20 cm x 10 cm (largo, ancho, alto). Se tiene que asegurando la hermeticidad para evitar una evaporación segura. Además, en el centro de los dos lados de 20 cm debe de haber dos orificios para permitir el intercambio de gases entre la atmósfera interior y el entorno exterior. En la Figura 45 se observa el reactor de compost utilizado para la realización del ensayo de desintegración.

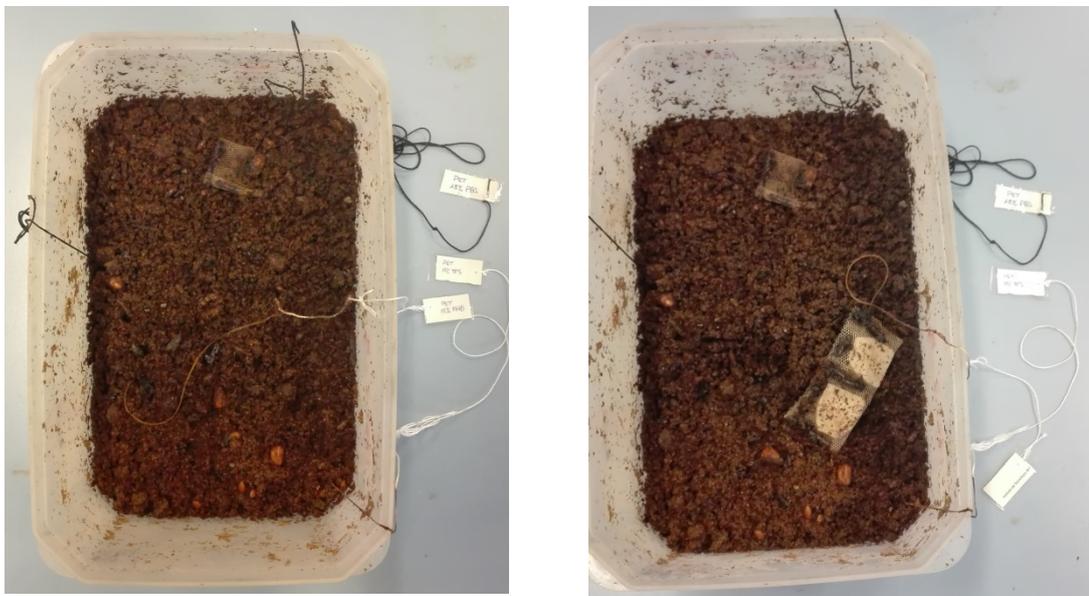


Figura 45. Reactor de compost con las muestras para el ensayo de desintegración.

Una vez las muestras están en el reactor estas deben de introducirse en una estufa con circulación de aire manteniendo una temperatura de 58°C con un tolerancia de 2°C. En la Figura 46 se observa la estufa utilizada para el ensayo realizado.

Las muestras estudiadas fueron mezclas de PS, PP y PET con un contenido de un 15% de material biodegradable (PLA; PHB y TPS) y las muestras de PS, PP y PET reciclado sin contaminación de material biodegradable. Las muestras fueron recuperadas a los 8, 21 y 30 días, después de cada extracción se estudió el grado de desintegración visualmente y se realizó TGA de las muestras recuperadas. El estudio de desintegración se realizó según la norma UNE-ISO 20200.



Figura 46. Estufa utilizada para los ensayos de biodegradación de las diferentes muestras.

Referencias

1. Chowdhury, R., M.S. Banerji, and K. Shivakumar, *Polymer blends of carboxylated butadiene-acrylonitrile copolymer (nitrile rubber) and polyamide 6 developed in twin screw extrusion. Journal of Applied Polymer Science, 2007. 104(1): p. 372-377.*
2. Warrington, E.L.C.a.S.B., *Thermal Analysis—Techniques and Applications. 1992.*
3. Mathot, V.B.F., *Calorimetry and thermal analysis of polymers. 1994.*
4. Kissinger, H.E., *Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis Analytical Chemistry, 1957. 29: p. 1702–1706.*
5. Nairn, J.A., *Polymer Characterization. 2003.*
6. Garcia-Garcia, D., et al., *Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(8-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. European Polymer Journal, 2017. 86: p. 41-57.*
7. Coats, A.W. and J.P. Redfern, *KINETIC PARAMETERS FROM THERMOGRAVIMETRIC DATA .2. Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters, 1965. 3(11PB): p. 917-–*
8. Socrates, G., *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, . 1997.*
9. Camacho, W. and S. Karlsson, *NIR, DSC, and FTIR as quantitative methods for compositional analysis of blends of polymers obtained from recycled mixed plastic waste. Polymer Engineering and Science, 2001.41(9): p. 1626-1635.*
10. Turner, P.S., *Electron Microscope Techniques for Surface Characterization. Surface Analysis Methods in Materials Science, 2003. 23: p. 85-105.*
11. Guimond, S. and M.R. Wertheimer, *Surface degradation and hydrophobic recovery of polyolefins treated by air corona and nitrogen atmospheric pressure glow discharge. Journal of Applied Polymer Science, 2004. 94(3): p. 1291-1303.*

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIESTIRENO RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES

1. Influencia de los polímeros biodegradables en poliestireno reciclado

En este capítulo se han estudiado diferentes compuestos realizados con poliestireno reciclado que incorporan diferentes polímeros biodegradables como son el ácido poliláctico (PLA)[1, 2], polihidroxibutirato (PHB)[3] y almidón termoplástico (TPS)[4]. Los compuestos se han realizado mediante extrusión, con diferentes porcentajes en peso de polímero biodegradable (2,5; 5; 7,5; 10; 15%) y fueron procesados entre 180 - 200 °C.

Una vez se obtuvo el mezclado homogéneo mediante extrusión, las diferentes muestras fueron inyectadas utilizando una mininyectora con el fin de obtener probetas para el estudio de sus propiedades. La caracterización de las muestras se ha realizado mediante ensayo de tracción, dureza shore D, espectroscopía FT-IR, índice de fluidez, temperatura de reblandecimiento VICAT y caracterización térmica mediante DSC. Utilizando un microscopio electrónico de barrido se han obtenido diversas imágenes de la superficie de rotura de las mezclas para observar la miscibilidad que existe entre los diversos polímeros biodegradables y el PS reciclado[5]. Además, por último, se realizó el estudio de desintegración bajo condiciones de compostaje, donde las mezclas que contenían un 15% de material biodegradable se expusieron a condiciones de compostaje durante 8, 21 y 30 días [3, 4, 6]. Posteriormente las muestras recuperadas del proceso de compostaje fueron analizadas mediante TGA.

1.1 Propiedades mecánicas

Para los compuestos realizados basados en poliestireno reciclado con polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS), se han determinado las propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento, que varían dependiendo del porcentaje de material biodegradable en la mezcla, los resultados se pueden observar en la Tabla 15.

La resistencia a tracción de las mezclas realizadas con PS y diferentes porcentajes de PLA no presenta una variación significativa, ya que prácticamente permanece constante entre 21 y 23 MPa. La resistencia a tracción del PS reciclado es de 21,9 MPa, y la mezcla con un 2,5% en peso de PLA es la muestra que presenta menor

resistencia, con 21,2 MPa y la muestra realizada con un 7,5% de PLA es la que mayor resistencia a tracción presenta con 22,6 MPa.

En cambio, si se puede observar una variación en el alargamiento a la rotura, las muestras presentan una disminución a medida que aumenta el porcentaje de PLA en el sistema PS-PLA, ya que el PS reciclado presenta un alargamiento del 16,0 % y va disminuyendo gradualmente hasta la muestra de PS con un 10 % de PLA, que presenta un alargamiento de 11,9 %. Porcentajes más elevados generan una importante pérdida en el alargamiento, ya que la muestra PS con un 15% de PLA presenta un alargamiento del 3,9 %, tal y como se puede observar en la Figura 47 y Figura 51.

Tabla 15. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PS reciclado y diferentes porcentajes de PLA.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PS	21,9	1,2	16,0	0,8
PS/ PLA 2,5	21,2	1,1	15,4	0,6
PS/ PLA 5	22,1	0,9	15,7	0,7
PS/ PLA 7,5	22,6	0,8	12,4	0,6
PS/ PLA 10	21,6	1,3	11,9	0,9
PS/ PLA 15	21,8	1,1	3,9	0,8

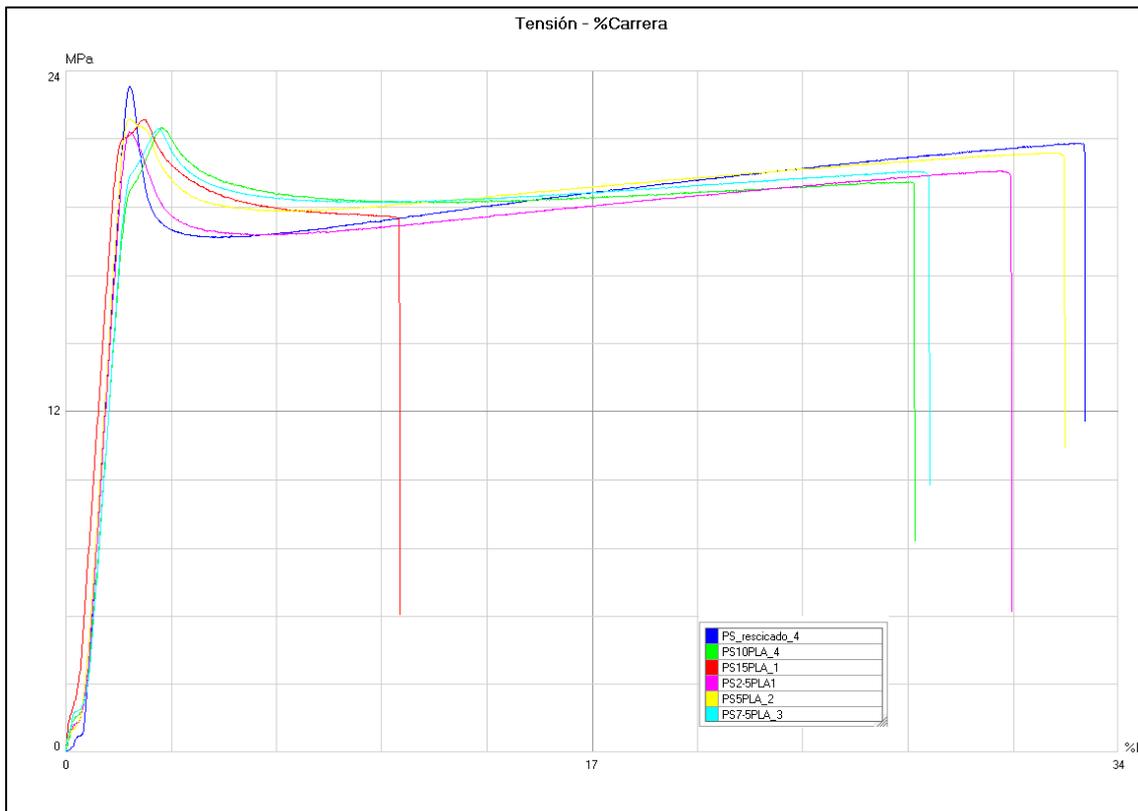


Figura 47. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras PS con diferentes porcentajes en peso de PLA.

En el caso de las mezclas de PS reciclado con diferentes porcentajes de PHB se observa una disminución de la resistencia a tracción a medida que aumenta el porcentaje de PHB, tal y como se puede observar en la Tabla 16, Figura 48 y Figura 50. Hay que destacar que las mezclas de PS-PHB son las que mayor disminución de la resistencia a tracción presenta respecto al resto de mezclas, PS-PLA y PS-TPS.

La mezcla de PS reciclado con un con un 2,5 % de PHB tiene una resistencia a tracción de 20,7MPa. A mayores porcentajes de PHB la resistencia a tracción disminuye, las muestra con porcentajes de 7,5% y 10% de PHB presentan una resistencia a tracción de 19 MPa y 18,5 MPa respectivamente, siendo la muestra PS - 15% PHB la que presenta menor resistencia a tracción, con 17,2 MPa.

El alargamiento a la rotura del sistema PS-PHB presenta un comportamiento similar, ya que porcentajes superiores del 2,5 % de PHB el alargamiento disminuye. El alargamiento a rotura del PS reciclado es del 16 %, muy similar al de la muestra PS-

2,5% PHB con un 16,1%. El aumento de % de PHB, 5, 7,5 y 10 %, provoca una disminución del alargamiento a la rotura, a valores del 14%. A mayores porcentajes de PHB el alargamiento disminuye considerablemente hasta situarse en 5,4 % en la muestra PS – 15% PHB.

Tabla 16. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PS reciclado y diferentes porcentajes de PHB.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PS	21,9	1,2	16,0	0,8
PS/ PHB 2,5	20,7	1,3	16,1	0,5
PS/ PHB 5	19,7	1,0	13,9	0,7
PS/ PHB 7,5	19,0	0,5	14,1	0,7
PS/ PHB 10	18,5	0,9	13,6	0,8
PS/ PHB 15	17,2	1,2	5,4	0,6

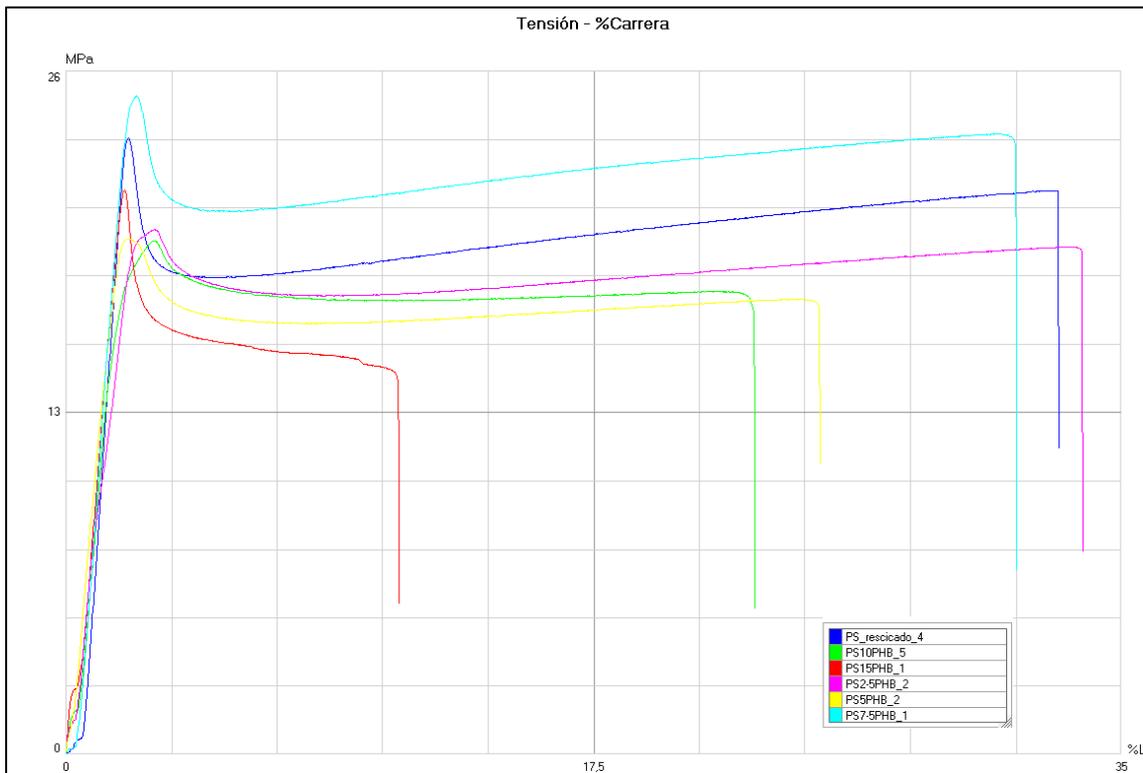


Figura 48. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras PS con diferentes porcentajes en peso de PHB.

Las mezclas de PS reciclado y TPS presentan un comportamiento similar a las muestras PS-PHB, sin embargo la pérdida de resistencia a tracción es menos acusada, tal y como se puede observar en la Figura 50.

Tal y como se puede apreciar en la tabla 3, el PS reciclado presenta una resistencia a tracción de 21,9 MPa y pequeña contaminación de TPS no afecta significativamente a la resistencia a tracción, ya que esta permanece prácticamente constante hasta la muestra PS-7,5% TPS cuya resistencia mecánica es de 21,0 MPa. A porcentajes más altos de TPS ya se observa una disminución de esta propiedad, ya que la muestra PS-10% TPS presenta una resistencia de 20,0 MPa y la muestra PS-15% TPS presenta 17,7 MPa. Estas pérdidas de la resistencia son debido a la falta de interacción que existe entre los componentes de la mezcla [5].

La variación del alargamiento a la rotura de las muestras PS reciclado con pequeños porcentajes de TPS (2,5%, 5% y 7,5 %) es poco acusada, ya que el alargamiento a la rotura del PS reciclado es de 16,0 % y va disminuyendo levemente hasta la muestra PS-7,5% TPS que presenta un alargamiento del 14,5 %. Mayores porcentajes de TPS

afectan más a esta propiedad y se observa una disminución hasta 8,5 % para la muestra con 10 % de TPS y del 1,5 % de alargamiento para la muestra con 15 % de TPS.

Tabla 17. Resistencia a tracción y alargamiento a la rotura de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de TPS.

Material PS con % Biodegradable	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PS	21,9	1,2	16,0	0,8
PS/ TPS 2,5	21,8	1,3	15,8	0,8
PS/ TPS 5	21,2	0,9	13,8	0,7
PS/ TPS 7,5	21,0	0,2	14,5	0,5
PS/ TPS 10	20,0	0,6	8,5	0,6
PS/ TPS 15	17,7	0,8	1,5	0,9

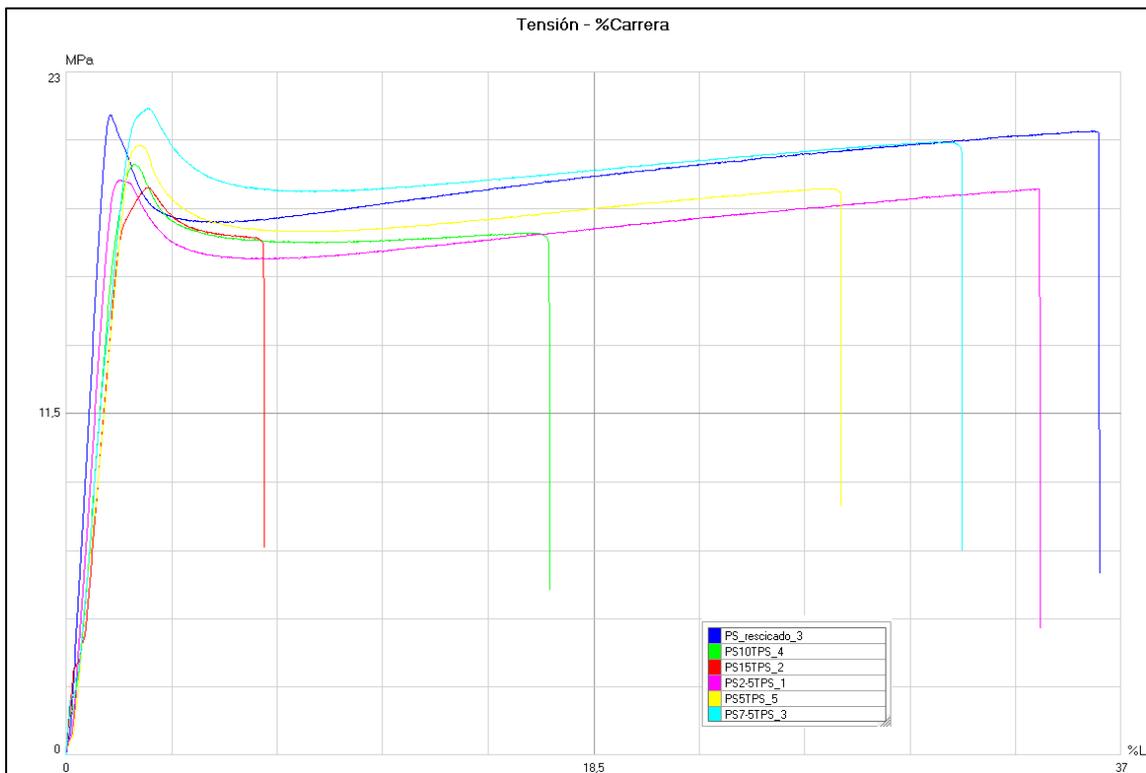


Figura 49. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PS con diferentes porcentajes en peso de TPS.

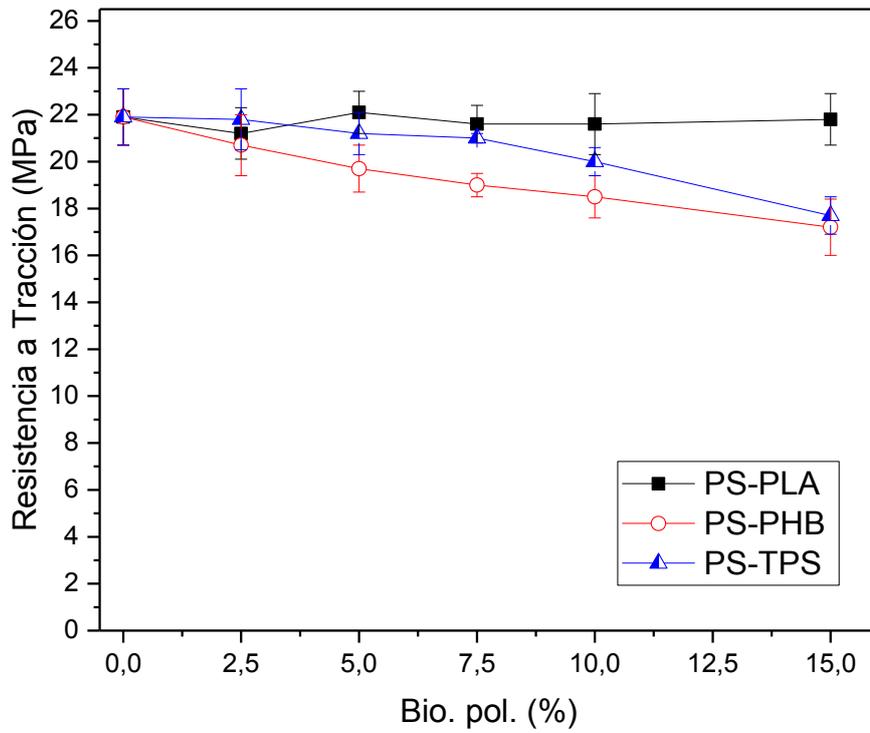


Figura 50. Comparativa de la resistencia a tracción de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

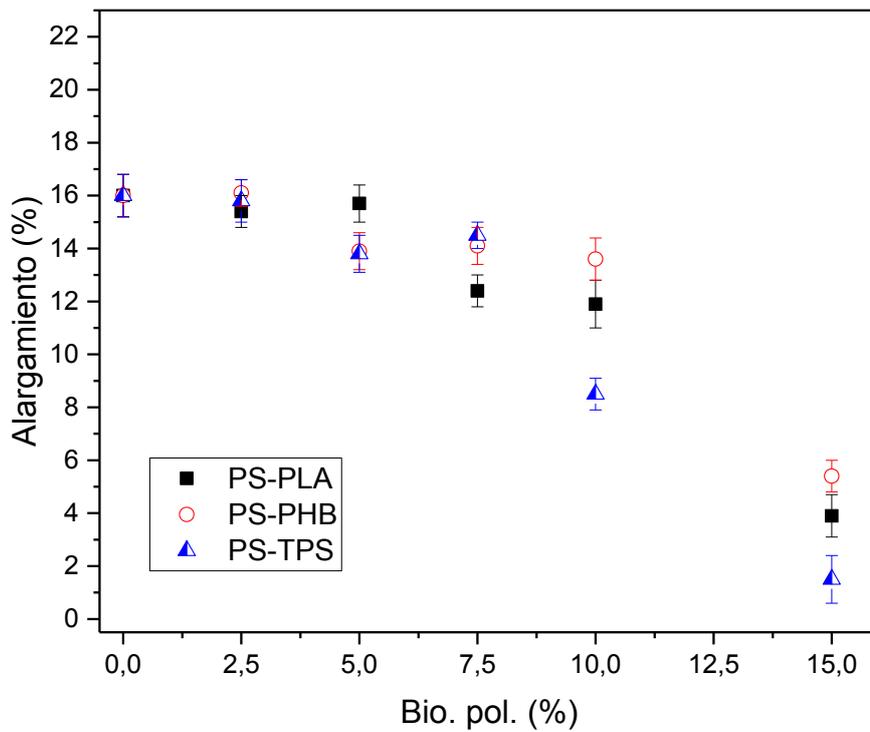


Figura 51. Comparativa del alargamiento a la rotura de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

El módulo de Young de las mezclas de PS reciclado con los diferentes polímeros biodegradables se calcularon según la Ecuación 5, tal y como indica la norma ISO - 527. Donde σ es la tensión y ϵ el alargamiento. El cálculo de esta propiedad se realizó sobre las curvas tensión-deformación obtenidas en los ensayos de tracción.

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

Ecuación 5. Método de cálculo del Módulo de Young a partir de la pendiente.

Las mezclas de PS reciclado con un 2,5% y 5% de PLA en peso presentan los módulos de Young más bajos. A mayores porcentajes de PLA el modulo es similar al material sin contaminar. En la Tabla 18 se observan los diferentes módulos de Young para las diferentes mezclas realizadas.

Tabla 18. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de PLA.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PS con % Biodegradable		
PS	1129	58
PS/ PLA 2,5	859	117
PS/ PLA 5	993	147
PS/ PLA7,5	1126	38
PS/ PLA 10	1080	93
PS/ PLA 15	1104	51

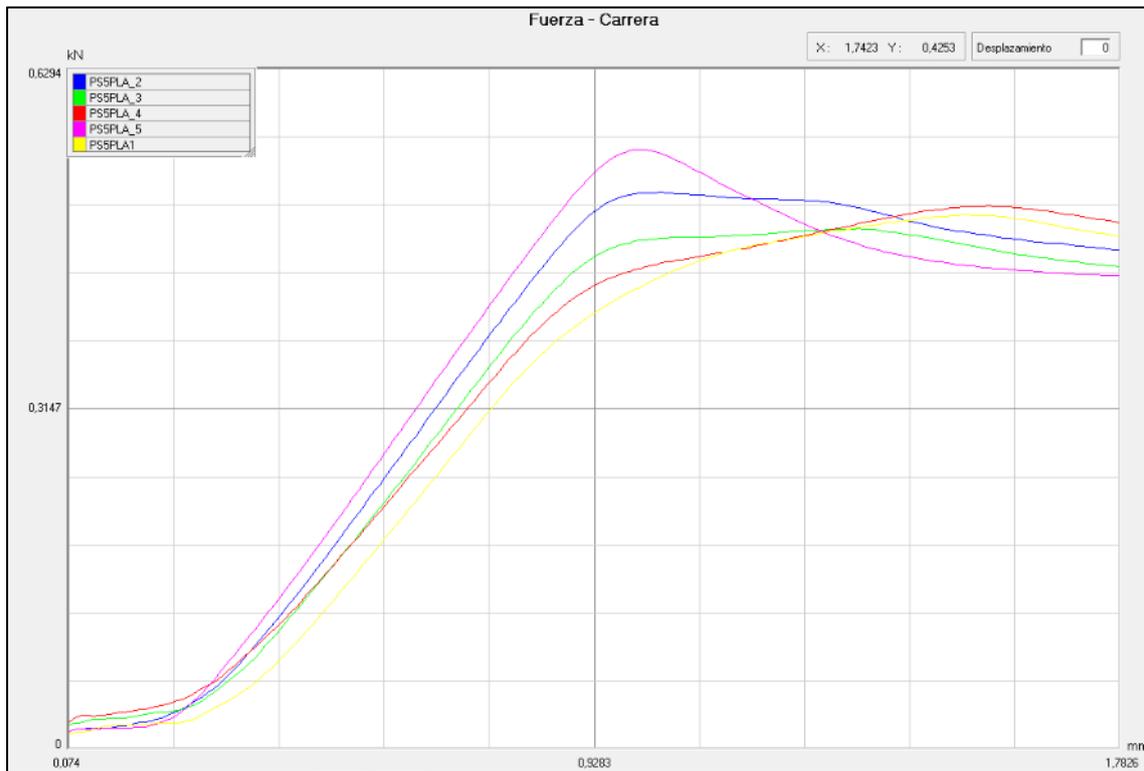


Figura 52. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PS con un 5% de PLA.

Respecto al módulo de Young de las diferentes mezclas de PS reciclado con PHB se produce una disminución de los valores respecto al PS reciclado, como se observa en la Tabla 19. Siendo las mezclas de PS reciclado con 2,5 % de PHB en peso la que presentan los módulos de Young más bajos con 661,8 MPa.

Tabla 19. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PS con % Biodegradable		
PS	1129	58
PS/ PHB 2,5	662	83
PS/ PHB 5	916	88
PS/ PHB 7,5	1109	68
PS/ PHB 10	907	90
PS/ PHB 15	975	35

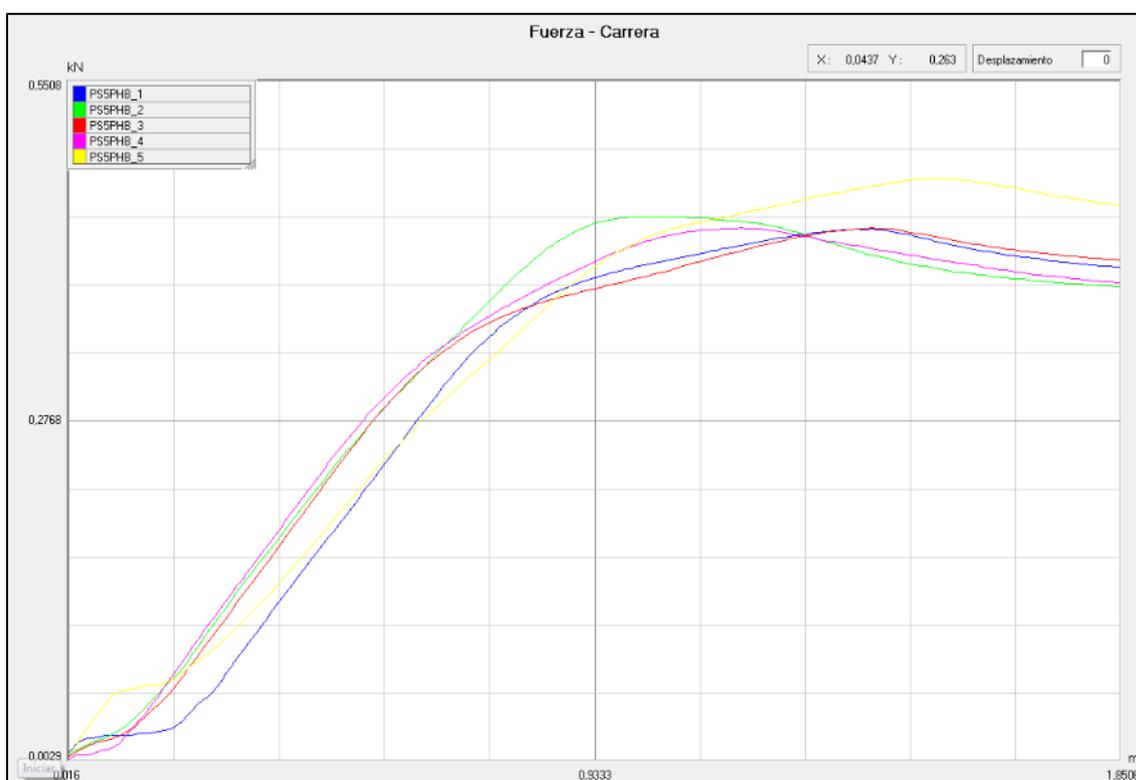


Figura 53. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras PS con un 5% de PHB.

Las mezclas de TPS con PS reciclado son las mezclas que presentan los módulos de Young más bajos, respecto a las mezclas de PS reciclado con PLA y PHB. Las

mezclas de TPS con porcentajes de 2,5, 5 7,5 y 10 % tiene una tendencia lineal descendente pero siempre con los módulos más bajos que el PS reciclado, tal y como se observa en la Figura 55 y en la Tabla 20. La mezcla PS reciclado con un 15% de TPS es la que menor módulo de Young tiene con 672,3 MPa.

Tabla 20. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes TPS

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PS	1129	58
PS/ TPS 2,5	875	112
PS/ TPS 5	994	125
PS/ TPS 7,5	879	112
PS/ TPS 10	896	26
PS/ TPS 15	672	107

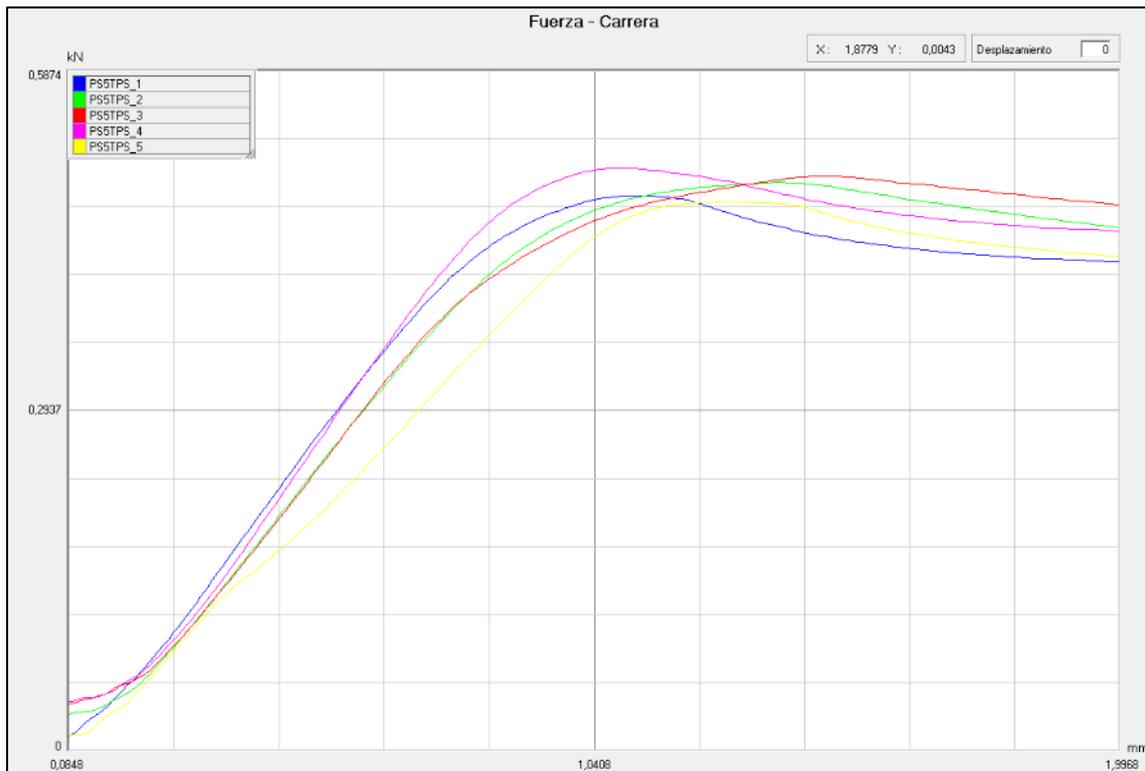


Figura 54. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras PS con un 5% de TPS

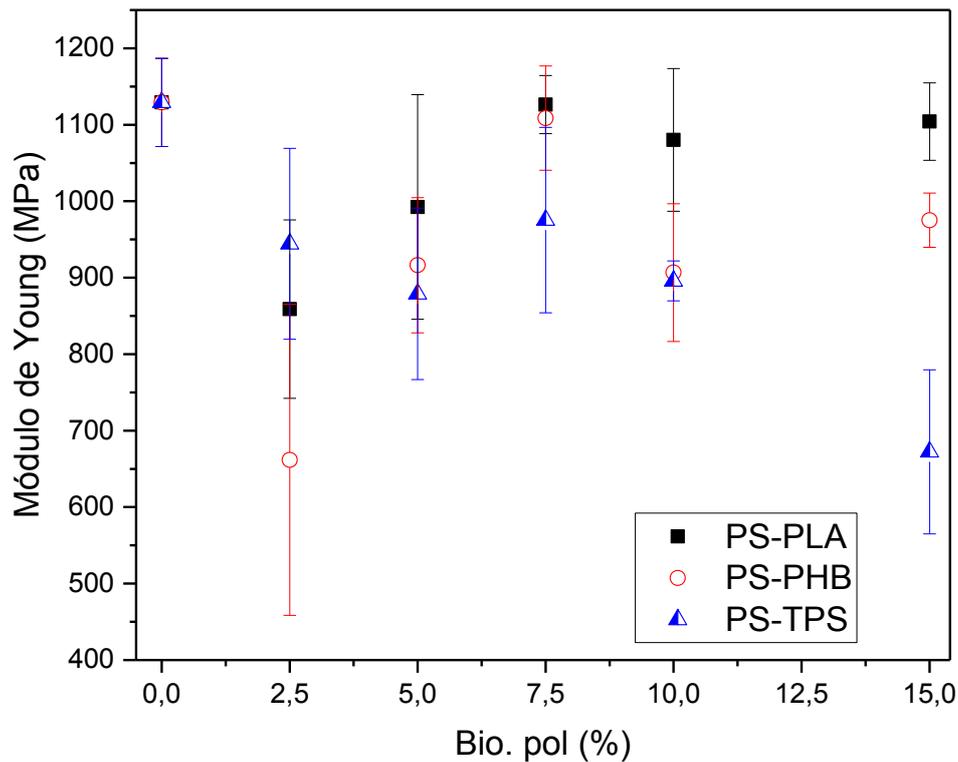


Figura 55. Comparativa del módulo de Young a tracción de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

Las propiedades mecánicas más representativas del comportamiento del material son la resistencia a tracción junto con el alargamiento, además del módulo de Young que se calcula de forma directa. Sin embargo, se puede calcular el módulo de tenacidad como el valor del área de debajo de la curva tensión-deformación unitaria. Esta propiedad da información de la energía necesaria que se necesita para deformar elástica y plásticamente el material hasta su rotura, por tanto la tensión de rotura y el alargamiento del material son los dos parámetros que influyen de forma directa sobre el valor del módulo de tenacidad, de forma que la variación de estos parámetros produce cambios significativos en el módulo de tenacidad.

En las Tabla 21, Tabla 22 y Tabla 23 se observan los datos obtenidos del cálculo de esta propiedad para las muestras de PS y polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS). Tal y como se comentó anteriormente, la presencia de polímeros biodegradable no afecta de forma muy acusada la resistencia del material, sin embargo el

alargamiento si se ve afectado, este hecho se ve reflejado en el módulo de tenacidad, ya que se observa una disminución conforme aumenta el porcentaje de material biodegradable. En la Tabla 21 se puede observar que el PS reciclado presenta un módulo de tenacidad de $8,8 \text{ MJ/m}^3$, este valor va disminuyendo hasta $2,6 \text{ MJ/m}^3$ que presenta la muestra con un 15% de PLA, debido principalmente a la pérdida de propiedades dúctiles. En el caso de los sistemas PS-PHB y PS-TPS el comportamiento es similar y esta propiedad disminuye hasta $2,2 \text{ MJ/m}^3$ y $1,1 \text{ MJ/m}^3$ para las muestras PS-15%PHB y PS-15%TPS respectivamente.

Tabla 21. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de PLA.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm^{-3}	Desv. est. (MJm^{-3})
PS	8,8	0,2
PS/ PLA 2,5	8,3	0,6
PS/ PLA 5	8,7	0,3
PS/ PLA 7,5	7,0	0,6
PS/ PLA 10	6,8	0,5
PS/ PLA 15	2,6	0,1

Tabla 22. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm⁻³	Desv. est. (MJm⁻³)
PS	8,8	0,2
PS/ PHB 2,5	6,9	0,1
PS/ PHB 5	5,5	0,3
PS/ PHB 7,5	6,4	0,2
PS/ PHB 10	5,7	0,1
PS/ PHB 15	2,2	0,2

Tabla 23. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de TPS.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm⁻³	Desv. est. (MJm⁻³)
PS	8,8	0,2
PS/ TPS 2,5	8,3	0,3
PS/ TPS 5	7,5	0,1
PS/ TPS 7,5	7,7	0,4
PS/ TPS 10	4,8	0,3
PS/ TPS 15	1,1	0,1

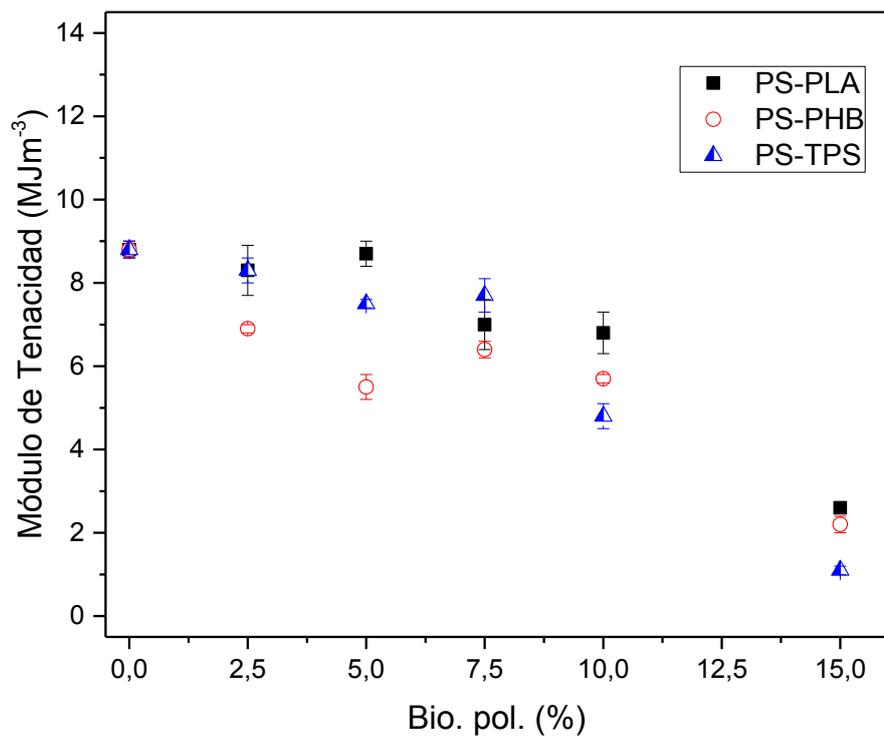


Figura 56. Comparativa del módulo de tenacidad de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

La dureza de las mezclas de PS reciclado con los materiales biodegradables se pueden observar en las Tabla 24, Tabla 25 y Tabla 26, se aprecia que contaminación de del PS con los materiales estudiados no afecta significativamente la dureza, ya que todos los valores de dureza están entre 77 y 81 shore D.

Tabla 24. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de PLA.

Material	Dureza	
PS con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PS	79,9	1,0
PS/ PLA 2,5	79,7	1,2
PS/ PLA 5	79,2	0,8
PS/ PLA 7,5	81,1	0,7
PS/ PLA 10	81,0	1,4
PS/ PLA 15	79,4	1,1

Tabla 25. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Dureza	
PS con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PS	79,9	1,0
PS/ PHB 2,5	80,8	0,9
PS/ PHB 5	80,1	1,6
PS/ PHB 7,5	81,3	0,4
PS/ PHB 10	79,3	1,5
PS/ PHB 15	78,9	1,6

Tabla 26. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de TPS.

Material	Dureza	
	Shore D	Desv. est.
PS	79,9	1,0
PS/ TPS 2,5	79,8	1,6
PS/ TPS 5	77,4	2,9
PS/ TPS 7,5	76,9	0,7
PS/ TPS 10	78,2	0,9
PS/ TPS 15	77,2	0,8

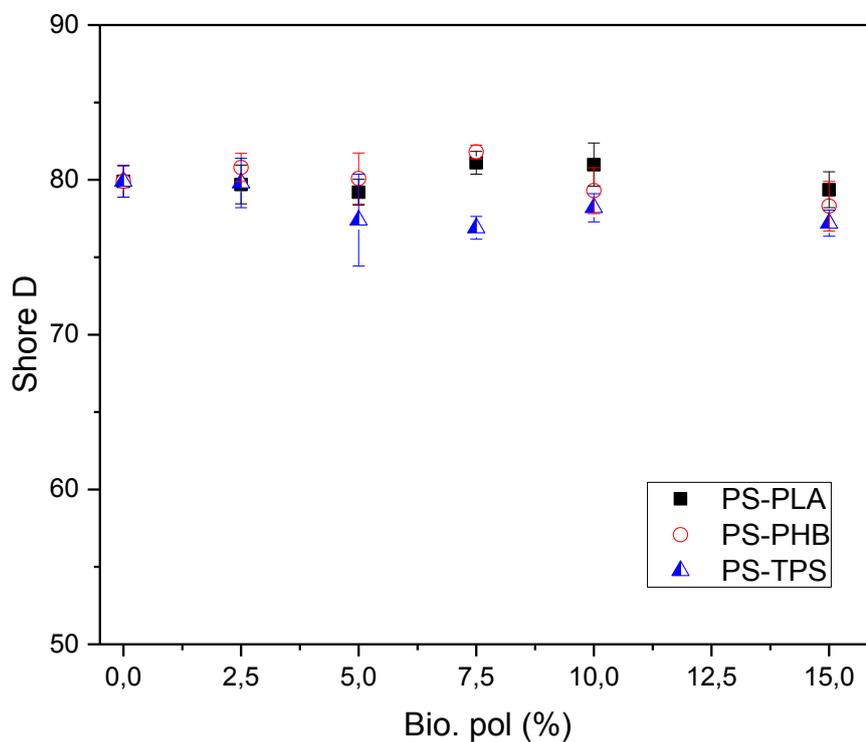


Figura 57. Comparativa de la dureza Shore D de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

1.2 Propiedades termomecánicas

Anteriormente se han comentado los cambios de las propiedades mecánicas de los compuestos PS reciclado con biodegradables, pero no son las únicas propiedades que se pueden ver afectadas en el reciclado del PS por la contaminación con materiales biodegradables. Las propiedades termomecánicas estudiadas, con el propósito de conocer su variación, son el índice de fluidez y la temperatura de reblandecimiento VICAT. Debido a que el índice de fluidez es una propiedad que se debe tener en cuenta a la hora de procesar el material [5, 7].

En las Tabla 27, Tabla 28 y Tabla 29 se observa los valores de índice de fluidez de las diferentes muestras realizadas con PS y polímeros biodegradables. De forma general se puede apreciar que la incorporación de los polímeros biodegradables aumente el índice de fluidez.

En la Tabla 27 se observa la variación del MFI del sistema PS-PLA, se puede apreciar que a bajos porcentajes de PLA el MFI no sufre una variación significativa, presentando valores alrededor de 6 g/10 min. Sin embargo, a mayores porcentajes de PLA el MFI aumenta hasta 11,7 g/10 min de la muestra PS-15% PLA.

Tabla 27. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de PLA.

Material	MFI	
	g/10min	Desv. est. (g/10min)
PS	6,0	0,4
PS/ PLA 2,5	5,7	0,2
PS/ PLA 5	6,2	0,3
PS/ PLA 7,5	7,8	0,9
PS/ PLA 10	9,4	0,9
PS/ PLA 15	11,7	1,7

En la Tabla 28 se puede apreciar la variación del MFI en el sistema PS-PHB, se observa que presenta un comportamiento similar al del sistema PS-PLA, pero la presencia de PHB provoca más fluidez que el PLA. Pequeños porcentajes de PHB, 2,5 %, no afectan al valor de MFI, ya que permanece constante a 6,0 g/10 min. Sin embargo, incrementos superiores a 5 % de PHB genera un aumento del MFI hasta alcanzar 20,3 g/10 min de la muestra PS-15% PHB.

Este resultado puede estar relacionado con la termodegradación sufrida por el PHB durante el conformado y/o la realización del ensayo del material, debido a que el punto de fusión del PHB está muy próximo con la temperatura de procesado.

Tabla 28. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de PHB.

Material		MFI	
PS con % Biodegradable	g/10min	Desv. est. (g/10min)	
PS	6,0	0,4	
PS/ PHB 2,5	6,0	0,2	
PS/ PHB 5	7,2	0,4	
PS/ PHB 7,5	9,0	0,7	
PS/ PHB 10	12,9	1,8	
PS/ PHB 15	20,3	0,9	

Los valores de MFI del sistema PS-TPS presenta una tendencia similar a los sistemas anteriores descritos, ya que con bajos porcentajes de TPS en las muestras, 2,5 y 5 %, el MFI no se ve muy afectado y aumenta hasta 6,2 y 6,9 g/10 min respectivamente. A valores superiores de TPS el MFI se incrementa hasta 14,8 g/10 min de la muestra PS-15%TPS.

Tabla 29. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de TPS.

Material	MFI	
	g/10min	Desv. est. (g/10min)
PS	6,0	0,4
PS/ TPS 2,5	6,2	0,3
PS/ TPS 5	9,9	0,4
PS/ TPS 7,5	9,3	0,3
PS/ TPS 10	11,1	0,3
PS/ TPS 15	14,8	0,6

En la Figura 58 se observa una comparación de los valores de MFI de los sistemas estudiados, PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS. Como se ha comentado anteriormente todos los sistemas presentan un comportamiento similar, ya que se parte del valor de MFI del PS reciclado que es de 6,0 g/10 min, y permanece constante para pequeños porcentajes de polímero biodegradable y con porcentajes superiores el MFI aumenta, siendo el PHB el que provoca el mayor incremento y el PLA el que menos afecta a esta propiedad. Esto puede ser debido a la inmiscibilidad del PS reciclado con los materiales biodegradables.

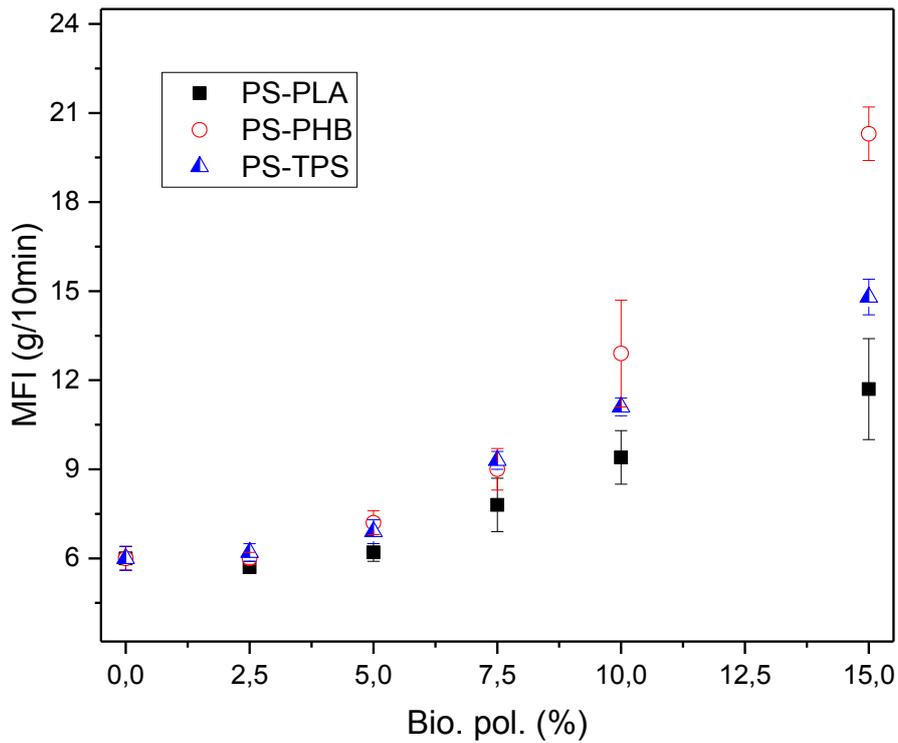


Figura 58. Comparativa del índice de fluidez de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

Las temperatura de reblandeciendo VICAT se determinó con un carga de 50 N a una velocidad de 50 °C por hora. Los resultados se muestran en la Tabla 30, Tabla 31 y Tabla 32 para los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS respectivamente.

La temperatura de reblandecimiento VICAT del PS es de 95°C, y la adición de PLA provoca una disminución de esta propiedad, más acusada conforme aumenta el contenido de PLA en el sistema, hasta 88,4°C para el compuesto con un 15% de PLA, tal y como se puede observar en la Tabla 30.

Tabla 30. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de PLA.

Material	VICAT
PS con % Biodegradable	°C
PS	95,0
PS/ PLA 2,5	93,8
PS/ PLA 5	92,4
PS/ PLA 7,5	91,6
PS/ PLA 10	90,2
PS/ PLA 15	88,4

En la Tabla 31 se puede observar la temperatura de reblandecimiento VICAT del sistema PS-PHB. Las mezclas PS reciclado con PHB son los compuestos que presentan temperaturas de reblandeciendo VICAT más bajas con respecto a los sistemas PS-PLA y PS-TPS. Además, esta disminución es progresiva conforme aumenta el contenido de PHB hasta alcanzar 80,8 °C de la muestra con un 15% de PHB.

Tabla 31. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de PHB.

Material	VICAT
PS con % Biodegradable	°C
PS	95,0
PS/ PHB 2,5	92,2
PS/ PHB 5	90,2
PS/ PHB 7,5	88,1
PS/ PHB 10	86,6
PS/ PHB 15	80,8

La temperatura de reblandecimiento VICAT del sistema PS-TPS también tiene una tendencia descendente, ya que a medida que aumenta el porcentaje de material biodegradable esta propiedad disminuye, desde 95,0 °C que presenta el PS reciclado hasta los 91,0 °C que presenta la muestra PS-15% TPS, tal y como se puede apreciar en la Tabla 32. En la Figura 59 se ve que el TPS es el material biodegradable que menor pérdida de Vicat presenta, frente al PLA y PHB.

Tabla 32. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de TPS.

Material	VICAT
PS con % Biodegradable	°C
PS	95,0
PS/ TPS 2,5	94,2
PS/ TPS 5	93,7
PS/ TPS 7,5	92,9
PS/ TPS 10	92,4
PS/ TPS 15	91,0

En la Figura 59 se puede observar que el aumento de la concentración de polímeros biodegradables provoca una disminución de la estabilidad térmica, más acusado con el PHB. Esto se atribuye a la naturaleza macroscópica respecto a la temperatura VICAT y otras propiedades como las propiedades mecánicas debido a la interfaz de los componentes.

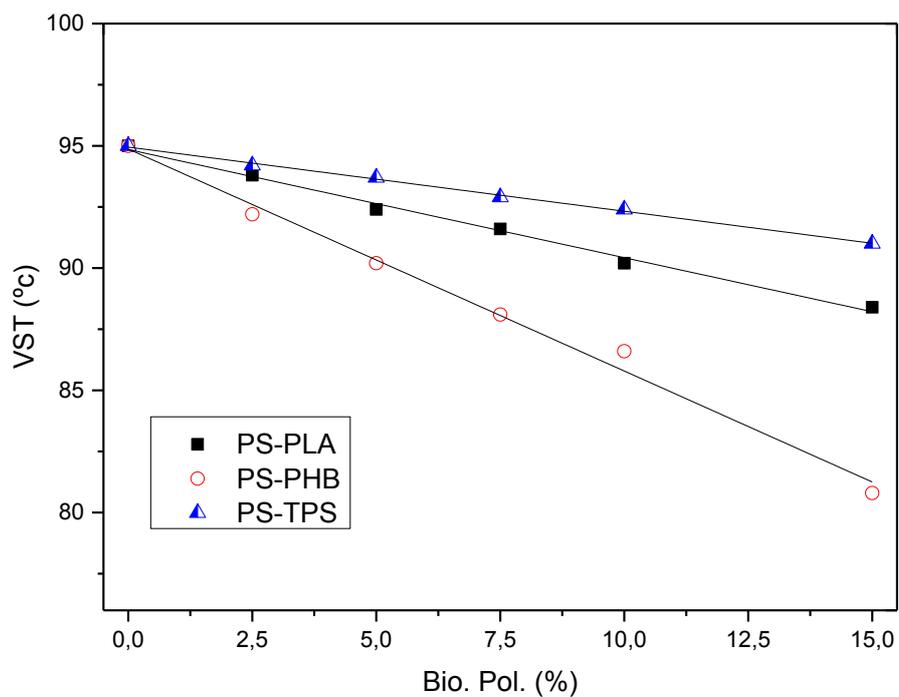


Figura 59. Comparativa de la temperatura de reblandecimiento VICAT de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.

1.3 Detección de los materiales biodegradables en los polímeros reciclados.

La espectrometría infrarroja se utiliza ampliamente en el estudio y caracterización de materiales poliméricos, ya que aporta gran cantidad de información sobre la estructura del material que puede ser utilizada para la identificación tanto cualitativa como cuantitativa de materiales poliméricos y sus mezclas. Además, es una de las técnicas que se usan frecuentemente en las líneas de reciclado para hacer selección y triaje de materiales poliméricos de forma correcta.

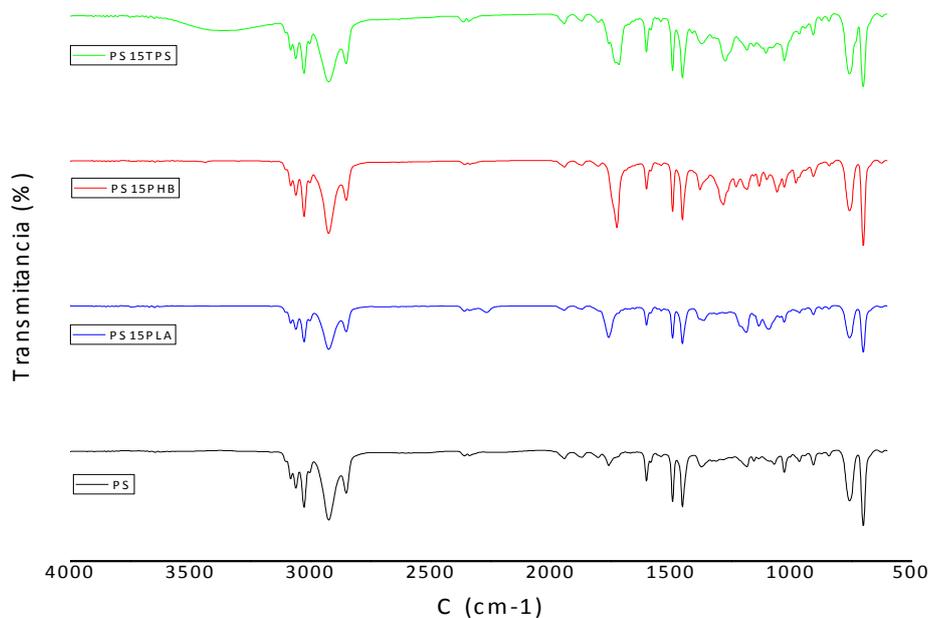


Figura 60. Espectros FTIR de las muestras PS y PS con un 15% de PLA, PHB y TPS.

El análisis infrarrojo se ha realizado en las muestras de PS y las mezclas que contenían un 15 % de polímeros biodegradables, como son PS-15% PLA, PS-15% PHB y PS-15% TPS. En la Figura 60 se pueden observar los espectros obtenidos, en ellos se aprecia que son muy similares y característicos del espectro del poliestireno. El único cambio más relevante que se observa es que en las muestras que contienen polímero biodegradable se genera un incremento de la banda que hay entre 1790 y 1700 cm^{-1} , que es la banda característica del enlace carbonilo (C=O)[8]. En la Figura 61 se puede observar una ampliación de esta zona del espectro infrarrojo, para

observar con mayor claridad esta modificación. La intensificación de esta región del espectro en las muestras que contienen un 15% de PLA y PHB es debido al grupo carbonilo presente en la estructura de estos polímeros[9, 10], sin embargo en la muestra que contiene un 15% de TPS es debida al enlace carbonilo presente en los plastificantes que se usan en la fabricación del TPS [11-13].

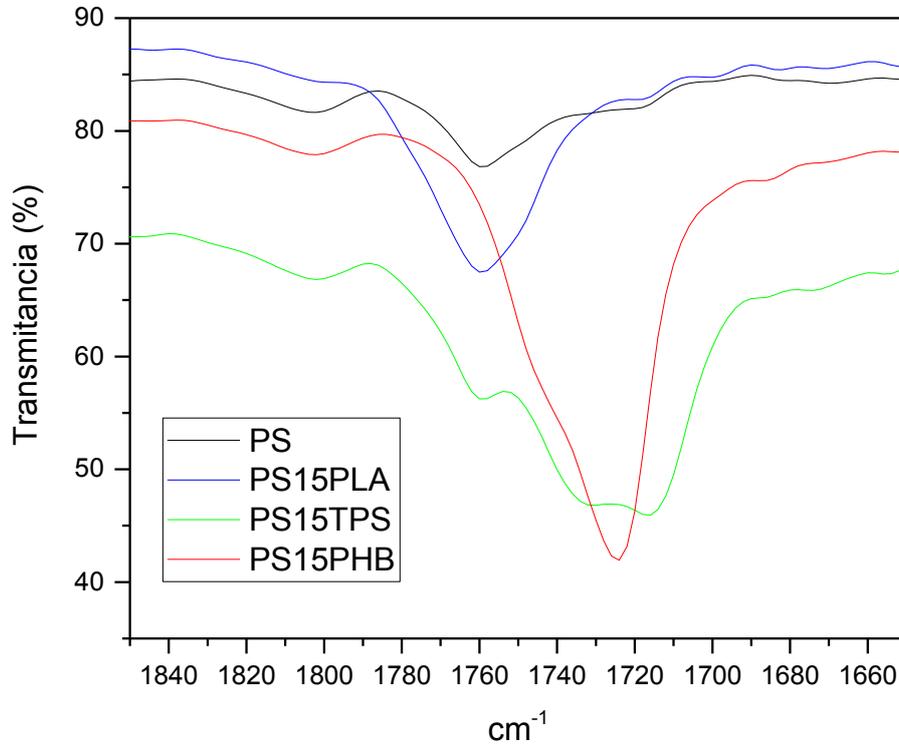


Figura 61. Ampliación de los espectros FTIR entre 1650 y 1850 cm^{-1} de las muestras PS y PS con un 15% de PLA, PHB y TPS.

1.4 Miscibilidad de los polímeros.

Cuando se realizan mezclas de polímeros se tiene que tener en cuenta la miscibilidad o inmiscibilidad que existe entre los distintos polímeros de la mezcla, ya que debido a su naturaleza química estos pueden ser más o menos miscibles entre sí. Por ejemplo, los polímeros semicristalinos muestran incompatibilidad en el mezclado con polímeros amorfos [14-16].

La inmiscibilidad o incompatibilidad puede generar una laminación en el material y una pérdida de propiedades mecánicas. Además de la naturaleza química de los polímeros, el porcentaje de cada polímero usado en la mezcla también influye en la compatibilidad.

Se puede estimar la miscibilidad de los polímeros mediante la afinidad relativa entre ellos usando los parámetros de solubilidad (δ)[15].

Existen diversos métodos válidos para calcular el parámetro de solubilidad de una mezcla de polímeros, sin embargo el método de Small es uno de los más fáciles de aplicar. Este método está basado en la contribución atómica de los grupos funcionales para realizar el cálculo de δ , consiste en dividir una molécula en sus grupos funcionales, suponiendo que cada grupo se comporta de un mismo modo, independientemente de la molécula a la que pertenecen.

El cálculo del parámetro de solubilidad de los distintos polímeros utilizados para la realización de las diferentes mezclas, PS con polímeros biodegradables, se ha realizado a partir de las constantes de atracción molar de los grupos funcionales, F , de la densidad del material, ρ , y de la masa molar de la unidad repetitiva, M_n , mediante la Ec 6.

$$\delta = \frac{\rho \sum_j F_j}{M_n}$$

Ec 6. Cálculo del parámetro de solubilidad.

Tabla 33. Constantes de atracción molar de varios grupos funcionales para el cálculo de δ siguiendo el método de Small.

Grupo	F* (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})	Grupo	F* (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
-CH ₃	214	-OH	83
-CH ₂ -	133	-O-	70
-CH<	28	-H (variable)	80-100
>C<	-93	>C=O	275
>C=O	275		

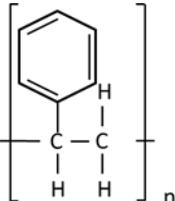
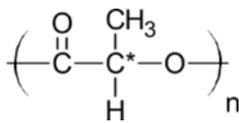
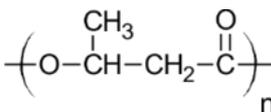
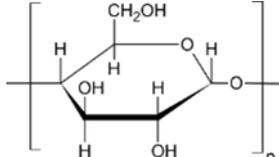
Mediante la Ec 6 y las constantes de atracción molar de los distintos grupos funcionales [17] Tabla 33 de los polímeros analizados, PS, PLA, PHB y TPS, se ha calculado el parámetro de solubilidad de los diferentes polímeros, tal y como se puede observar en la Tabla 34.

De este modo, conociendo los parámetros de solubilidad de los polímeros que intervienen en cada mezcla se puede evaluar si existe o no miscibilidad entre ellos. Para considerar que los componentes de la mezcla son compatibles los parámetros de solubilidad de los polímeros deben de ser del mismo orden.

En la Tabla 34 se observa que el δ del poliestireno es de 18,5 MPa^{1/2} y ninguno de los otros polímeros biodegradables tiene un δ similar. El único material biodegradable que presenta un δ cercano al PS es el PLA con un parámetro de solubilidad de 19,1-20,1 MPa^{1/2}. El polímero con menos afinidad es el TPS ya que presenta un δ de 8,4 MPa^{1/2}, por otro lado el PHB es el que presenta el mayor valor de solubilidad.

Según los datos obtenidos en la Tabla 34, los polímeros biodegradables no son miscibles con el poliestireno, por este motivo las mezclas de PS reciclado con polímeros biodegradables presentan una pérdida de propiedades respecto al PS reciclado. Además, el PLA es el material biodegradable que menos afecta al PS reciclado y, tal y como se observa es el polímero con el parámetro de solubilidad más cercano al PS.

Tabla 34. Parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.

Polímero	Estructura	$\delta(\text{cal}) (\text{MPa}^{1/2})$
PS		18,5
PLA		19,1 – 20,1
PHB		21,4
TPS		8,4

En la Figura 62 se puede observar imágenes SEM de las muestras PS-15% PLA, PS-15% PHB y PS-15% TPS. Estas muestras se han observado mediante SEM a diferentes aumentos para observar si existe o no miscibilidad entre los componentes de las mezclas. Tal y como se predijo mediante el método de Small, el PS no es miscible con los polímeros biodegradables, esta inmiscibilidad ya ha quedado reflejada en la pérdida de propiedades de los compuestos, pero, también se aprecia en las imágenes SEM por la formación de un sistema bifásico, donde uno de los polímeros actúa como fase matriz, en este caso el poliestireno reciclado, y otro actúa como fase dispersa, en este caso los polímeros biodegradables. Al no existir miscibilidad entre los diferentes biopolímeros no hay una buena adhesión entre los componentes y la formación de las fases claramente separadas se comportan como zonas de concentración de tensiones [18-20]. Que actúa de forma negativa en las propiedades mecánicas.

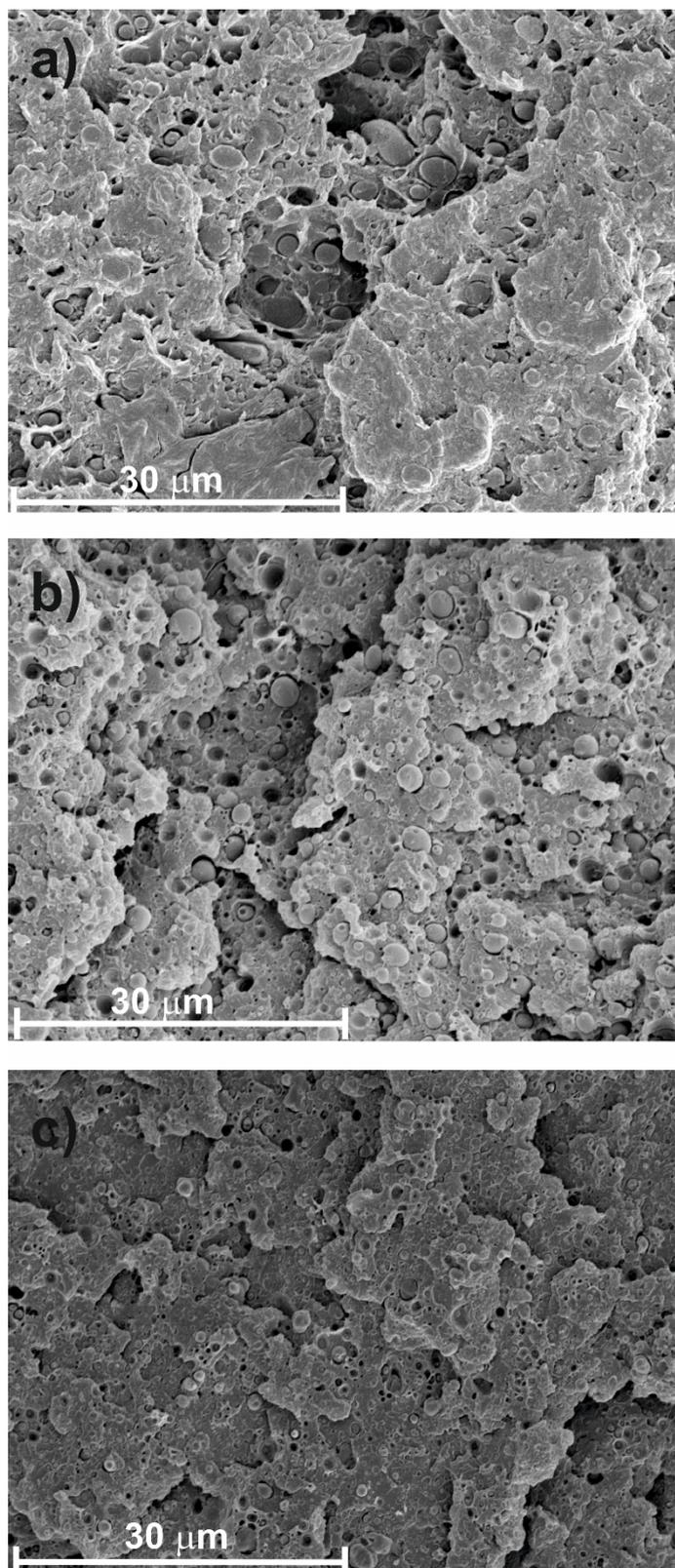


Figura 62. Imágenes SEM a 2000x de las muestras (a) PS-15% PLA, (b) PS-15% PHB y (c) PS-15% TPS.

1.5 Caracterización térmica

La caracterización térmica de las muestras PS reciclado y las mezclas de PS con un 15% de polímeros biodegradables se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos, como temperaturas de transición vítrea, temperatura de fusión y entalpía de fusión se pueden ver en la Tabla 35, además, los gráficos calorimétricos se pueden observar en la Figura 63.

En el gráfico calorimétrico del PS reciclado solo se observa un salto en la línea base correspondiente con la temperatura de transición vítrea del material, situada a 86,4 °C. Esto nos da información de que se trata de un material amorfo ya que carece de pico de fusión. Por otra lado, el gráfico calorimétrico de la muestra PS-15% TPS es muy similar al del DSC obtenido de la muestra PS, ya que solo se parecía una temperatura de transición vítrea, que corresponde con la del PS y que se sitúa en 89,2 °C. La temperatura de transición vítrea del TPS no se aprecia en el DSC porque está por debajo de la temperatura ambiente. La ausencia de pico de fusión es debida a la naturaleza amorfa del PS, como se ha comentado anteriormente, y a la poca cantidad de TPS de la muestra. Aunque el TPS sí es un polímero semicristalino presenta una baja cristalinidad, con una entalpía de fusión de 1,9 J/g Figura 38, y sumado a la poca cantidad de TPS presente en la muestra, 15 %, la fusión de los cristales es desapercibida por el equipo.

La muestra PS-15% PLA presenta un gráfico calorimétrico muy diferente, ya que se pueden apreciar diferentes transiciones térmicas, en concreto la t_g del PLA, que está situado a 63,5 °C, la t_g del PS a 86,4 °C y un pico de fusión a 165,9 °C con una entalpía de fusión de 4,7 J/g, el pico de fusión corresponde a la fusión del PLA.

En el gráfico calorimétrico de la muestra PS-15% PHB se observa una t_g a 87,1 °C que corresponde con la t_g del PS y un pico de fusión a 168,6 °C con una entalpía de fusión de 6,5 J/g que corresponde con el proceso de fusión del PHB. La t_g del PHB no se puede observar en el DSC porque esta está por debajo de la temperatura ambiente.

Tabla 35. Resultados DSC de las muestras de PS y PS con un 15% de material biodegradable.

Muestra	T_g (°C)	T_g bio (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (Jg ⁻¹)
PS	86,4	-	-	-
PS 15% PHB	87,1	-	168,6	6,5
PS 15% TPS	89,2	-	-	-
PS 15% PLA	86,4	63,5	165,9	4,7

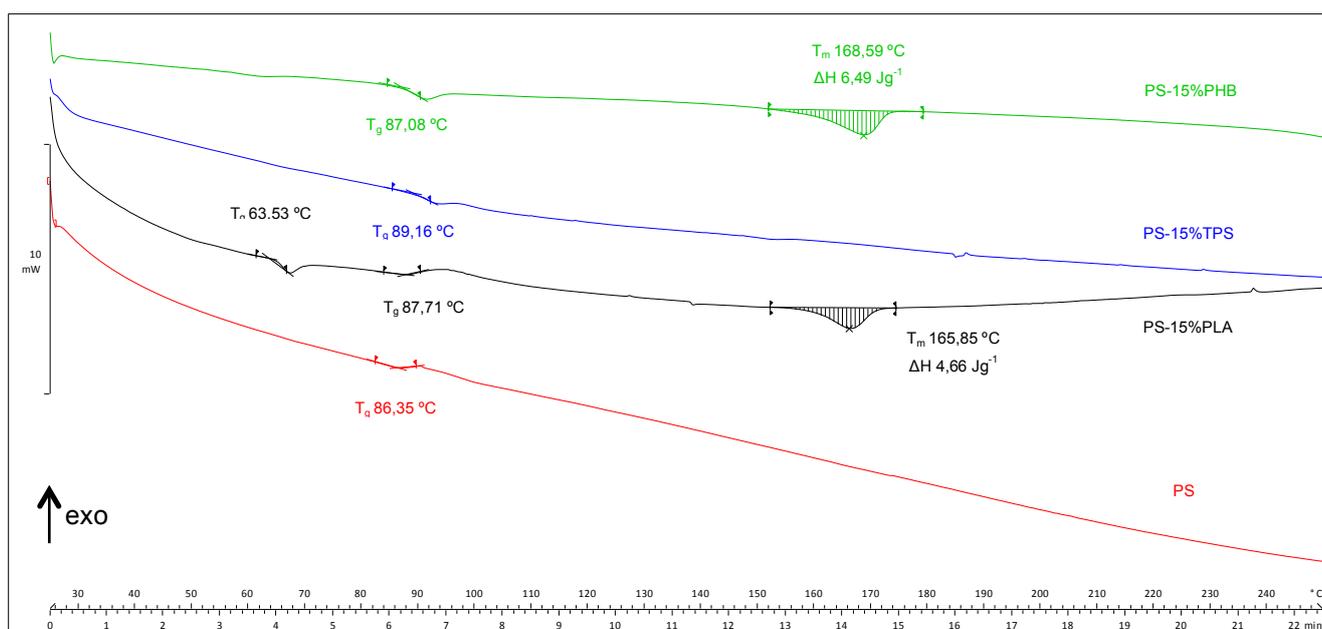


Figura 63. Comparación de los gráficos calorimétricos del PS y PS con un 15% en peso de PLA, PHB y TPS.

1.6 Desintegración bajo las condiciones de compostaje.

Se determinó el grado de desintegración bajo condiciones de compostaje a las diferentes mezclas de PS con un 15% en peso de polímero biodegradable según la norma UNE-EN ISO 20200. Las muestras se extrajeron a los 8, 21 y 30 días y fueron evaluadas. Como se observan en la Figura 64, todas las muestras presentan cambios físicos en su superficie después de la exposición a la degradación, siendo las muestras enterradas durante 30 días las que presentan mayor degradación. Los cambios se observan a simple vista como un cambio de coloración y la aparición de pequeños huecos en la superficie. Además, mediante SEM se pudo apreciar que efectivamente la superficie presentaba cambios físicos. Esta degradación parcial de las probetas es debida a la desintegración que se produce en los polímeros biodegradables.

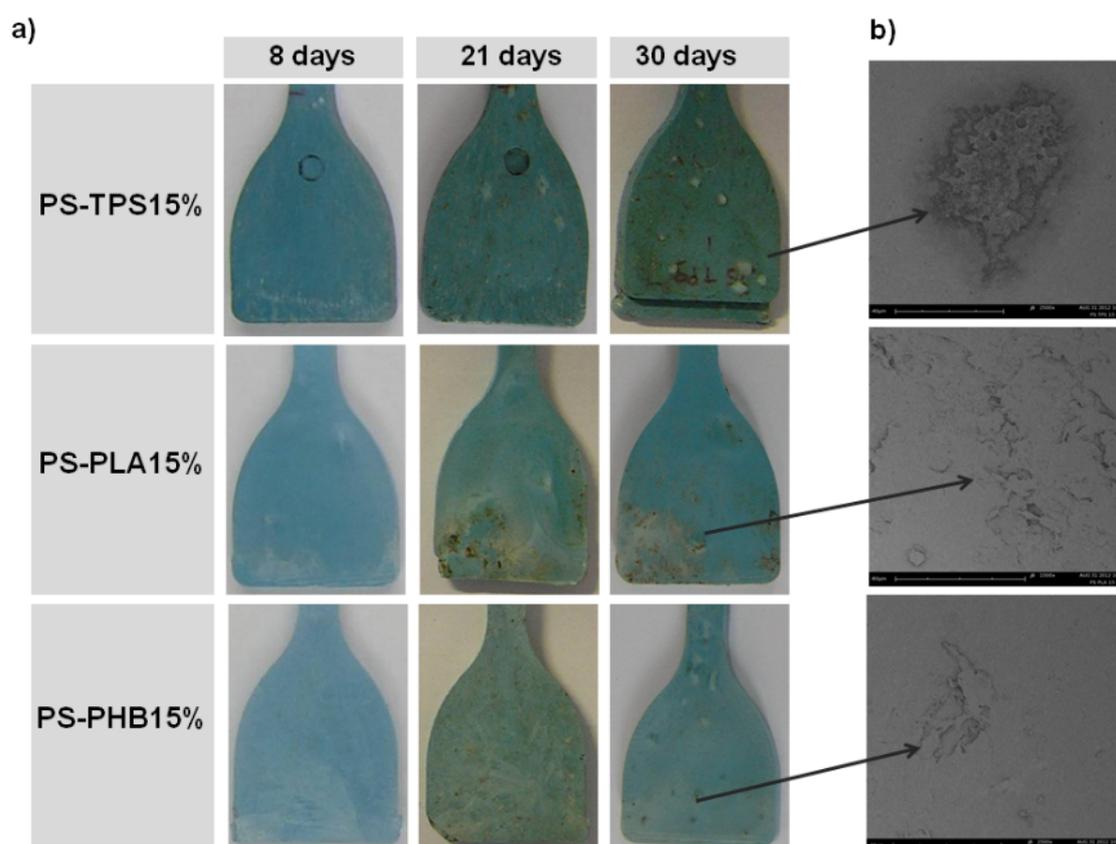


Figura 64. Desintegración de las mezclas PS-15% TPS, PS-15% PLA y PS-15% PHB en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200.

En la Figura 65 se observa el TGA de las muestras PS-15% PLA, PS-15% PHB y PS-15% TPS, antes y después de someterlas a condiciones de compostaje durante 8, 21 y 30 días para evaluar la degradación.

En la Figura 65 c y d, correspondientes con los TGAs de las muestras con PLA y PHB, se observa dos etapas en la descomposición, la primera corresponde a la degradación térmica de los polímeros biodegradables y el segundo salto pertenece a la degradación del PS reciclado. En cambio, en el TGA de la muestra con TPS, Figura 65.a, solo se aprecia la degradación térmica en un solo salto, debido a que la degradación del PS y del TPS se solapan.

En la Figura 65 b se puede observar la temperatura a la que se produce la máxima degradación térmica de las muestras PS-15% TPS, se aprecia que el proceso de desintegración bajo condiciones de compostaje provoca un desplazamiento de la temperatura de máxima degradación a temperaturas más altas. Esto puede ser debido a que la degradación parcial del TPS genera una mayor estabilización térmica del material, ya que el poliestireno reciclado está menos contaminado.

Además, los resultados del TGA muestran que la temperatura inicial de degradación se desplaza hacia temperaturas más bajas, como se ve en la Figura 65, a medida que aumenta el tiempo de desintegración bajo compostaje, esto ocurre en todas las formulaciones estudiadas.

En la curva TGA de las muestras PS-15% PLA, Figura 65.b, se observa que la primera fase de la degradación del PLA ocurre entre 300 y 350 °C y pierde entre un 10 y un 15% de masa. En el segundo salto, que inicia entre 370 y 450 °C, corresponde con la degradación del PS. Los TGAs de las muestras PS-15% PHB presentan un comportamiento similar, la primera etapa de la degradación, que corresponde con la degradación del PHB[21], empieza entre 270 y 300 °C y pierde alrededor del 10% del peso de la muestra. La segunda etapa de degradación, correspondiente con la degradación térmica del PS, empieza entre 370 y 450 °C.

Estos resultados han mostrado que el contenido de material biodegradable disminuyó después de su exposición al compost. Además, hay que tener en cuenta que el PLA puro y el TPS se desintegran bajo condiciones de compostaje en 25-30 días [3, 6]. Mientras que el PHB necesita más tiempo para ser desintegrado en compost (~ 45 días) [3, 22]. Sin embargo, hemos comprobado que una elevada cantidad de material biodegradable permanece en las diferentes mezclas después de 30 días en compost, por lo tanto la presencia de PS retrasa la desintegración de materiales biodegradables. Se sabe que la desintegración de los polímeros biodegradables en condiciones de

compostaje comienza por una reacción de hidrólisis, pero, las interacciones moleculares entre los materiales biodegradables y la PS podrían evitar que los materiales biodegradables entren en contacto tan fácilmente con el agua, y por lo tanto, la acción de los microorganismos se retrasa.

Tabla 36. Temperaturas de pérdida de masa del PS reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30 días

Muestra	T_{5%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{90%} (°C)
PS 15%PLA	316,4	401,5	479,5
PS 15% PLA-30 días	302,1	407,6	435,4
PS 15% PHB	275,1	411,5	474,9
PS 15% PHB-30días	262,0	419,2	452,4
PS 15% TPS	352,1	409,4	600
PS 15% TPS-30días	333,3	416,7	456,0

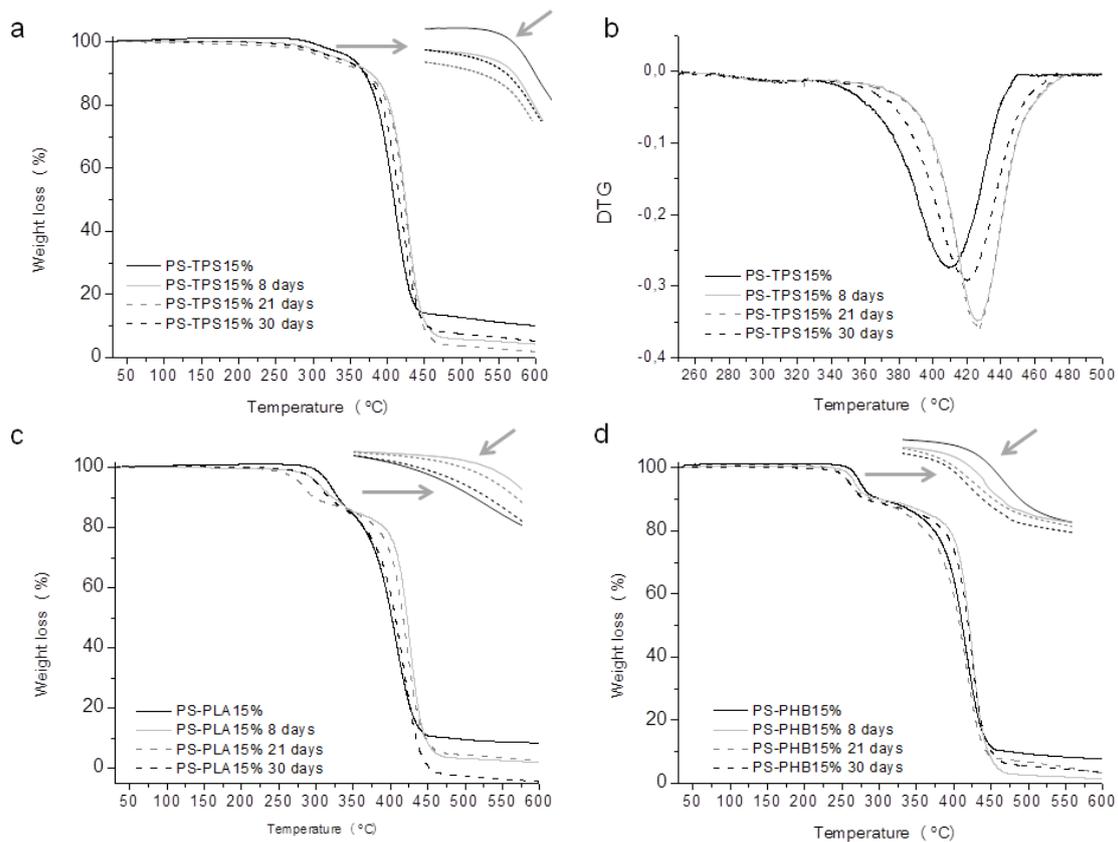


Figura 65. Análisis TGA de las mezclas después de 8, 21, 30 días bajo condiciones de compost, a) curvas de PS-TPS b) curvas DTG de PS-TPS c) curvas TGA PS-PLA d) curvas PS-PHB.

1.7 Conclusiones parciales del PS reciclado con los materiales biodegradables.

Se han evaluado las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos realizados con PS reciclado con bajos porcentajes de diferentes polímeros biodegradables (PLA, PHB, TPS). La presencia de bajos porcentajes de polímeros biodegradables con el PS reciclado causa pérdidas significativas de las propiedades mecánicas. Además de la disminución del índice de fluidez y la temperatura de reblandeciendo VICAT, siendo el PHB el polímero biodegradable que provoca mayores pérdidas de la temperatura de reblandecimiento VICAT.

La pérdida de las propiedades mecánicas es una indicación de la baja o nula miscibilidad que existe entre los dos polímeros, siendo visible la formación de un sistema bifásico mediante imágenes SEM.

Además, la incorporación de plásticos biodegradables puede causar la degradación parcial del material si se dan las condiciones adecuadas.

La detección de los polímeros biodegradables en mezclas con PS es relativamente simple cuando se utilizan equipos FTIR porque los polímeros biodegradables presentan una banda característica del grupo carbonilo entre 1790 y 1750 cm^{-1} que no presenta el PS.

La mezcla de PS reciclado con un 2,5% de material biodegradable se podría considerar admisible, ya que la pérdida de propiedades no es significativa. Incluso la mezcla de PS reciclado con un 5% de PLA también es admisible ya que las propiedades se ven poco afectadas.

Referencias

1. Armentano, I., et al., *Processing and characterization of plasticized PLA/PHB blends for biodegradable multiphase systems*. *Express Polymer Letters*, 2015. 9(7): p. 583-596.
2. Arrieta, M.P., et al., *Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications*. *European Polymer Journal*, 2014. 50: p. 255-270.
3. Rutkowska, M., et al., *Environmental Degradation of Blends of Atactic Poly (R,S)-3-hydroxybutyrate with Natural PHBV in Baltic Sea Water and Compost with Activated Sludge*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008. 16(3): p. 183-191.
4. Du, Y.L., et al., *Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions*. *Polymer Testing*, 2008. 27(8): p. 924-930.
5. Fekete, E., E. Foldes, and M. Pukanszky, *Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends*. *European Polymer Journal*, 2005. 41(4): p. 727-736.
6. Fortunati, E., et al., *New multifunctional poly(lactide acid) composites: Mechanical, antibacterial, and degradation properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 124(1): p. 87-98.
7. Parres, F., et al., *Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents*. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(9): p. 3203-3209.
8. Sriromreun, P., et al., *Miscibility and Hydrolytic Degradability of Poly(lactic acid)/Poly (ethylene terephthalate-co-lactic acid) Blends*. *Chiang Mai Journal of Science*, 2014. 41(3): p. 691-703.
9. Gong, Q.X., L.Q. Wang, and K.H. Tu, *In situ polymerization of starch with lactic acid in aqueous solution and the microstructure characterization*. *Carbohydrate Polymers*, 2006. 64(4): p. 501-509.
10. Furukawa, T., et al., *Structure, dispersibility, and crystallinity of poly(hydroxybutyrate)/poly(L-lactic acid) blends studied by FT-IR microspectroscopy and differential scanning calorimetry*. *Macromolecules*, 2005. 38(15): p. 6445-6454.
11. Dai, H.G., et al., *Preparation and Properties of Thermoplastic Pea Starch Using N,N-bis(2-hydroxyethyl)formamide as the Plasticizer*. *Polymer Engineering and Science*, 2010. 50(5): p. 970-977.

12. Ma, X.F., J.G. Yu, and N. Wang, Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 2007. 67(1): p. 32-39.
13. Ekabutr, P., W. Lerdwijitjarud, and A. Sittattrakul, Glycerol and esterified products of palmitic acid as a mixed plasticizer for thermoplastic tapioca starch. *Polymer Engineering and Science*, 2013. 53(1): p. 134-145.
14. Navarro, R., et al., The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. 195(1-3): p. 110-116.
15. Odelius, K., et al., Polyesters with small structural variations improve the mechanical properties of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 127(1): p. 27-33.
16. Ferrandiz, S., et al., Prediction of properties value in thermoplastic mixtures applying box equivalent model incompatibility in recycled polymer blends. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2013. 15(7-8): p. 662-666.
17. Miller-Chou, B.A. and J.L. Koenig, A review of polymer dissolution. *Progress in Polymer Science*, 2003. 28(8): p. 1223-1270.
18. Sundararaj, U. and P. Ghodgaonkar, Effect of compatibilization in immiscible polymer blends. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1996. 212: p. 277-PMSE.
19. Shariatpanahi, H., H. Nazokdast, and M. Hemmati, Dispersed phase particle size in polymer blends: Interfacial and rheological effects. *Journal of Elastomers and Plastics*, 2003. 35(2): p. 115-131.
20. Rafael Balart Gimeno , J.L.M., David García, *Characterització de polímers*. 2005, *Universitat Politècnica de València*.
21. Arrieta, M.P., et al., PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*, 2014. 107: p. 139-149.
22. Garcia-Garcia, D., et al., Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(8-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. *European Polymer Journal*, 2017. 86: p. 41-57.

2. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL POLIPROPILENO RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES

2. Influencia de los polímeros biodegradables en polipropileno reciclado

En este capítulo se ha estudiado la influencia que ejerce la presencia de los materiales biodegradables PLA, PHB y TPS en el proceso de reciclaje del polipropileno, mediante la realización de compuestos con una matriz de PP reciclado a los que se ha incorporado pequeñas cantidades (simulando contaminación del PP) de estos materiales plásticos biodegradables. Posteriormente, se ha estudiado la miscibilidad de las diferentes mezclas mediante técnicas de caracterización mecánica y térmica.

Concretamente, se han realizado mezclas de PP reciclado con diferentes contenidos de PLA, PHB y TPS (2,5; 5; 7,5; 10 y 15% en peso) mediante el proceso de extrusión. A continuación, se han inyectado las diferentes mezclas para obtener las probetas normalizadas con las que realizar los distintos ensayos y análisis de caracterización. Específicamente, se han realizado ensayos de tracción para observar la influencia que ejercen dichos polímeros biodegradables sobre las propiedades mecánicas del PP reciclado. Además, se han realizado ensayos térmicos, el índice de fluidez y la temperatura de reblandecimiento VICAT de los materiales. En paralelo, se ha llevado a cabo el estudio de desintegración en condiciones de compostaje de las mezclas realizadas en un reactor de compost mediante un proceso termofílico, así como los ensayos posteriores de análisis térmico para evaluar la degradación de las muestras en las diferentes extracciones de muestras como establece la norma ISO 20200:2015.

2.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se han determinado según la norma UNE-527 con una célula de carga de 5 kN a una velocidad de 10 mm/min. Concretamente, se han estudiado los parámetros de resistencia a tracción, módulo de Young y alargamiento a la rotura. Estos parámetros pueden variar de forma positiva o negativa dependiendo de la compatibilidad o miscibilidad de las mezclas que se realicen [1]. Las Figura 66, Figura 67 y Figura 68 muestran las variaciones de la resistencia máxima y alargamiento a la rotura en función del porcentaje de PLA, PHB y TPS contenido.

Como se observa en la Tabla 37, la resistencia a tracción del PP reciclado es de 19,1 MPa con un alargamiento a la rotura de 4,87%. Las mezclas de PP reciclado que contienen entre un 2,5 y un 5% de PLA muestran ligeros aumentos (insignificantes), siendo sus resistencias de 19,2 y 19,6 MPa, respectivamente. No se aprecian cambios relevantes en los alargamientos a la rotura para estas mezclas, aunque tiende a disminuir éste a medida que se aumenta el contenido de PLA. Para contenidos superiores a un 7,5% en peso de PLA, existe una disminución de la resistencia a tracción, como se observa en la Tabla 37.

En general, el alargamiento a la rotura para las mezclas de PP reciclado con contenidos comprendidos entre 2,5 y 15% de PLA disminuye según se aumenta el contenido de PLA, aunque algunos valores se desvían ligeramente. Concretamente, en la mezcla con un contenido del 10% en peso de PLA, el alargamiento a la rotura aumenta a 5,37%. Y para un contenido del 15% de PLA presenta un alargamiento a la rotura de un 3,29%.

Como conclusión parcial, se puede decir que el PLA que actúa como contaminación del PP reciclado, no mejora la resistencia del material significativamente y su alargamiento se reduce ligeramente. Esto ocurre cuando no existe miscibilidad (o la miscibilidad es muy pobre) entre polímeros.

Tabla 37. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PP reciclado y diferentes porcentajes de PLA.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PP	19,1	0,8	4,87	0,61
PP/ PLA 2,5	19,2	1,0	5,06	3,71
PP/ PLA 5	19,6	0,9	4,11	1,84
PP/ PLA7,5	18,7	0,6	4,42	1,07
PP/ PLA 10	17,8	0,7	5,37	2,48
PP/ PLA 15	17,5	0,5	3,29	1,26

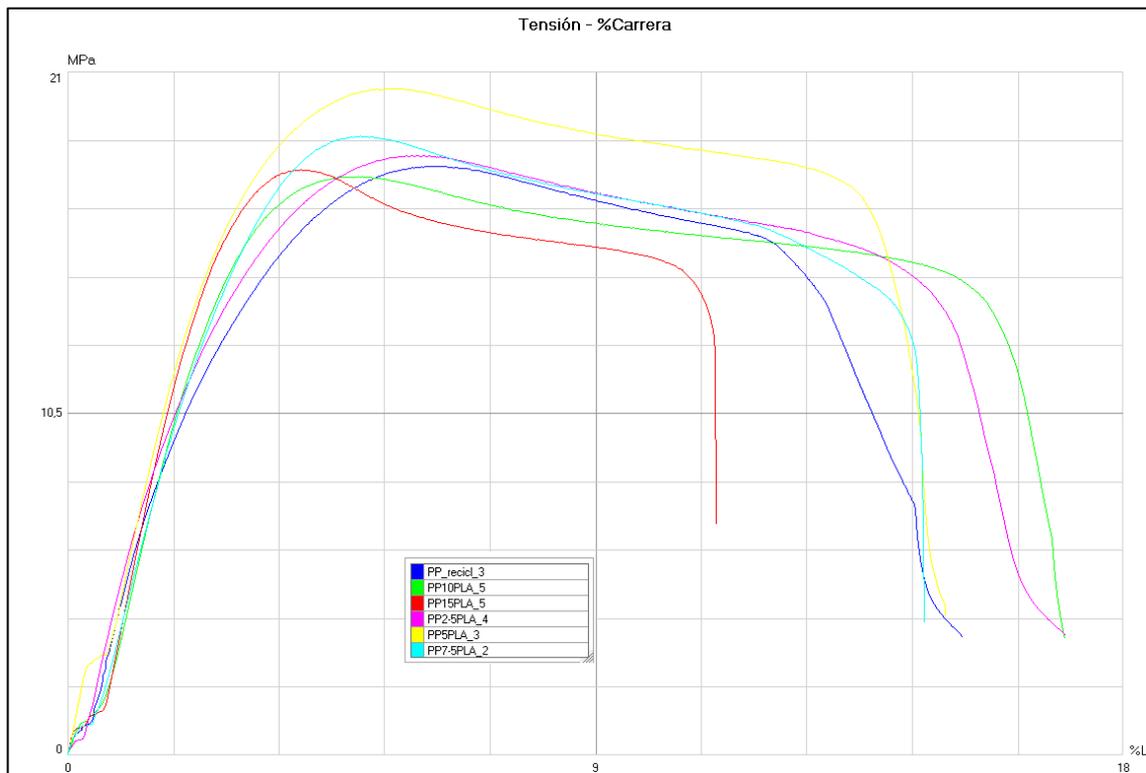


Figura 66. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de PLA.

Las mezclas de PP reciclado con PHB muestran una pérdida de la resistencia máxima a tracción según aumenta el contenido de dicho material biodegradable, como se observa en la Tabla 38. Dicha pérdida de resistencia es proporcional al contenido de PHB biodegradable. La mezcla de PP reciclado con un 15% de PHB presenta una resistencia a tracción de 15,9 MPa, siendo de aproximadamente un 17% inferior que la obtenida para el PP reciclado.

Tabla 38. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PP reciclado y diferentes porcentajes de PHB.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PP	19,1	0,8	4,87	0,61
PP/ PHB 2,5	18,1	0,7	4,99	1,87
PP/ PHB 5	18,1	1,1	3,09	1,39
PP/ PHB7,5	17,8	0,5	3,08	0,96
PP/ PHB 10	16,9	0,4	4,55	2,15
PP/ PHB 15	15,9	0,7	3,54	1,78

Los valores del alargamiento a la rotura de las mezclas de PP reciclado con diferentes contenidos de PHB (Tabla 38 y Figura 67), también disminuyen según aumenta el contenido de PHB en la formulación de sus mezclas [2]. Al igual que para las mezclas PP reciclado/PLA, la inmiscibilidad o incompatibilidad entre el PP y el PHB hacen que no exista buena sinergia de propiedades entre ambos y por tanto los dominios de PHB en el seno o matriz de PP, solamente representan discontinuidades y la principal causa de la merma de propiedades.

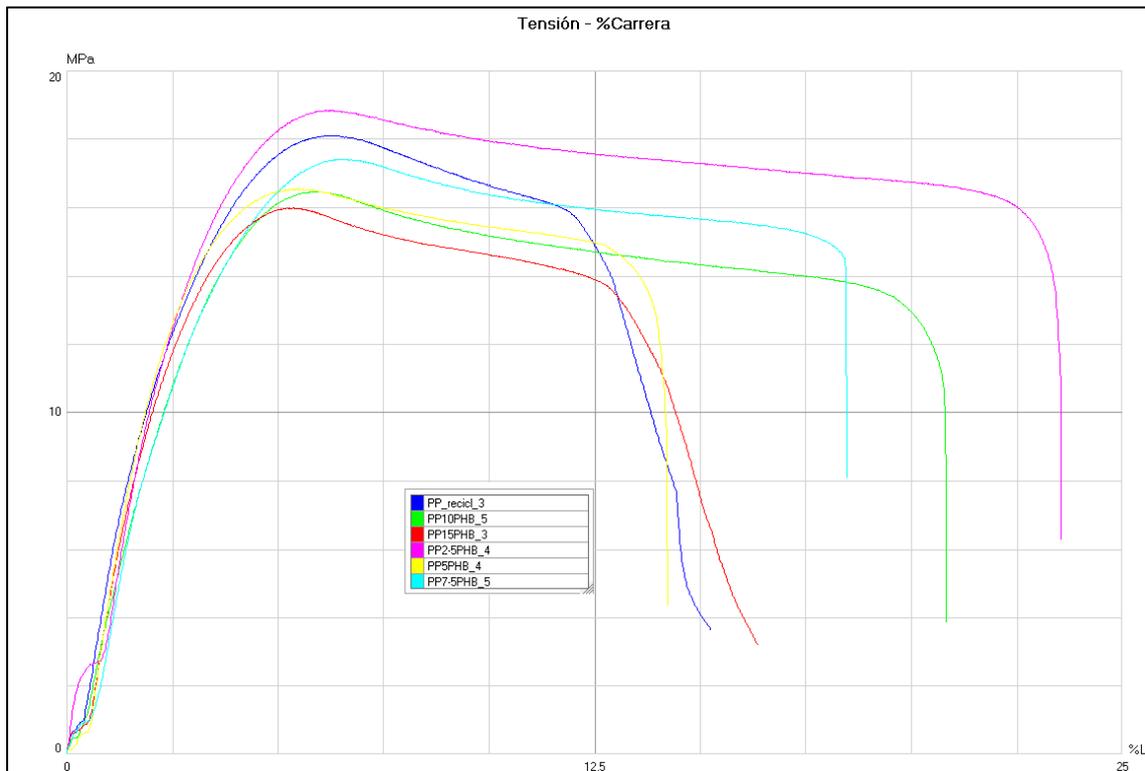


Figura 67. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de PHB.

Finalmente, las mezclas de PP reciclado con TPS muestran una resistencia a tracción para contenidos de un 2,5 y 5% de TPS, de 18,96MPa y 18,87 MPa, siendo pérdidas insignificantes. Sin embargo, a mayor porcentaje de TPS en las mezclas, la resistencia a tracción disminuye como se observa en la Figura 68. Concretamente, las mezclas con un 7,5% de TPS tienen un valor de la resistencia a tracción de 17,39 MPa, llegando a disminuir hasta 14,79 MPa para la mezcla con un 15% de TPS [3]. Las mezclas de PP reciclado con TPS son las mezclas binarias con resistencia a tracción más baja, comparándolas con las mezclas que contienen PLA o PHB.

El alargamiento a la rotura disminuye para porcentajes bajos (2,5 y 5%) de TPS y vuelve a aumentar para contenidos mayores, siendo de 5,68% para la mezcla con un 15% de TPS.

Tabla 39. Resistencia a tracción y alargamiento a la rotura de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de TPS.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est (%)
PP	19,1	0,8	4,87	0,61
PP/ TPS 2,5	18,9	0,6	3,87	0,61
PP/ TPS 5	18,9	0,7	2,26	0,33
PP/ TPS7,5	17,4	0,8	2,53	1,27
PP/ TPS 10	16,5	0,8	3,17	0,95
PP/ TPS 15	14,7	13	5,68	1,50

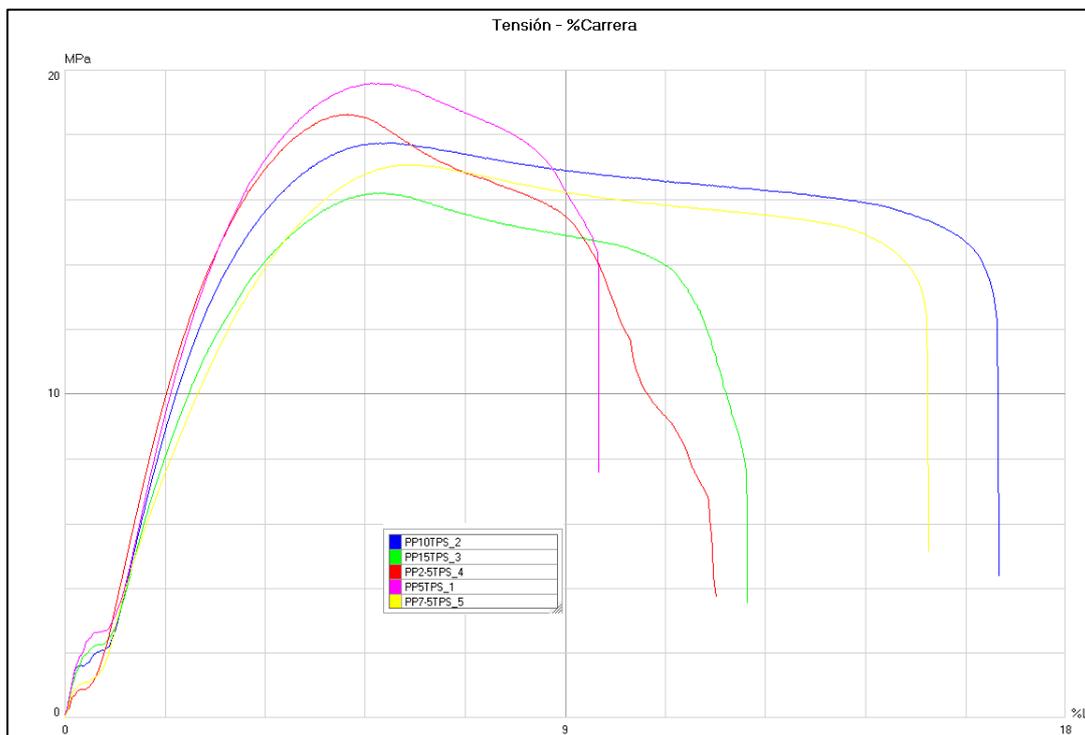


Figura 68. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de TPS.

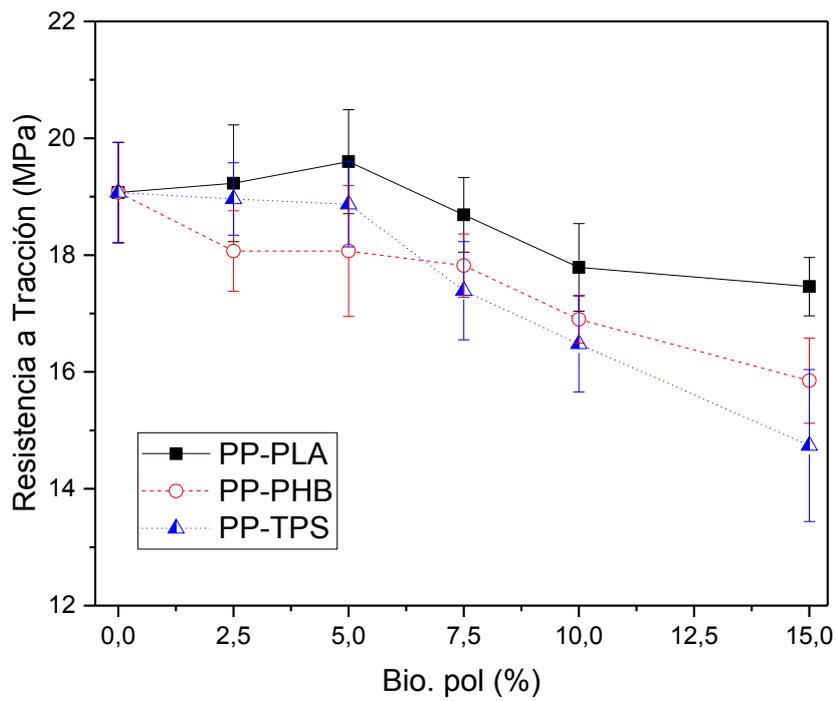


Figura 69. Resistencia a tracción del PP con diferentes porcentajes de PLA, PHB y TPS.

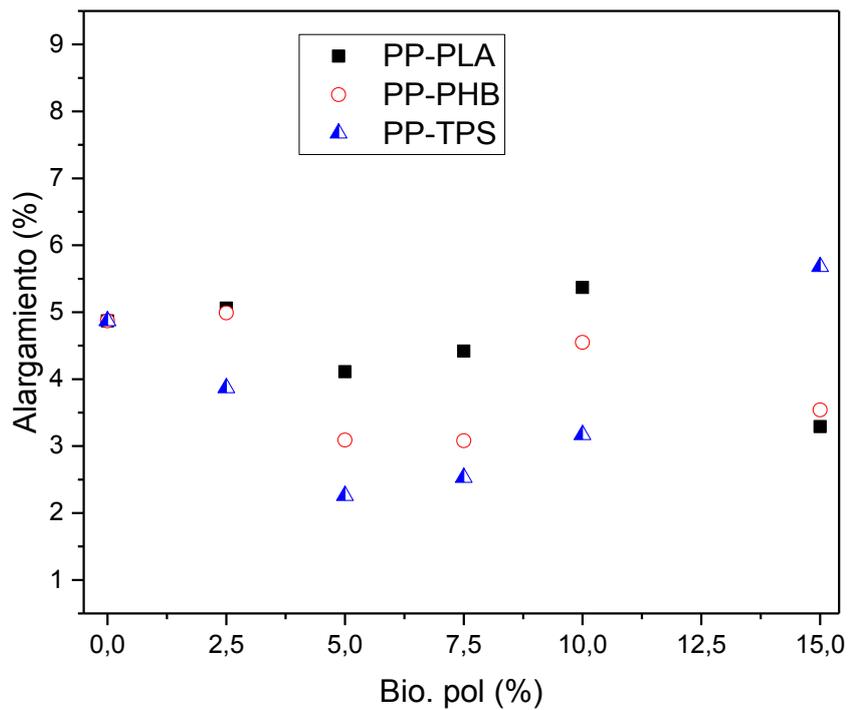


Figura 70. Alargamiento a rotura del PP con diferentes porcentajes de PLA, PHB y TPS.

Por tanto, analizando los resultados obtenidos se observa que no existe un efecto significativo del PLA sobre la resistencia del PP (Figura 69). Sin embargo, el PHB y el TPS sí producen una reducción considerablemente de la resistencia, ya que la inmiscibilidad de estos dos polímeros con el PP es mayor que la del PLA con el PP y en consecuencia, las discontinuidades son mayores. Por regla general, el alargamiento en mezclas inmiscibles supone una pérdida del alargamiento del PP (Figura 70).

Al igual que en el capítulo anterior, se ha medido el módulo de Young de las distintas mezclas de PP reciclado con contenidos de PLA, PHB y TPS con la intención de evaluar el efecto que ejercen los distintos polímeros biodegradables sobre la rigidez del PP reciclado.

En primer lugar, el módulo de elasticidad para las mezclas de PP reciclado con PLA presenta un incremento debido a que el módulo del PLA es mayor que el del PP [4]. Como se observa tanto en la Tabla 40 como en la Figura 71, el módulo de Young del PP reciclado es de 447,6 MPa. A medida que aumenta el porcentaje de PLA, aumenta el módulo de elasticidad, siendo para la mezcla con un 15% de 661,51 MPa. Por tanto, el módulo de Young de la mezcla de PP reciclado con un 15% de PLA, incrementa aproximadamente un 36,5 %. Esto nos indica que existe cierta interacción entre los dominios de PLA y la matriz de PP, lo que demuestra miscibilidad parcial entre ambos, aunque ésta sea pobre.

Tabla 40. Módulo de Young de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de PLA.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PP	447,8	65,6
PP/ PLA 2,5	507,5	63,6
PP/ PLA 5	520,5	37,1
PP/ PLA 7,5	572,7	50,4
PP/ PLA 10	536,2	41,4
PP/ PLA 15	611,5	33,5

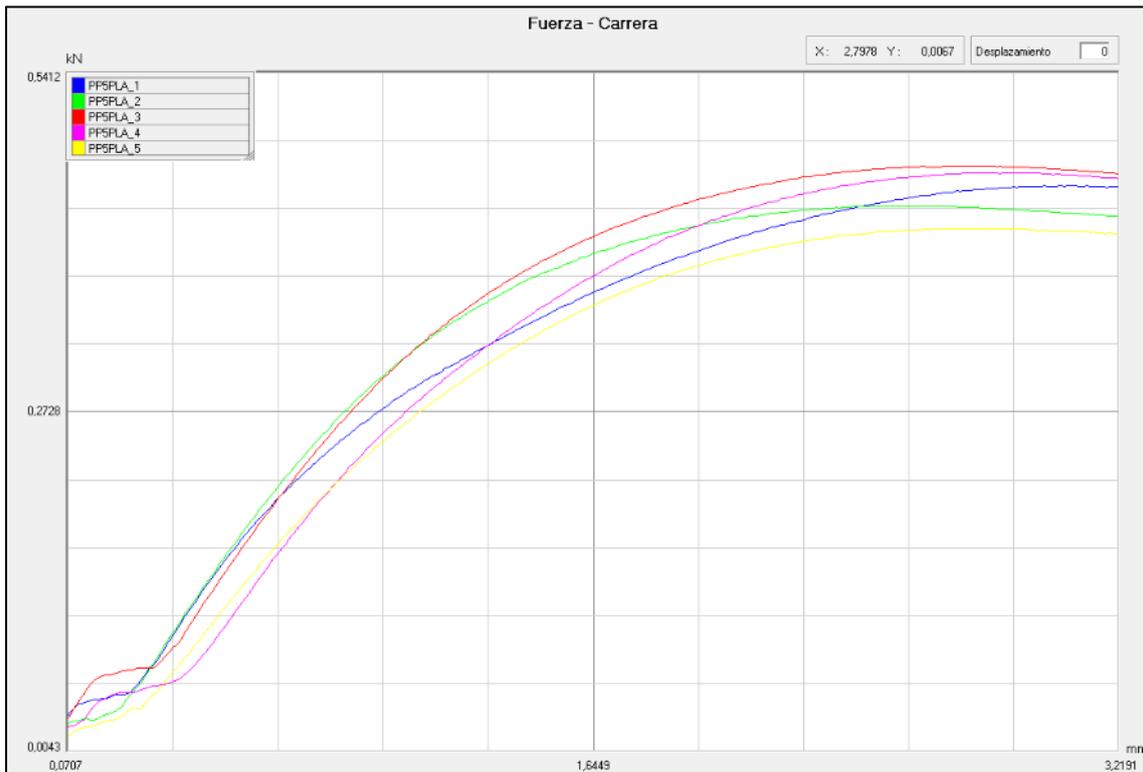


Figura 71. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de PLA.

Los valores de los módulos de Young de las mezclas de PP reciclado con diferentes contenidos de PHB se mantienen prácticamente constantes, tal y como se observa en la Tabla 41. Solamente se consigue aumentar un 8,5% para la mezcla de PP con un 15% de PHB. La interacción que existe entre los dominios de PP y PHB es muy pobre y por ello no aporta un aumento significativo del módulo. En la Figura 72 se puede observar la poca variación que existe del módulo de Young en función del contenido de PHB[5].

Tabla 41. Módulo de Young de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PP con % Biodegradable		
PP	447,8	65,6
PP/ PHB 2,5	460,5	74,5
PP/ PHB 5	466,9	30,3
PP/ PHB 7,5	453,0	39,6
PP/ PHB 10	459,1	58,6
PP/ PHB 15	486,1	41,5

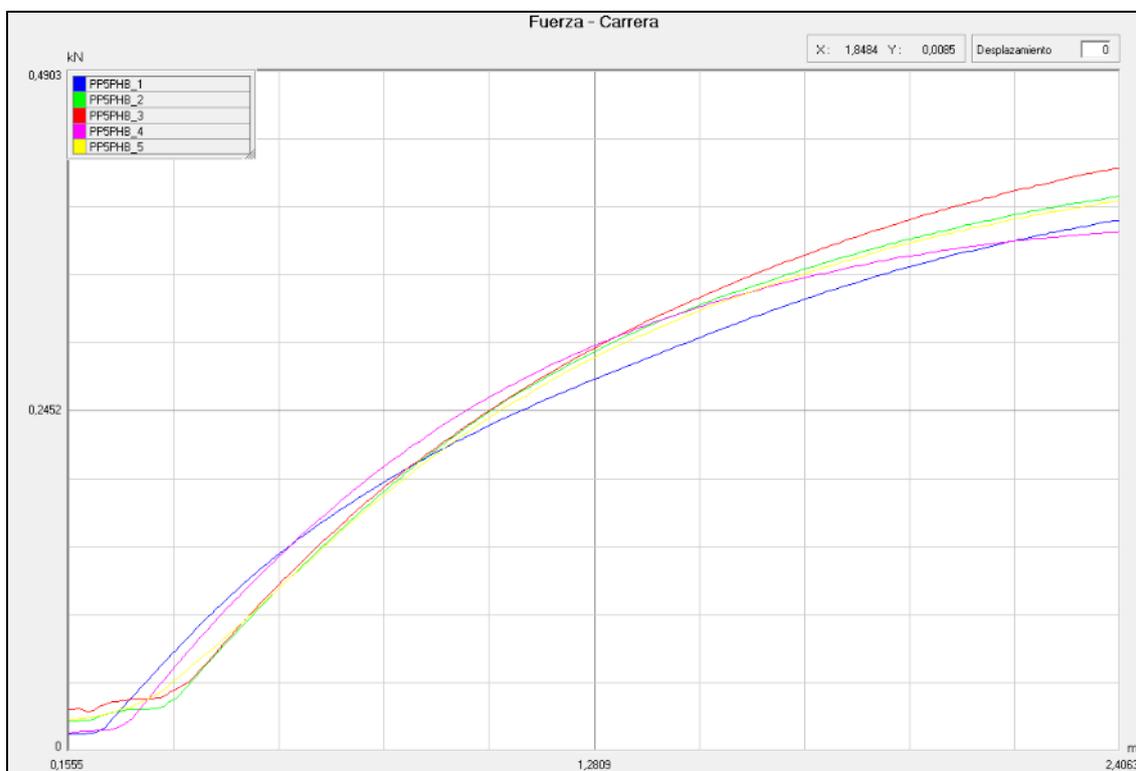


Figura 72. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de PHB.

Por último, los valores correspondientes a los módulos de Young de las mezclas de PP reciclado con diferentes contenidos de TPS disminuyen según aumenta el contenido de éste [6], como se observa en la Tabla 42 y como se representa en la Figura 73. Cuando las mezclas de PP superan un contenido del 5% de TPS los módulos obtenidos disminuyen considerablemente, con respecto al PP reciclado [7]. Concretamente, se reduce un 13% para las mezclas con un 7,5, 10 y 15% en TPS, estando sus valores en torno a 390 MPa. Por tanto, no existe interacción entre los dominios de PP y TPS, generando así discontinuidades y en consecuencia, una pérdida significativa del módulo.

Tabla 42. Módulo de Young de las muestras de PP con diferentes a porcentajes de TPS.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PP	447,8	65,6
PP/ TPS 2,5	468,0	81,9
PP/ TPS 5	463,7	45,3
PP/ TPS 7,5	393,7	68,0
PP/ TPS 10	393,2	65,4
PP/ TPS 15	388,9	30,0



Figura 73. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de TPS.

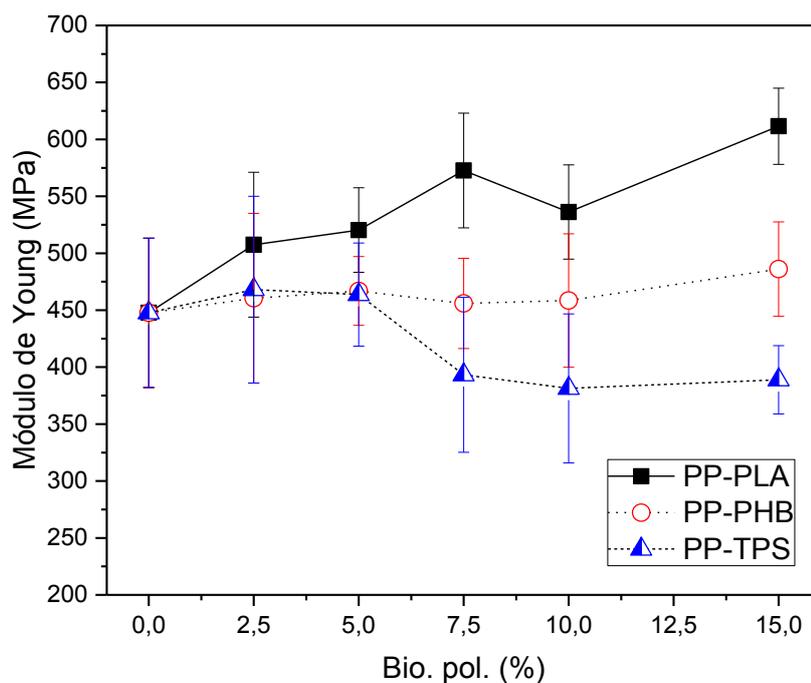


Figura 74. Comparativa del módulo de Young a tracción de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.

En la Figura 74 se puede observar, de forma resumida, como la contaminación de PLA aumenta la rigidez del PP reciclado, mientras que con el PHB se mantiene constante y finalmente, el TPS disminuye.

Como en el capítulo anterior, se ha calculado el módulo de tenacidad de las muestras de PP reciclado con diferentes contenidos de PLA, PHB y TPS, a partir de las curvas tensión-deformación unitaria (Tabla 43, Tabla 44 y Tabla 45). La presencia de estos polímeros biodegradables disminuye ligeramente la resistencia y el alargamiento a la rotura del PP reciclado como se observa en la (Figura 75), aunque los cambios no son tan importantes como los producidos en las mezclas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS. Cabe destacar que las mezclas de PP-PLA no muestran un cambio significativo del módulo de tenacidad, tan solo lo es para la mezcla con un 15% de PLA, reduciéndose casi un 50% y siendo su valor de $2,09 \text{ MJ/m}^3$ frente a $4,07 \text{ MJ/m}^3$ que se obtiene para el PP reciclado [8]. La miscibilidad parcial y la ausencia de discontinuidades entre la matriz de PP y los dominios de PLA, es la causa por la que no varían considerablemente. Sin embargo, los sistemas PP-PHB y PP-TPS tienen un comportamiento diferente y sus valores de módulo de tenacidad disminuyen con cualquier porcentaje de PHB [9] o TPS, obteniendo valores inferiores en el sistema PP-TPS. Al tratarse de mezclas con miscibilidad nula o muy pequeña, la cantidad de discontinuidades es mayor y en consecuencia, el material necesita menor energía para romper.

Tabla 43. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de PLA.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm ⁻³	Desv. est. (MJm ⁻³)
PP	4,07	0,85
PP/ PLA 2,5	3,82	1,98
PP/ PLA 5	3,95	1,21
PP/ PLA 7,5	3,23	0,84
PP/ PLA 10	3,63	1,47
PP/ PLA 15	2,09	0,66

Tabla 44. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm⁻³	Desv. est. (MJm⁻³)
PP	4,07	0,85
PP/ PHB 2,5	5,06	1,20
PP/ PHB 5	3,17	0,99
PP/ PHB 7,5	3,40	0,81
PP/ PHB 10	4,13	1,24
PP/ PHB 15	3,00	0,51

Tabla 45. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de TPS.

Material	Módulo de Tenacidad	
	MJm⁻³	Desv. est. (MJm⁻³)
PP	4,07	0,85
PP/ TPS 2,5	2,43	0,55
PP/ TPS 5	5,53	0,45
PP/ TPS 7,5	2,64	1,04
PP/ TPS 10	3,04	0,51
PP/ TPS 15	1,93	0,29

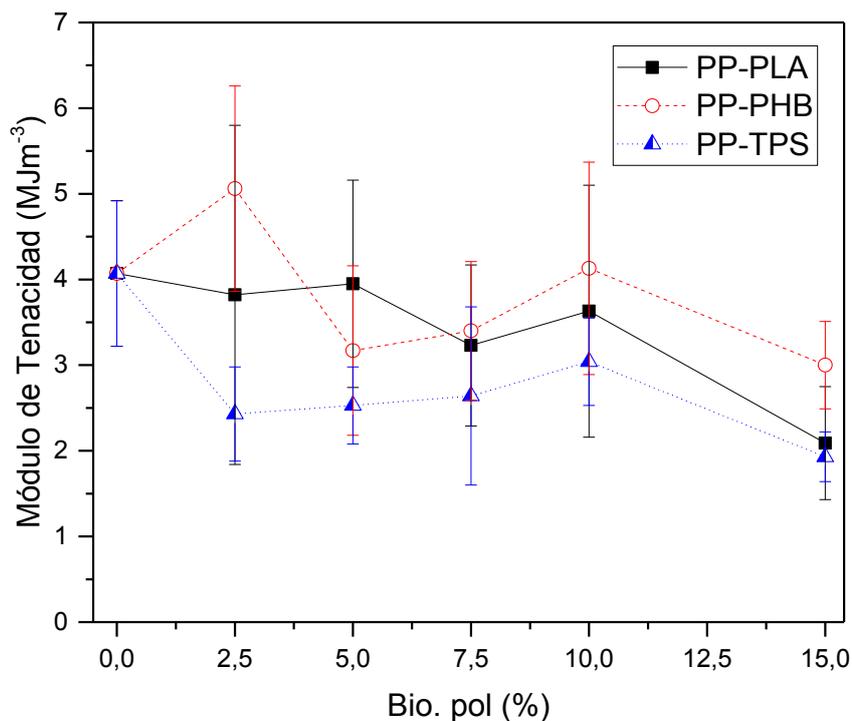


Figura 75. Comparativa del módulo de tenacidad de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.

La dureza de las diferentes mezclas de PP reciclado con los diferentes polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) se observan en las Tabla 46, Tabla 47 y Tabla 48. Se puede apreciar que la contaminación no afecta de forma significativa a la dureza, ya que todos los valores se encuentran entre 63 y 67 Shore D [3]. En la Figura 76 se ha representado gráficamente las durezas obtenidas.

Tabla 46. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.

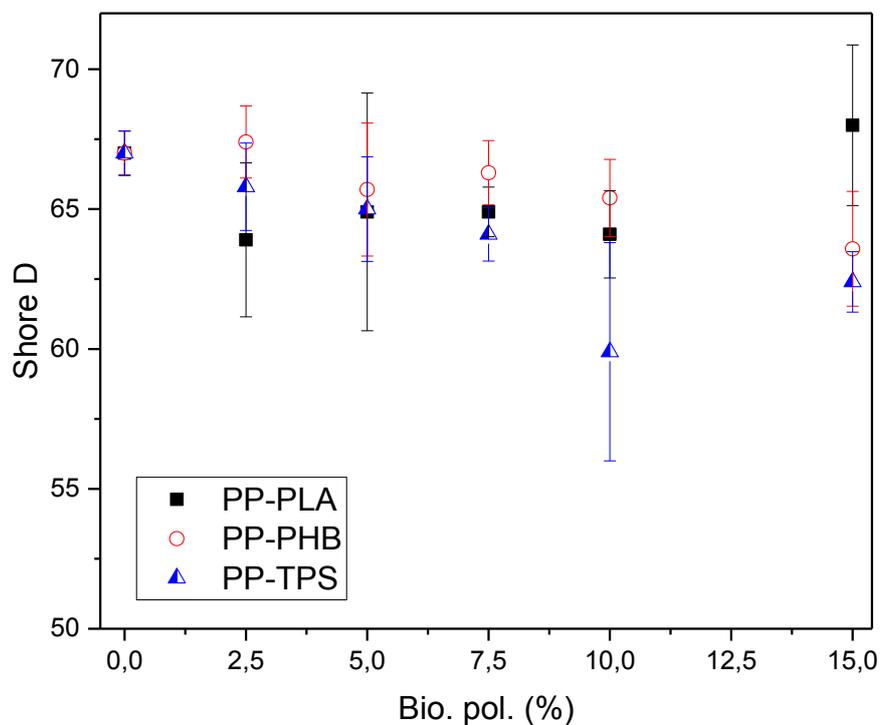
Material	Dureza	
PP con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PP	67,0	0,8
PP/ PLA 2,5	63,9	2,8
PP/ PLA 5	64,9	4,3
PP/ PLA 7,5	64,9	0,9
PP/ PLA 10	64,1	1,7
PP/ PLA 15	68,0	2,9

Tabla 47. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.

Material	Dureza	
PP con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PP	67,0	0,8
PP/ PHB 2,5	67,4	1,3
PP/ PHB 5	65,7	2,4
PP/ PHB 7,5	66,3	1,2
PP/ PHB 10	65,4	1,4
PP/ PHB 15	63,5	2,0

Tabla 48. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.

Material	Dureza	
	Shore D	Desv. est.
PP	67,0	0,8
PP/ TPS 2,5	65,8	,1,6
PP/ TPS 5	65,0	1,9
PP/ TPS 7,5	64,1	1,0
PP/ TPS 10	57,9	3,9
PP/ TPS 15	62,4	1,1

**Figura 76.** Comparativa de la dureza Shore D de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.

2.2 Propiedades termomecánicas

El índice de fluidez y la temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP reciclado con diferentes contenidos de PLA, PHB y TPS han sido estudiados.

En la Tabla 49, Tabla 50 y Tabla 51 se muestra la variación del MFI, apreciándose valores muy dispares. Las mezclas de PP que contienen PLA y PHB experimentan cambios importantes, mientras que las que contienen TPS permanecen prácticamente constantes. Esto se puede observar más fácilmente en la Figura 77.

A mayores porcentajes de PLA en las mezclas de PP reciclado, mayor es el valor del MFI. Además, las mezclas que contienen PLA son las que mayor MFI presentan. Concretamente, se pasa de obtener un valor de MFI de 11,8 gr/10min para el PP reciclado a un valor de 51,2 gr/10min para la mezcla con un 15% en peso de PLA.

Por otra parte, las mezclas de PP que contienen PHB presentan también altos MFI. Para porcentajes bajos del 2,5% de PHB, el valor no difiere demasiado, siendo de 13,7gr/10min. Sin embargo, para porcentajes altos del 10% y 15% de PHB, el MFI es de 35,2 y 39,8 gr/10min, como se observa en la Tabla 50.

Tabla 49. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.

Material	MFI	
	g/10min	Desv. est. (g/10min)
PP	11,8	1,0
PP/ PLA 2,5	13,2	0,2
PP/ PLA 5	17,0	0,4
PP/ PLA 7,5	30,9	0,7
PP/ PLA 10	41,3	1,3
PP/ PLA 15	51,2	3,0

Tabla 50. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.

Material		MFI	
PP con % Biodegradable	g/10min	Desv. est. (g/10min)	
PP	11,8	1,0	
PP/ PHB 2,5	13,7	0,6	
PP/ PHB 5	21,0	0,3	
PP/ PHB 7,5	31,6	0,9	
PP/ PHB 10	35,2	0,7	
PP/ PHB 15	39,8	2,2	

Finalmente y como se ha comentado anteriormente, las mezclas de PP con diferentes contenidos de TPS tienen valores de MFI prácticamente constantes. Con un porcentaje del 15% de TPS en peso el índice de fluidez es de 14,1 gr/10min, muy similar al que presenta el PP sin contaminar.

Tabla 51. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.

Material		MFI	
PP con % Biodegradable	g/10min	Desv. est. (g/10min)	
PP	11,8	1,0	
PP/ TPS 2,5	13,7	0,6	
PP/ TPS 5	12,5	0,2	
PP/ TPS 7,5	12,9	0,2	
PP/ TPS 10	12,9	0,4	
PP/ TPS 15	14,1	0,6	

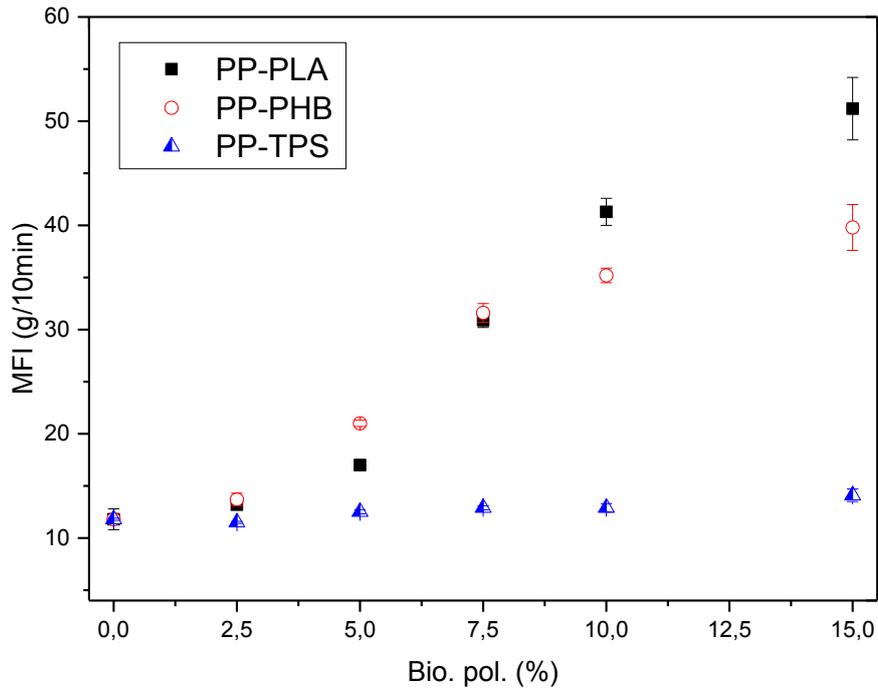


Figura 77. Comparativa del índice de fluidez de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.

La miscibilidad parcial que existe entre el PP y el PLA, aunque ésta sea pobre, puede ser un factor determinante por el que el valor del MFI del sistema PP-PLA aumente, además de que el índice de fluidez del PLA sea muy superior al del PP. Otra causa que podría estar influyendo en los altos valores de MFI, sería la hidrólisis del PLA que ocurre en los procesos de fabricación, produciendo ácido láctico que actúa de plastificante, aumentando dicho valor de MFI. En el caso de los sistemas PP-PHB, los valores elevados de MFI pueden ser debidos a la degradación del PHB, como se comentó en el capítulo anterior. El PHB tiene una ventana de procesado muy pequeña y por tanto, su degradación puede estar influyendo en el valor del MFI. Por el contrario, en el caso del TPS, su inmiscibilidad total con la matriz de PP, no supone un cambio significativo en la mezcla global.

Las temperatura de reblandeciendo VICAT se calculó con un carga de 50N a una velocidad de 50°C por hora. Los resultados se muestran en la Tabla 52, Tabla 53 y Tabla 54 para los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS, respectivamente.

Tabla 52. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.

Material	VICAT
PP con % Biodegradable	°C
PP	79,2
PP/ PLA 2,5	75,6
PP/ PLA 5	73,9
PP/ PLA 7,5	72,6
PP/ PLA 10	71,1
PP/ PLA 15	67,4

Tabla 53. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.

Material	VICAT
PP con % Biodegradable	°C
PP	79,2
PP/ PHB 2,5	75,0
PP/ PHB 5	72,6
PP/ PHB 7,5	71,2
PP/ PHB 10	69,2
PP/ PHB 15	66,0

Tabla 54. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.

Material	VICAT
PP con % Biodegradable	°C
PP	79,2
PP/ TPS 2,5	69,2
PP/ TPS 5	66,0
PP/ TPS 7,5	63,8
PP/ TPS 10	62,8
PP/ TPS 15	59,8

Las mezclas de PP reciclado con diferentes contenidos de PLA, son las que menos afectan a la temperatura de reblandecimiento con respecto al PHB y TPS. En todos los sistemas estudiados se cumple que a mayor porcentaje de polímero biodegradable en la mezcla, mayor es su efecto, disminuyendo la temperatura VICAT, como se observa en la Figura 78. El valor VICAT del PP reciclado es de 79,2 °C. El valor VICAT obtenido en el sistema PP-PLA disminuye de forma proporcional al contenido de PLA, alcanzando para el porcentaje del 15% de PLA, con 12 °C de diferencia.

Por otra parte, los valores VICAT obtenidos en el sistema PP-PHB (Tabla 53) disminuyen también, de forma proporcional y en mayor medida que el sistema PP-PLA, alcanzando para un porcentaje del 15% de PHB 13 °C de diferencia.

Por último, el sistema PP-TPS es el que menores valores VICAT presenta (Tabla 54) o visto de otra forma, el TPS es el que mayor efecto aporta a la temperatura VICAT del PP. Con tan solo un 2,5% de TPS se obtiene un valor VICAT de 69,2°C y de 59,8°C para la mezcla con un 15% de TPS representando un 25% de pérdida de temperatura VICAT, como se observa en la Figura 78. Esto se debe simplemente a que el TPS, a comparación del PLA y PHB tiene, presenta una temperatura de reblandecimiento VICAT muy inferior comparada con la del PP, inferior a temperatura ambiente.

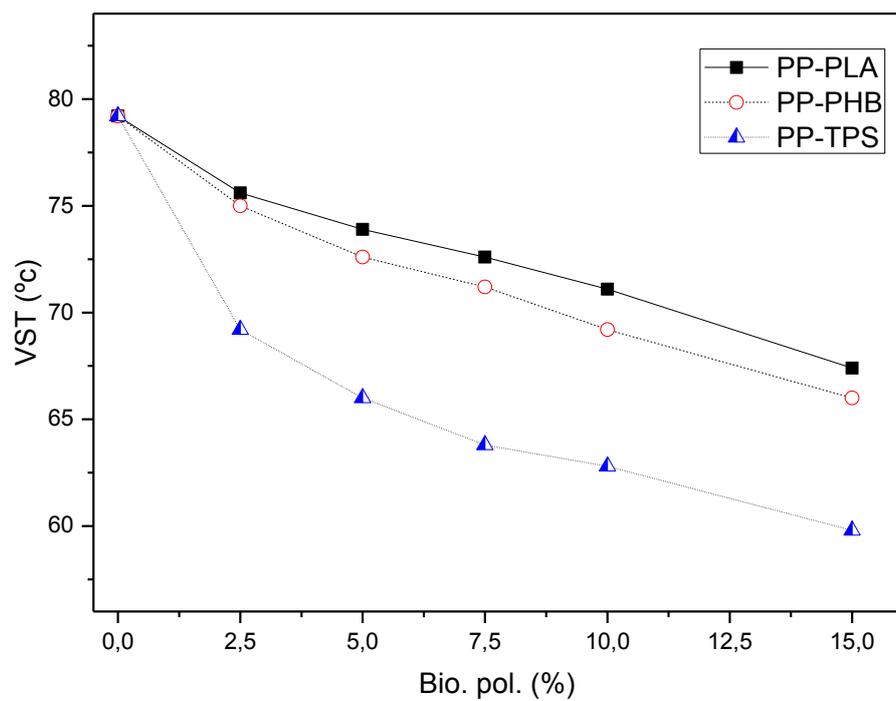


Figura 78. Comparativa de la temperatura de reblandecimiento VICAT de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.

2.3 Detección de los materiales biodegradables en los polímeros reciclados.

Mediante la técnica FTIR se han analizado las diferentes mezclas de PP reciclado con materiales biodegradables, comparándose siempre con la curva IR del PP reciclado 100%. En las Figura 80, Figura 81 y Figura 82 se observan los espectros de los tres materiales biodegradables utilizados para el estudio (PLA, PHB y TPS).

En la Figura 79 se observa una ampliación entre las bandas 1850cm^{-1} y 1500cm^{-1} de los espectros del PP, que contienen un 15% de los tres materiales biodegradables PLA, PHB y TPS. En ellas se observa que el PP carece de la banda que corresponde al pico carbonilo, que aparece entre 1700 y 1800 cm^{-1} . Sin embargo, el PLA y el PHB presentan bandas en este intervalo de longitudes (entre 1780 y 1720 cm^{-1}) [2, 10] debido al doble enlace carbono oxígeno ($\text{C}=\text{O}$). En la mezcla PP-15%TPS también se observa una banda característica del grupo carbonilo, pero no es debido al almidón, sino a los plastificantes que se usan para la fabricación del TPS. [5, 11].

En la Banda correspondiente al pico carbonilo ($1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$) se observa que ha medida que aumenta el porcentaje de polímero biodegradable en la matriz de PP reciclado, este pido aumenta. Y a partir del porcentaje de 7,5% de material biodegradable (PLA, PHB y TPS), este pico se detecta visualmente. Por la tanto, la técnica FTIR podría usarse para detectar impurezas de material biodegradable en PP reciclado si el porcentaje es superior al 7,5%.

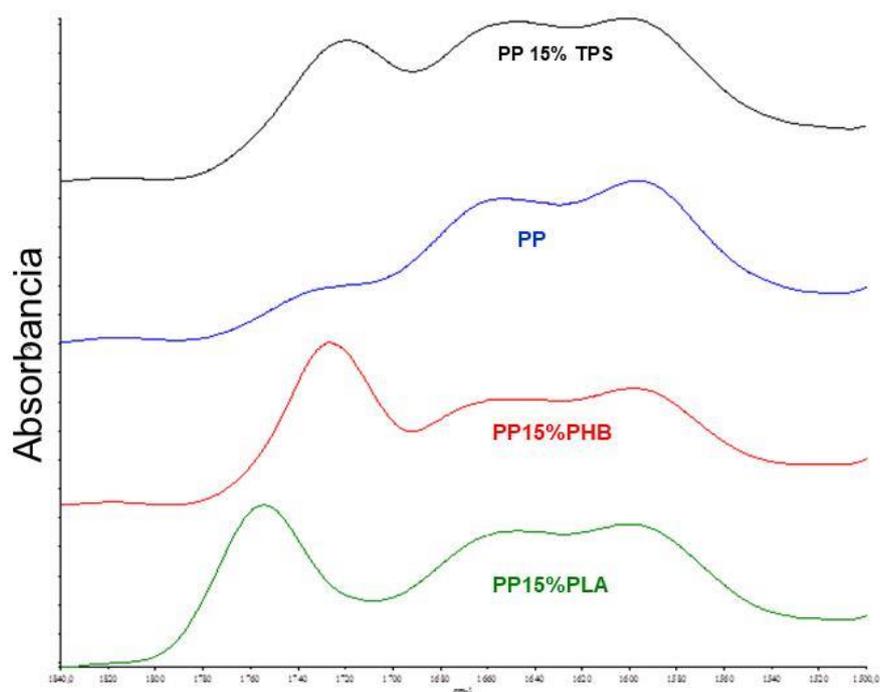


Figura 79. Ampliación de los espectros FTIR entre 1500 y 1850 cm⁻¹ de las muestras de PP y PP con un 15% de PLA, PHB y TPS).

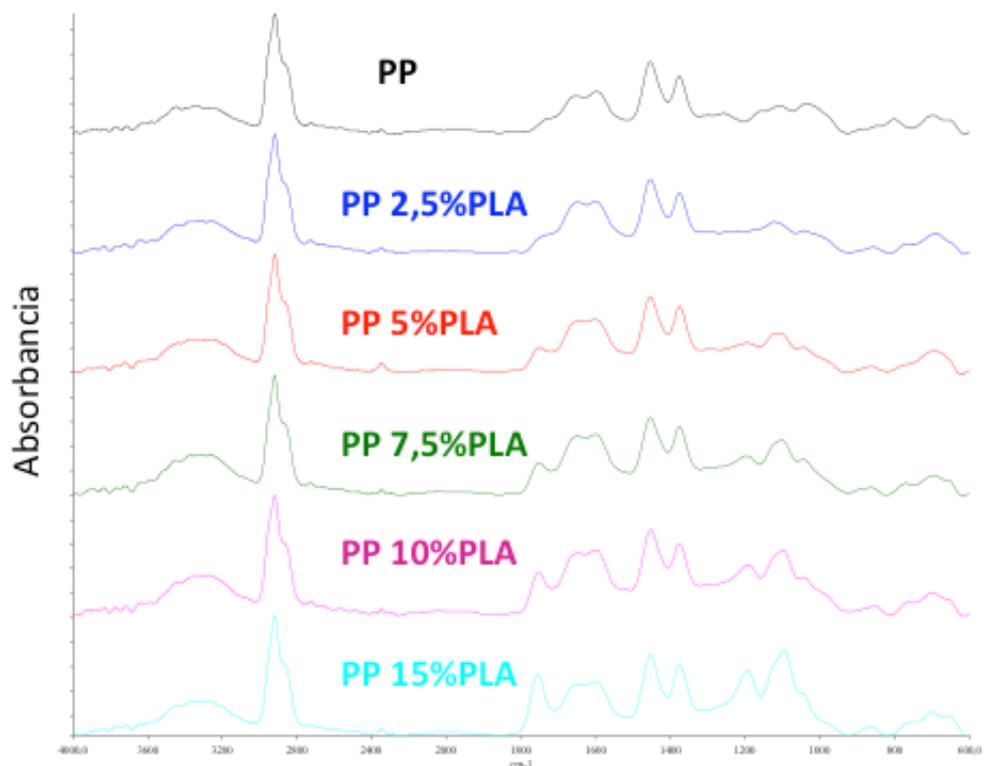


Figura 80. Espectro FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de PLA.

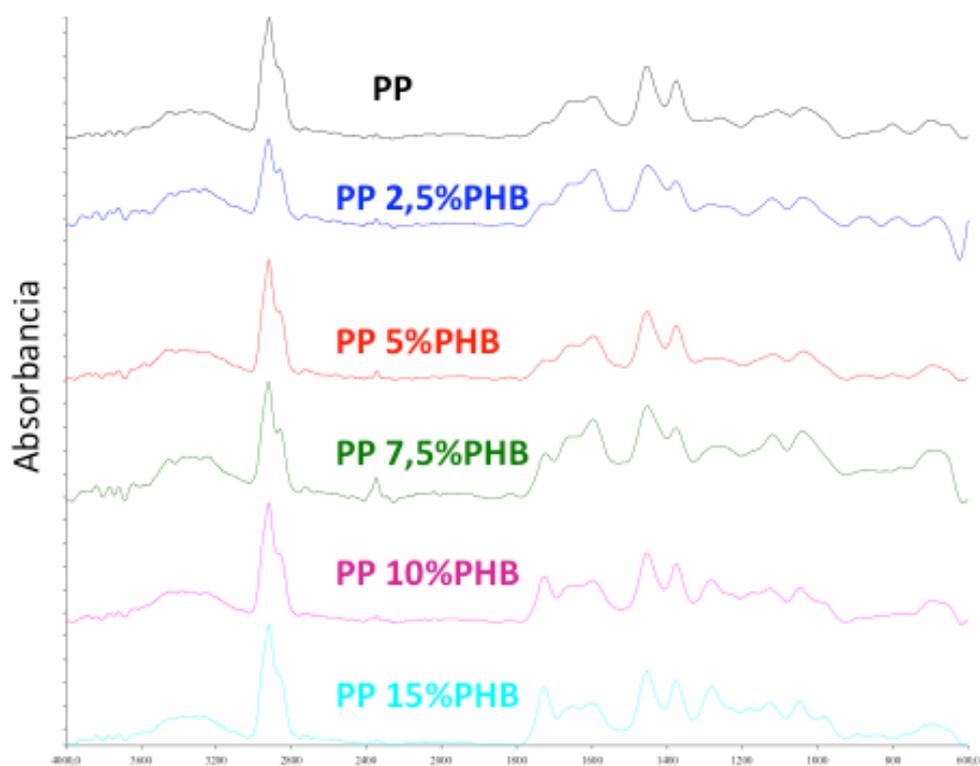


Figura 81. Espectro FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de PHB.

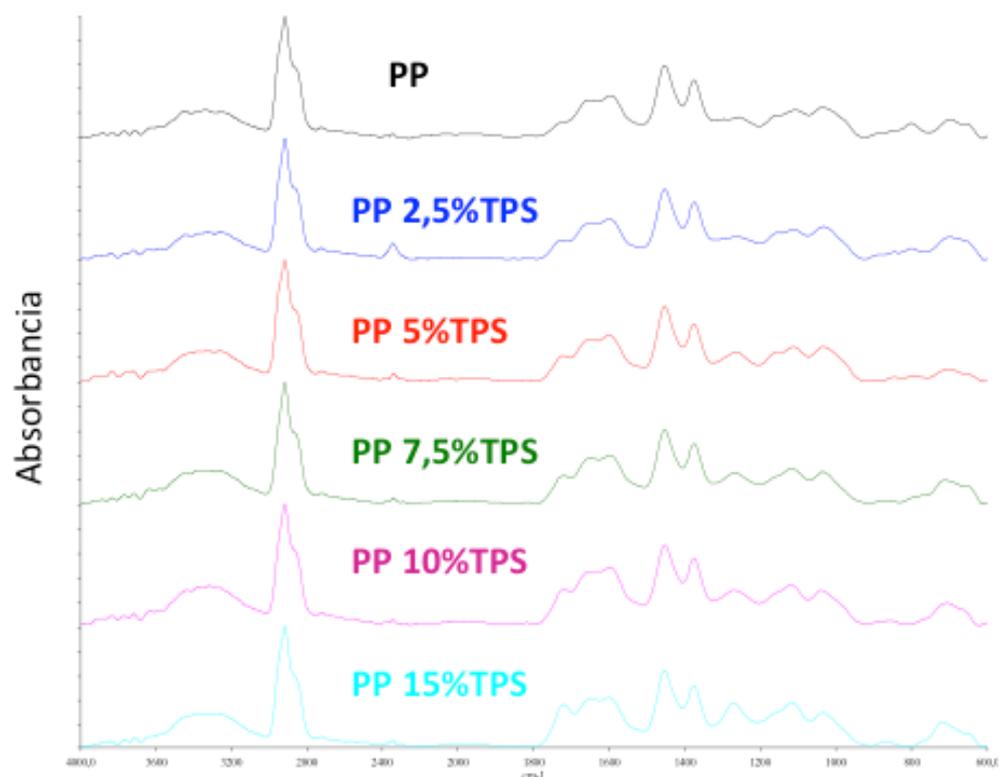


Figura 82. Espectros FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de TPS.

2.4 Miscibilidad de los polímeros.

Dependiendo de la estructura química de los polímeros, estos pueden ser más o menos miscibles entre ellos. La incompatibilidad puede generar laminación o pérdida de propiedades en el material [1, 12-17]. Esta incompatibilidad hace que existan pérdidas en sus propiedades mecánicas. Estas pérdidas también dependen de los porcentajes de material biodegradable que se encuentran en las muestras, que actúan como impurezas, debido a las diferentes polaridades de los polímeros.

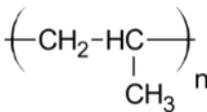
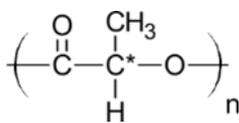
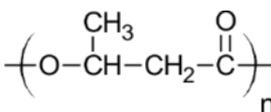
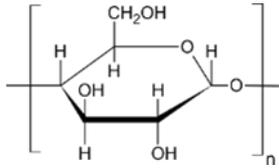
La afinidad relativa entre los polímeros se ha calculado usando el parámetro de solubilidad (δ)[18]. Para considerar que los componentes de una mezcla son compatibles, el parámetro de solubilidad debe ser similar a “ δ ” del polipropileno. Se ha calculado teniendo en cuenta la contribución que cada grupo tiene en la estructura global de la molécula, como se observa en la Tabla 55. Mediante la fórmula de Small se han calculado los parámetros de solubilidad, utilizando los grupos funcionales, determinando los δ del polipropileno y de los tres materiales biodegradables.

Tabla 55. Constantes de atracción molar de Small para algunos grupos funcionales relativos al PP, PLA, PHB y TPS.

Grupo	F* (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
-CH ₃	214
-CH ₂ -	133
-CH<	28
>C<	-93
-OH	83
-O-	70
-H (variable)	80-100
>C=O	275

Los resultados del cálculo de δ se observan en la Tabla 56 donde el δ del polipropileno es de $16,4 \text{ MPa}^{1/2}$, calculado según el método de Small. Usando los valores de F^* de atracción molar podemos observar que δ del PP es de $16,4 \text{ MPa}^{1/2}$. El PLA es el polímero biodegradable que tiene la δ más cercano, aunque no lo suficiente para considerar estos dos materiales miscibles entre ellos, siendo la δ del TPS la que más se aleja del PP, con una δ de $8,4 \text{ MPa}^{1/2}$.

Tabla 56. Valores de los parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.

Polímero	Estructura	$\delta(\text{cal}) (\text{MPa}^{1/2})$
PP		16,4
PLA		19,1 – 20,1
PHB		21,4
TPS		8,4

Con el microscopio electrónico de barrido se han realizado diferentes fotografías a diversos aumentos, donde se observan las distintas mezclas del PP reciclado, con un 15% de material biodegradable.

El “ δ ” del PLA es el valor más cercano al valor que nos aporta el PP. De hecho en la Figura 83 b.1 y b.2, se observa que no existe miscibilidad entre las dos fases, ya que éstas se diferencian fácilmente [8, 19, 20]. Siendo un sistema bifásico, donde el polipropileno actúa como fase matriz y el PLA como fase dispersa. Sin embargo, no se observan discontinuidades en la interfase entre los dominios de PLA y la matriz, cosa que sí ocurre en los dos sistemas restantes. Esto se debe a que existe miscibilidad

parcial, aunque muy pobre. En la Figura 83a se observa las imágenes de las mezclas de PP reciclado con PHB [21] y la Figura 83c de las mezclas de PP reciclado con TPS. Se observan grandes discontinuidades en la interfase, indicando que la adhesión entre las dos fases de los dos polímeros no existe [9], formando un sistema bifásico. Esta inmiscibilidad repercute en las propiedades mecánicas y térmicas del material como se ha visto anteriormente, lo que genera concentraciones de tensiones [22, 23].

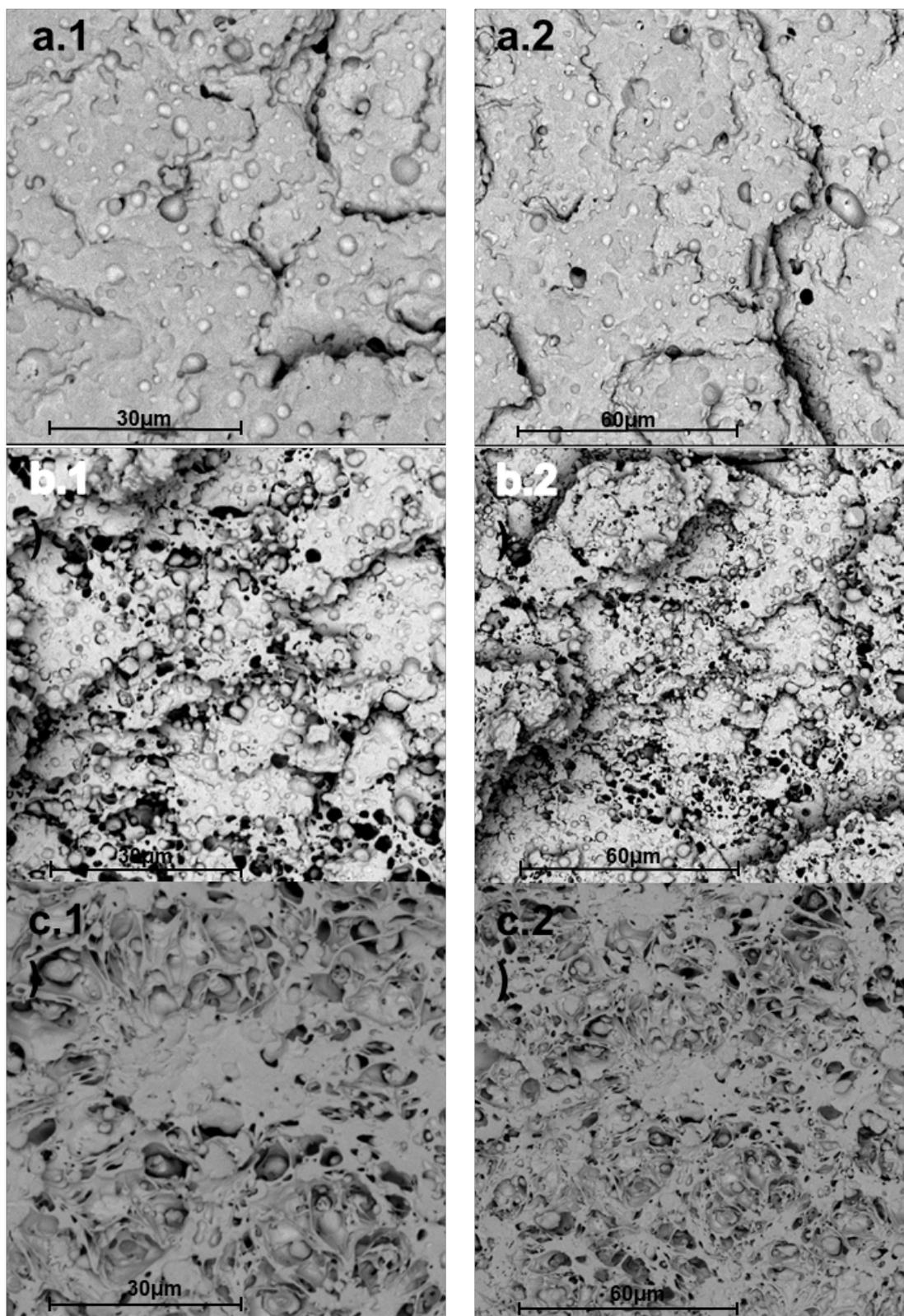


Figura 83. Imágenes SEM. 1- a 3500X y 2.- a 2000x. (a) PP-15% PLA, (b) PP-15% PHB y (c) PP-15% TPS.

2.5 Caracterización térmica.

Mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se observa la presencia de las diferentes transiciones térmicas (T_g , T_m y T_c) del polímero base y los biodegradables utilizados como contaminantes de dicha matriz, así como la influencia que tienen dichos polímeros sobre las propiedades térmicas del polímero base o matriz.

Como se observa en la Tabla 57, donde se han resumido los datos obtenidos a partir de las Figura 85, Figura 86 y Figura 87 la temperatura de fusión del PP no varía prácticamente con la incorporación de los polímeros biodegradables, estando comprendidas entre 163,4 y 165,1 °C.

Las T_c obtenidas durante el enfriamiento de las mezclas de PP con los distintos contenidos de polímero biodegradable se sitúan entre 120,5 y 121,6 °C, siendo de 124,5 la del PP reciclado.

En cambio las entalpías de cristalización y de fusión presentan una disminución a medida que aumenta el porcentaje de material biodegradable con el polipropileno [7, 20, 24]. La disminución de la cristalinidad es debido a la mala interacción que se crea en el PP y los polímeros biodegradables, que actúan como impurezas, ya que es una disminución superior al efecto de dilución, tal y como se puede apreciar en la Tabla 58.

Tabla 57. Resultados DSC de las muestras de PP y PP con diferentes contenidos de polímeros biodegradables.

Muestra	1° Calentamiento		Enfriamiento		2° Calentamiento	
	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)	T _c (°C)	ΔH _c (J g ⁻¹)	T _m (°C)	ΔH _m (J g ⁻¹)
PP	167,3	77,0	124,5	85,5	164,1	76,0
PP 5% PLA	166,8	54,5	121,6	80,2	163,4	56,9
PP 10% PLA	166,1	65,1	121,5	80,4	163,6	62,0
PP 15% PLA	168,0	54,4	120,9	70,3	165,1	53,5
PP 5% PHB	166,9	61,2	120,9	80,5	163,9	62,8
PP 10% PHB	167,6	52,3	120,8	71,0	164,3	65,1
PP 15% PHB	168,6	57,3	120,8	69,2	165,1	58,1
PP 5% TPS	166,7	65,1	121,1	89,0	164,0	66,4
PP 10% TPS	167,7	54,5	120,5	77,4	164,0	57,3
PP 15% TPS	165,6	53,5	120,8	67,5	163,7	49,3

Tabla 58. Comparación de los Resultados de Entalpia de fusión teniendo en cuenta la dilución de los compuestos de PP con polímeros biodegradables.

Porcentaje bio (%)	PP Corregido (J g^{-1})	PP/PLA (J g^{-1})	PP/PHB (J g^{-1})	PP/TPS (J g^{-1})
0	76,0	76,0	76,0	76,0
5	72,2	56,9	62,8	66,4
10	68,4	62,0	65,1	57,3
15	64,6	53,5	58,1	49,3

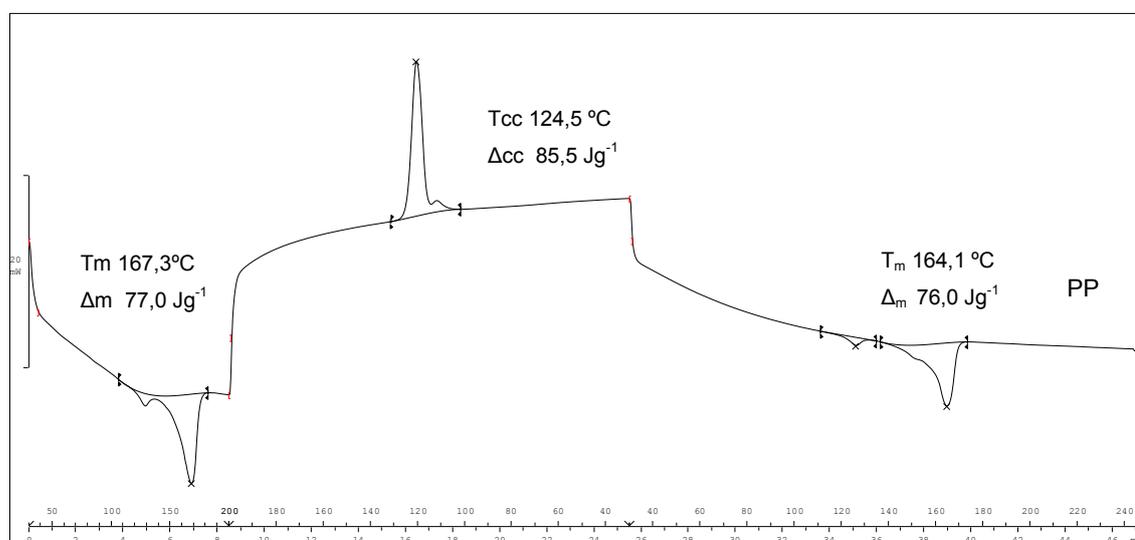


Figura 84. Curva calorimétrica medida por DSC del PP reciclado.

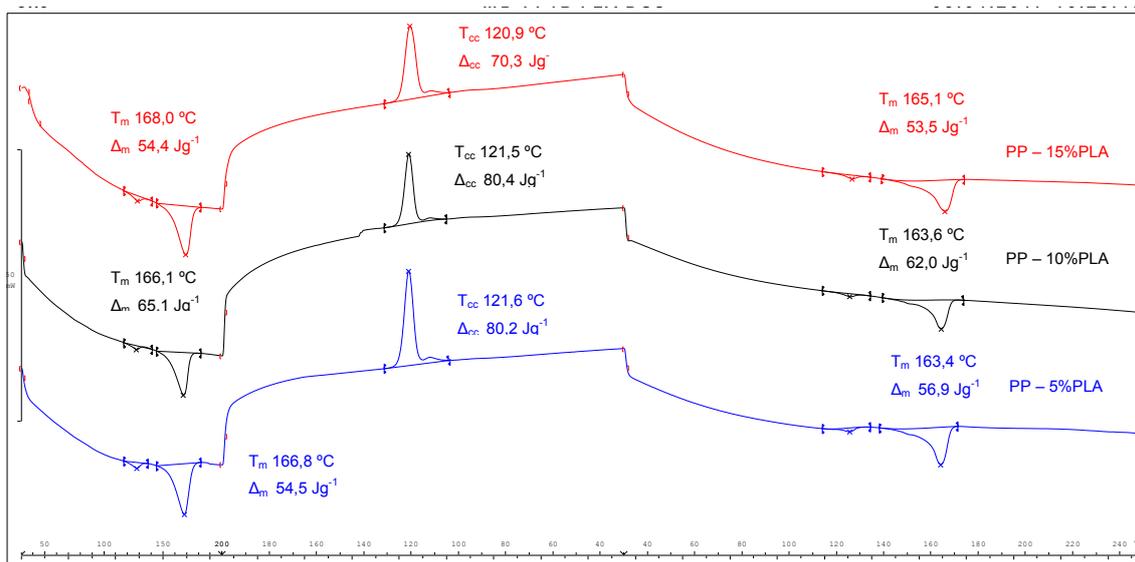


Figura 85. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de PLA.

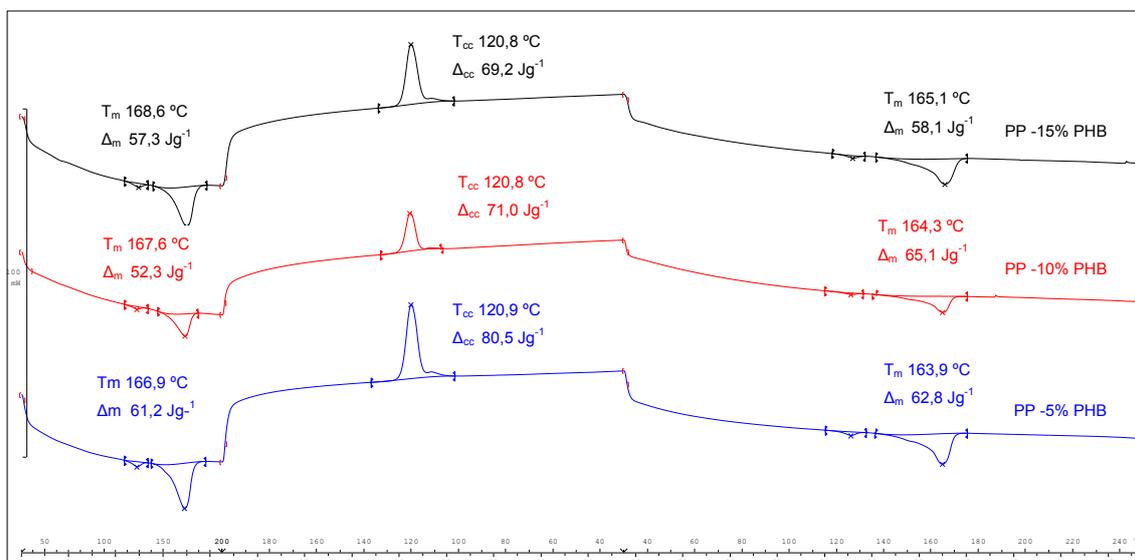


Figura 86. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de PHB.

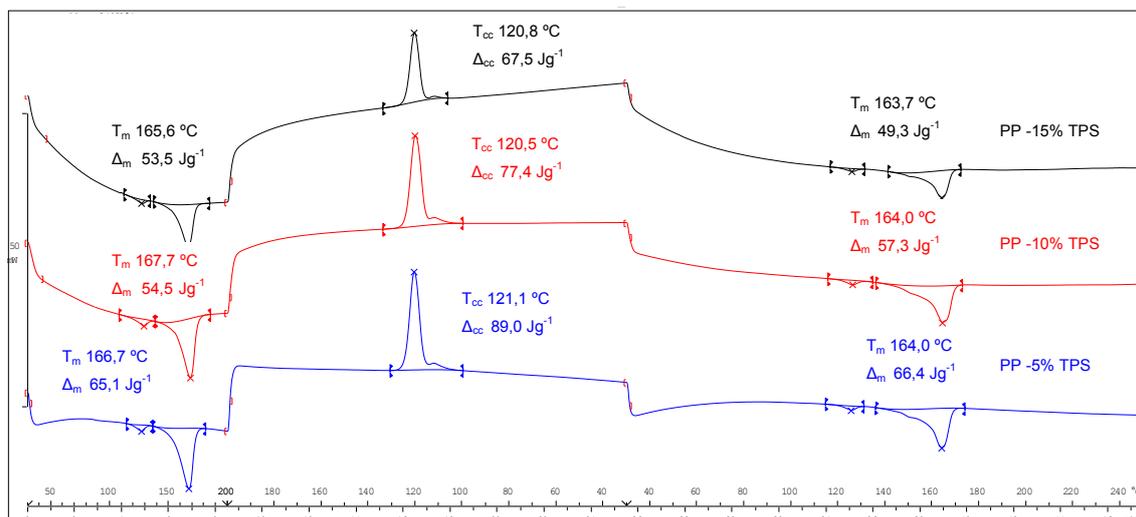


Figura 87. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de TPS.

2.6 Desintegración bajo las condiciones de compostaje.

Los compuestos con un 15% de material biodegradable (PLA, PHB y TPS) fueron expuestos en condiciones de compostaje, para estudiar la desintegración del PP reciclado con los materiales biodegradables. Se extrajeron las muestras del reactor de compost a los 8, 21 y 30 días.

Se sabe que el PLA, PHB y TPS se desintegran totalmente bajo medio de compostaje expuesto a condiciones aerobias, según la norma EN 13432 en menos de tres meses. De hecho, las mezclas que contienen PLA, PHB o TPS en sus formulaciones requiere entre uno y dos meses para ser desintegrado [25, 26]. Por lo tanto, las mezclas de PP se sometieron bajo condiciones controladas de compostaje durante 1 mes. La Figura 88 muestra la apariencia visual de las muestras recuperadas en diferentes momentos de exposición en condiciones de compostaje (8, 21 y 30 días). Se observa que las muestras sufrieron cambios físicos después de 21 días y principalmente después de 30 días, lo que viene determinado por la desintegración del PLA, PHB y TPS.

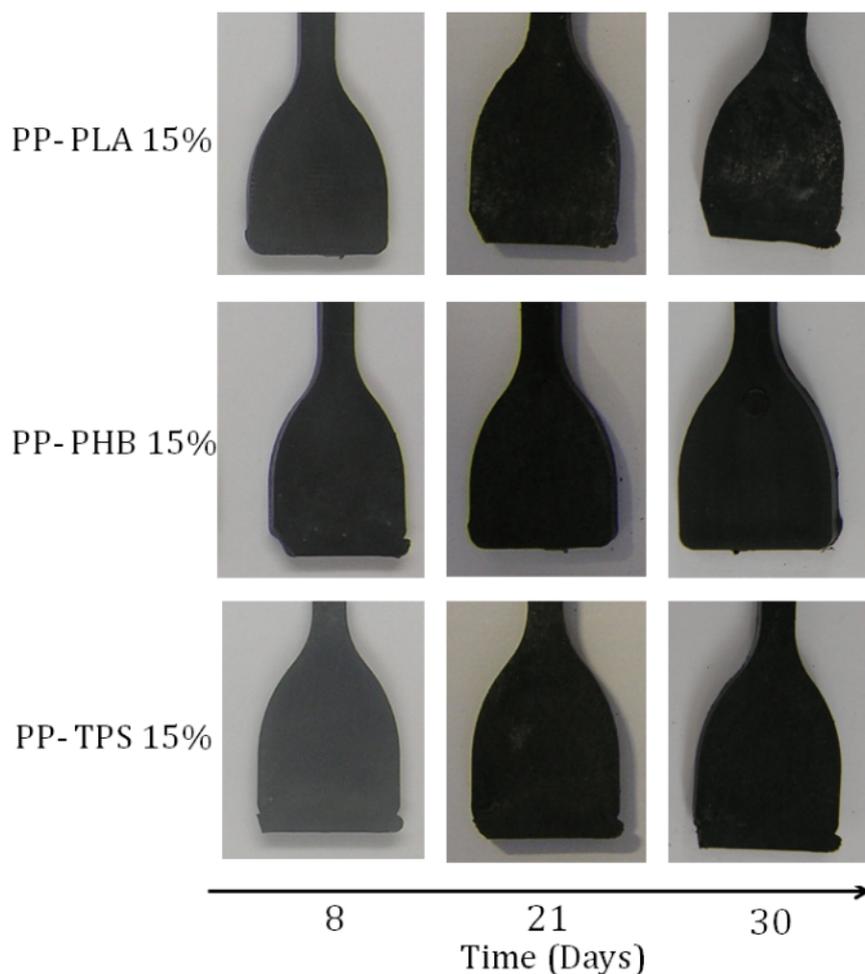


Figura 88. Desintegración de las mezclas PP-PLA 15%, PP-PHB 15% y PS-TPS 15%, en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200.

Después de cada extracción en el medio de compostaje, se llevó a cabo el análisis termogravimétrico (TGA) para ver la estabilidad térmica de las mezclas con contenidos en materiales biodegradables durante la exposición de compostaje. Las muestras con un 15% en peso de PLA, PHB y TPS se sometieron a una rampa de calentamiento entre 30°C y 600°C [27]. En la Figura 89 se muestran las curvas TGA y DTG del PP reciclado con un 15% de PLA (Figura 89 a y b), PP reciclado con un 15% de PHB (Figura 89 c y d) y PP reciclado con un 15% de TPS (Figura 89 e y f), antes y después de 30 días de compostaje.

En el caso de las mezclas de PP con un 15% PLA y PP 15% PHB, la degradación térmica tiene lugar en un proceso de dos etapas en el que la primera etapa está relacionada con la pérdida del material biodegradable PLA o PHB y la segunda corresponde a la degradación del PP reciclado.

Después de 30 días en el compostaje, la temperatura de degradación de inicio de la mezcla de PP reciclado con un 15% de PLA, se redujo considerablemente como se observa en la Figura 89.a [28], ya que tiene lugar la desintegración del PLA y por lo tanto hay cadenas de PLA más cortas, tales como oligómeros de ácido láctico o ácido láctico, que presentan menor estabilidad térmica e incluso aceleran y catalizan la degradación [7]. Del mismo modo, la temperatura máxima de degradación correspondiente a PLA (T_{\max} PLA) de unos 325 °C, se desplaza a 289 °C después de 30 días, como se observa en la Figura 89.b. La segunda temperatura máxima de degradación correspondiente al PP es de aproximadamente 472 °C antes del periodo de compostaje, mientras que después de 30 días inmerso en condiciones de compostaje, aparece a temperaturas más bajas, en torno a 462 °C, siendo inferior a la del PP reciclado.

En el caso de las mezclas de PP reciclado con un 15% de PHB, se obtiene una temperatura de degradación inicial a temperaturas más altas, como se observa en la Figura 89.c. Probablemente este fenómeno se deba a que el PHB tiene una estabilidad térmica mayor con el tiempo, debida a un aumento de la cristalinidad de éste. La temperatura máxima de degradación del PHB (T_{\max} PHB = 257 °C) se desplazó a valores más altos durante el compostaje, alcanzando los 270 °C después de 30 días como se ve en la Figura 89.d. De forma similar, el segundo pico DTG de degradación máxima se obtiene a 430 °C (antes de someterse al medio de compostaje) y a 442 °C después del proceso de compostaje.

La degradación térmica de la mezcla de PP reciclado con un 15% de TPS se produce en un solo paso y la temperatura de degradación de inicio está alrededor de 346 °C como se observa en la Figura 89.e. Sin embargo, en la Figura 89.f se observa que la temperatura de degradación máxima se divide en dos picos que se solapan, la degradación del TPS y del PP. El pico DTG del TPS se sitúa en torno a 400°C y el del PP a aproximadamente 450 °C, como se observa en la Figura 89.f, que se desplaza a 465 °C después de 30 días en compostaje.

En la Tabla 59 se observa la pérdida de masa de las mezclas de PP reciclado con un 15% de (PLA, PHB y TPS), antes y después de 30 días en compostaje. Las muestra de PP con un 15% de PLA hay una disminución de la temperatura después de estar expuesta en condiciones de compostaje para los diferentes porcentajes de pérdida de masa. Sin embargo para las muestras de PP reciclado con un 15% de PHB hay una aumento de temperatura, ocurriendo lo mismo para la mezcla de PP reciclado con un 15% de TPS como se observa en la Tabla 59, pero permaneciendo constante para una $T_{5\%}$ (346,0 °C).

Tabla 59. Temperaturas de pérdida de masa del PP reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.

Muestra	T_{5%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{90%} (°C)
PP 15%PLA	314,7	451,3	488,3
PP 15% PLA-30 días	285,3	438,3	480,0
PP 15% PHB	252,7	415,2	441,1
PP 15% PHB-30días	264,4	426,9	452,8
PP 15% TPS	346,0	426,9	452,8
PP 15% TPS-30días	346,0	444,6	482,0

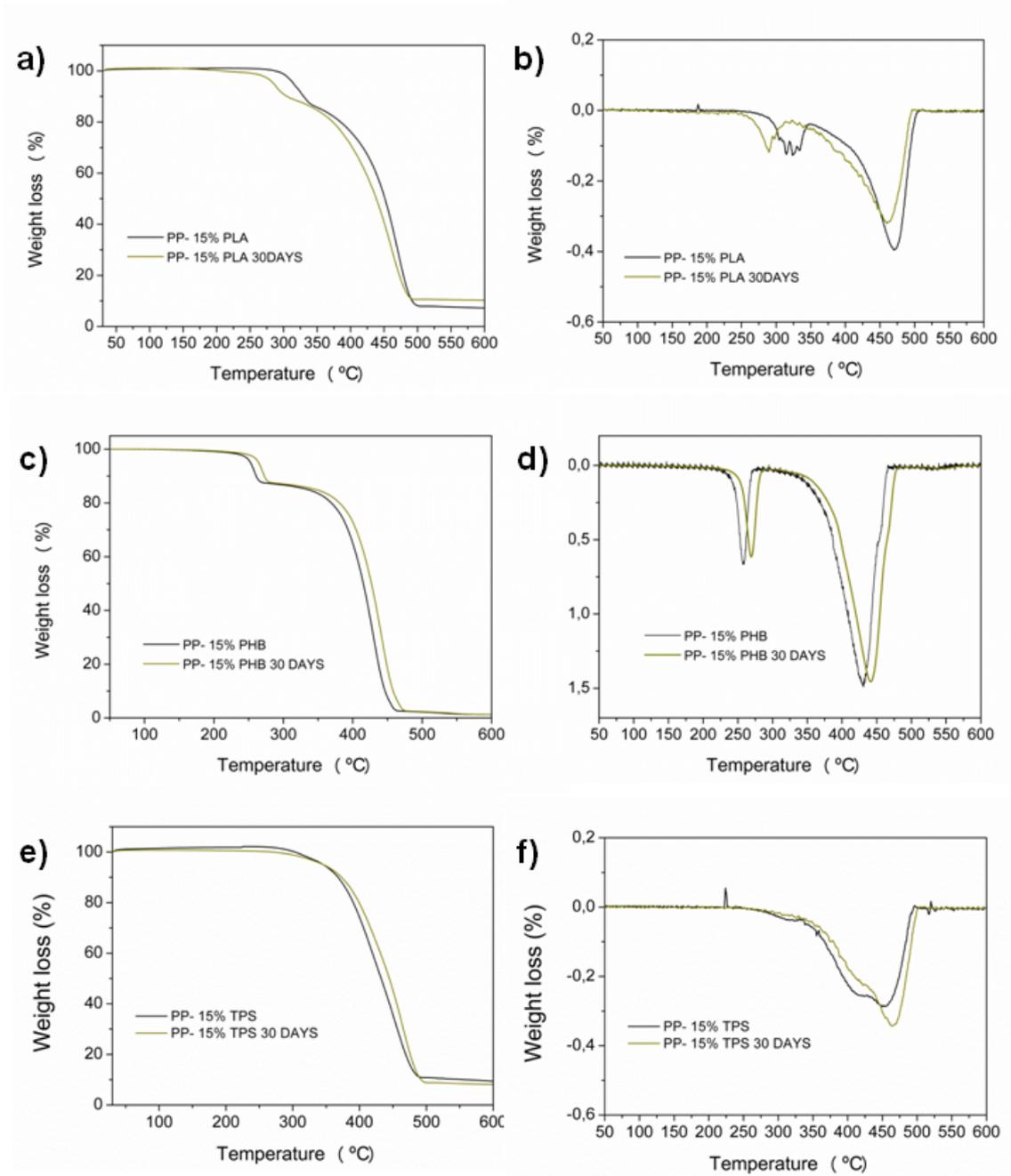


Figura 89. Análisis TGA de las mezclas al inicio y a los 30 días bajo condiciones de compost, a) curvas TGA de PP-PLA, b) curvas DTG de PP-PLA, c) curvas TGA de PP-PHB, d) curvas DTG de PP-PHB, e) curvas TGA de PP-TPS y f) curvas DTG de PP-TPS.

2.7 Conclusiones parciales del PP reciclado con los materiales biodegradables.

Se ha evaluado el efecto que ejercen sobre las propiedades mecánicas y térmicas del PP reciclado, tres de los polímeros biodegradables más abundantes e interesantes que existen (PLA, PHB y TPS). De los tres sistemas estudiados, las mezclas de PP reciclado con TPS son las que tienen un efecto negativo mayor sobre las propiedades mecánicas. Además, los sistemas PP-TPS son las que ofrecen menores resistencias a la rotura, seguido de los sistemas PP-PHB. Sin embargo, el PLA ejerce un menor efecto negativo sobre las propiedades mecánicas, obteniendo menores pérdidas mecánicas. El módulo de Young para las mezclas con contenidos en PLA es el único que aumenta ligeramente.

La solubilidad del PP reciclado es de $16,4 \text{ Mpa}^{1/2}$, mientras que la del TPS tiene una δ de $8,4 \text{ Mpa}^{1/2}$. Estos valores demuestran la inmiscibilidad que existe entre ambos y explica el que disminuyan las propiedades mecánicas. Por otro lado, el valor de solubilidad δ del PLA es de en torno a $19,1 \text{ Mpa}^{1/2}$ y es el que más se aproxima al valor de solubilidad del PP. La similitud de solubilidades junto a la ausencia de discontinuidades, nos indica que existe miscibilidad entre el PP y el PLA, aunque hay que resaltar que ésta es muy pobre.

El índice de fluidez de las mezclas que contienen PLA es el que presenta un mayor aumento dentro del grupo de sistemas estudiados. El MFI de PP reciclado es de $11,8 \text{ gr}/10\text{min}$, mientras que para la mezcla de PP reciclado con un 5% de PLA en peso el MFI es de $51,2 \text{ gr}/10\text{min}$. Sin embargo, para las mezclas de TPS el MFI se mantiene constante.

Del análisis termogravimétrico realizado antes y después de la exposición bajo condiciones de compostaje, cabe destacar que el residuo de PLA hace que se inicie la degradación del PP y del PLA a temperaturas inferiores. Sin embargo, ocurre lo contrario cuando los residuos utilizados son de TPS y PHB. Esto último puede deberse a que el PHB y el TPS experimentan un aumento en la cristalización durante el periodo de compostaje y antes de degradarse.

Referencias

1. Fekete, E., E. Foldes, and M. Pukanszky, *Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends*. *European Polymer Journal*, 2005. 41(4): p. 727-736.
2. Graebing, D. and P. Bataille, *Polypropylene polyhydroxybutyrate blends- preparation of a grafted copolymer and its use as surface-active agent*. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1994. 33(3): p. 341-356.
3. Martins, A.B. and R.M.C. Santana, *Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends*. *Carbohydrate Polymers*, 2016. 135: p. 79-85.
4. Lanzotti, A., et al., *The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer*. *Rapid Prototyping Journal*, 2015. 21(5): p. 604-617.
5. Gerard, T., et al., *Poly lactide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends: Morphology and mechanical properties*. *Express Polymer Letters*, 2014. 8(8): p. 609-617.
6. Kaseem, M., K. Hamad, and F. Deri, *Rheological and mechanical properties of polypropylene/thermoplastic starch blend*. *Polymer Bulletin*, 2012. 68(4): p. 1079-1091.
7. Rosa, D.S., et al., *Starch plasticized with glycerol from biodiesel and polypropylene blends*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010. 102(1): p. 181-186.
8. Lee, H.S. and J.D. Kim, *Effect of a hybrid compatibilizer on the mechanical properties and interfacial tension of a ternary blend with polypropylene, poly(lactic acid), and a toughening modifier*. *Polymer Composites*, 2012. 33(7): p. 1154-1161.
9. Sadi, R.K., et al., *Compatibilization of polypropylene/poly(3-hydroxybutyrate) blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 123(6): p. 3511-3519.
10. Arrieta, M.P., et al., *Development of flexible materials based on plasticized electrospun PLA-PHB blends: Structural, thermal, mechanical and disintegration properties*. *European Polymer Journal*, 2015. 73: p. 433-446.

11. Dolores, S.M., et al., *Influence of biodegradable materials in the recycled polystyrene*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014. 131(23).
12. Navarro, R., et al., *The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. 195(1-3): p. 110-116.
13. Sanchez-Jimenez, P.E., et al., *Quantitative Characterization of Multicomponent Polymers by Sample-Controlled Thermal Analysis*. *Analytical Chemistry*, 2010. 82(21): p. 8875-8880.
14. Navarro, R., et al., *Process behavior of compatible polymer blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 124(3): p. 2485-2493.
15. Parres, F., et al., *Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents*. *Journal of Materials Science*, 2008. 43(9): p. 3203-3209.
16. MacAubas, P.H.P. and N.R. Demarquette, *Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers*. *Polymer Engineering and Science*, 2002. 42(7): p. 1509-1519.
17. Ferrandiz, S., et al., *Prediction of properties value in thermoplastic mixtures applying box equivalent model incompatibility in recycled polymer blends*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2013. 15(7-8): p. 662-666.
18. Odelius, K., et al., *Polyesters with small structural variations improve the mechanical properties of polylactide*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 127(1): p. 27-33.
19. Pang, M.M., M.Y. Pun, and Z.A.M. Ishak, *Degradation studies during water absorption, aerobic biodegradation, and soil burial of biobased thermoplastic starch from agricultural waste/polypropylene blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 129(6): p. 3656-3664.
20. Ebadi-Dehaghani, H., et al., *Microstructure and non-isothermal crystallization behavior of PP/PLA/clay hybrid nanocomposites*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015. 121(3): p. 1321-1332.
21. Arcana, I.M., et al., *Synthesis of polyblends from polypropylene and poly(R,S)-beta-hydroxybutyrate, and their characterization*. *Polymer International*, 2006. 55(4): p. 435-440.

22. Sundararaj, U. and P. Ghodgaonkar, *Effect of compatibilization in immiscible polymer blends. Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1996. 212: p. 277-PMSE.
23. Goonoo, N., A. Bhaw-Luximon, and D. Jhurry, *Biodegradable polymer blends: miscibility, physicochemical properties and biological response of scaffolds. Polymer International*, 2015. 64(10): p. 1289-1302.
24. Kim, H.S. and H.J. Kim, *Miscibility and performance evaluation of natural-flour-filled PP/PBS and PP/PLA bio-composites. Fibers and Polymers*, 2013. 14(5): p. 793-803.
25. Arrieta, M.P., et al., *Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. European Polymer Journal*, 2014. 50: p. 255-270.
26. Du, Y.L., et al., *Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. Polymer Testing*, 2008. 27(8): p. 924-930.
27. Arrieta, M.P., et al., *PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. Polymer Degradation and Stability*, 2014. 107: p. 139-149.
28. Ghozali, M. and E.N. Rohmah. *Synthesis of PP-g-MA as compatibilizer for PP/PLA Biocomposites : Thermal, Mechanical and Biodegradability Properties. in 2nd International Symposium on Applied Chemistry (ISAC). 2016. Tangerang, INDONESIA: Amer Inst Physics.*

3. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL PET RECICLADO CON MATERIALES BIODEGRADABLES

3. Influencia de los polímeros biodegradables en polietilentereftalato reciclado.

En este capítulo se ha estudiado la influencia de los materiales biodegradables en la recuperación del polietilentereftalato (PET), para ello se han añadido diferentes porcentajes de PLA, TPS y PHB en peso al PET reciclado y las diferentes muestras han sido caracterizadas.

El proceso de blending se ha realizado mediante extrusión de las diferentes muestras, el conformado se ha realizado a altas temperaturas, ya que el PET reciclado debe de procesarse entre los 260°C y 270°C, siendo una temperatura de procesado muy elevada para los materiales biodegradables [1]. Después de la extrusión las diferentes mezclas fueron estudiadas, mediante diferentes ensayos, para comprobar la influencia que generan pequeñas cantidades de polímeros biodegradables en las propiedades del PET reciclado. Las propiedades estudiadas fueron: propiedades mecánicas a tracción, FTIR, DSC, degradación en un reactor de compostaje y TGA.

Además, en este capítulo se ha estudiado el envejecimiento natural de las mezclas al cabo de un año, para comprobar si las propiedades de las mezclas realizadas de PET reciclado con material biodegradable se ven modificadas con el paso del tiempo. Debido a que los materiales biodegradables pueden degradarse con el tiempo, modificando tanto las propiedades mecánicas y térmicas[2, 3].

3.1 Propiedades mecánicas

Los compuestos realizados con PET reciclado y polímeros biodegradables (PLA, PHB y TPS) han sido analizados determinando las propiedades a tracción.

Respecto a la resistencia a tracción, las mezclas de PET-PLA muestran una ligera pérdida de propiedades[4], pasando de 62,30 MPa [2, 5] del PET reciclado a entre 53 y 57 MPa de las muestras que contienen PLA, que representa una pérdida entre un 10-15% de esta propiedad. Sin embargo, el alargamiento a la rotura presenta un comportamiento diferente, a porcentajes inferiores a 2,5% de PLA el alargamiento es similar al PET reciclado, pasando de 280% de la muestra PET reciclado a 305,3 % para la muestra con un 2,5% de PLA. Sin embargo, porcentajes de PLA superiores, el alargamiento se ve gravemente afectando disminuyendo a 64,5% de alargamiento para la muestra con un 5% de PLA y sin ningún tipo de alargamiento para la muestra

con un 15% de PLA. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 60, Figura 90 y Figura 91.

Tabla 60. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de PLA

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est. (%)
PET	62,3	1,6	280,0	4,9
PET/ PLA 2,5	54,2	1,7	305,3	4,6
PET/ PLA 5	55,1	0,6	64,5	7,7
PET/ PLA 7,5	57,2	1,0	56,4	15,1
PET/ PLA 10	53,8	1,8	18,2	4,5
PET/ PLA 15	53,3	2,6	-	-

En las mezclas realizadas con PET reciclado y diferentes porcentajes de PHB se observa una disminución progresiva de resistencia a tracción y alargamiento a medida que aumenta el porcentaje de PHB en el sistema, tal y como se puede observar en la Tabla 61, Figura 90, Figura 91. En el caso de la resistencia se observa que la adición de PHB en el sistema provoca un descenso de esta propiedad pasando de 62,3 MPa del PET reciclado y disminuye lentamente, pasando de 56,5 MPa de la muestra PET-PHB 2,5 hasta los 35,3 MPa de la muestra PET-PHB 15. En el caso del alargamiento se observa una disminución muy brusca de esta propiedad con un porcentaje de 2,5% de PHB, pasando de un alargamiento del PET reciclado de 280% a 56,4 % de alargamiento para la muestra PET-PHB 2,5; a mayores porcentajes de PHB el alargamiento sigue disminuyendo hasta el 3% de la muestra con un 15% de PHB.

Si comparamos estos resultados con los obtenidos en las mezclas de PET-PLA, se aprecia que el PHB provoca una merma de las propiedades a tracción en el PET reciclado más significativa que el PLA.

Tabla 61. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de PHB

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est. (%)
PET	62,3	1,6	280,0	5,0
PET/ PHB 2,5	56,5	0,8	56,4	7,7
PET/ PHB 5	52,2	1,2	16,2	6,6
PET/ PHB 7,5	49,7	0,8	15,2	2,0
PET/ PHB 10	44,5	1,0	15,8	2,2
PET/ PHB 15	35,3	2,0	3,0	0,6

Las propiedades mecánicas de las muestras realizadas con PET reciclado y TPS se puede observar en la Tabla 62, Figura 90 y Figura 91. Respecto a la resistencia a tracción, se observa que porcentajes de 2,5 y 5% de TPS provocan una disminución progresiva de esta propiedad, con valores de 58,0 MPa y 47,3 MPa, respectivamente, sin embargo, a mayores porcentajes de TPS la resistencia se mantiene entre 41 y 48 MPa.

La evolución del alargamiento en el sistema PET-TPS es similar al del sistema PET-PHB, ya que la aparición de este material provoca un fuerte descenso del alargamiento del PET reciclado, sin importar la cantidad de TPS en el sistema, ya que el PET reciclado presenta un alargamiento de 280,0 MPa y el alargamiento de las muestras con TPS está entre 6 y 20 MPa.

Una vez analizados las propiedades mecánicas de los tres sistemas, PET-PLA, PET-PHB y PET-TPS, se observa que el material biodegradable que menos afecta las propiedades del PET reciclado es el PLA, aunque la presencia de este biopolímero a porcentajes superiores a 2,5% genera una importante pérdida en alargamiento a la rotura.

Tabla 62. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de TPS

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est. (%)
PET	62,3	1,6	280,0	5,0
PET/ TPS 2,5	58,0	6,1	10,5	0,7
PET/ TPS 5	47,3	1,7	13,7	3,3
PET/ TPS 7,5	41,3	3,0	5,6	1,7
PET/ TPS 10	47,7	0,2	11,3	0,9
PET/ TPS 15	46,4	1,6	20,0	4,7

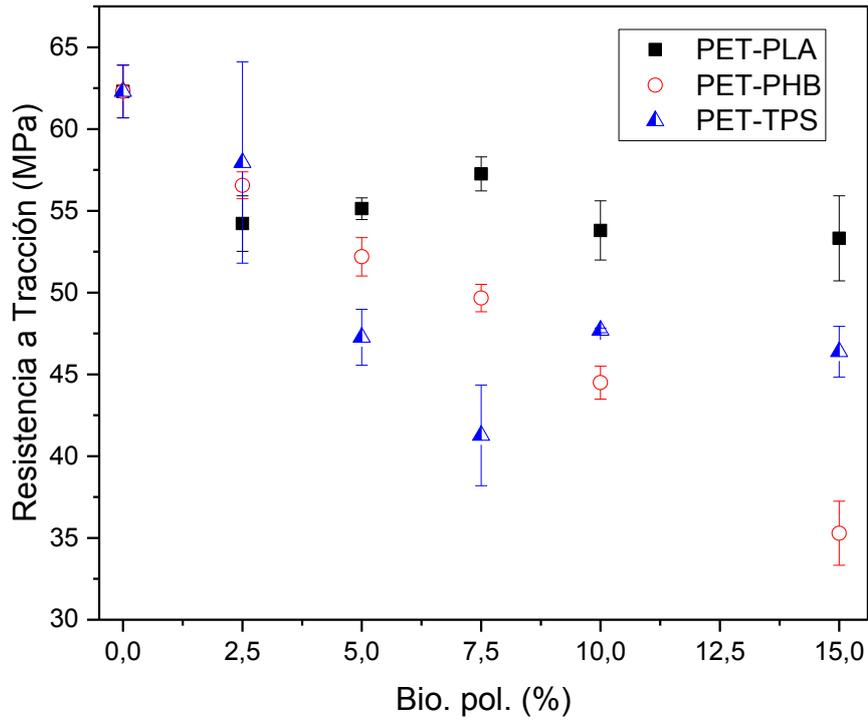


Figura 90. Resistencia a tracción del PET vs polímeros biodegradables

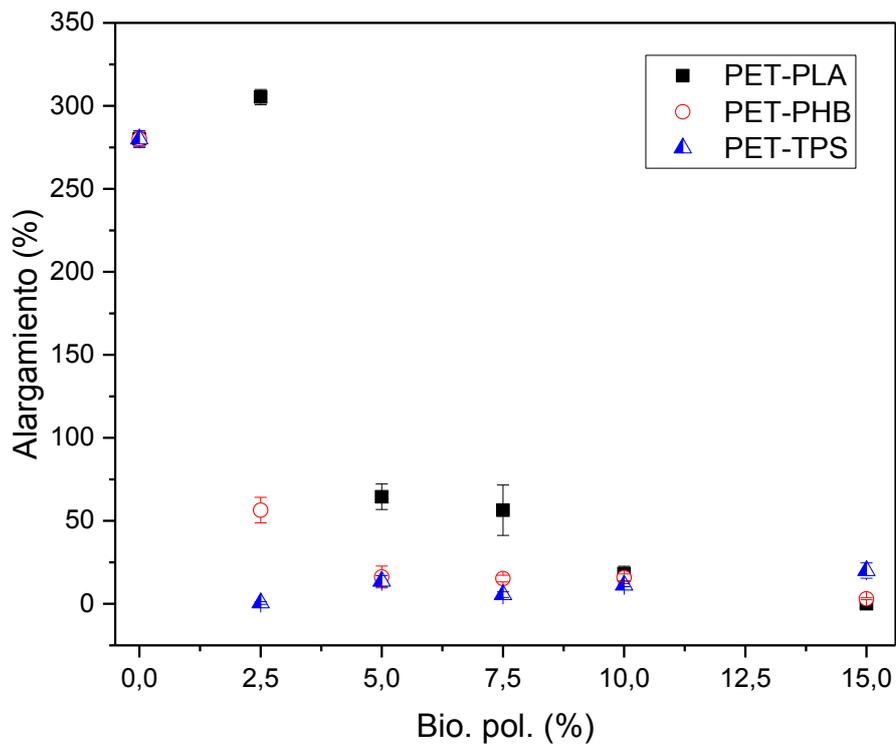


Figura 91. Alargamiento a la rotura del PET vs polímeros biodegradables

El módulo de Young de las diferentes mezclas PET reciclado-biopolímeros ha sido calculada según la Ecuación 1, tal y como indica la norma ISO-527. Los resultados se pueden observar en la Tabla 63, Tabla 64, Tabla 65 y Figura 95.

La evolución del módulo de Young para los sistemas PET-PLA y PET-PHB es similar, pequeños porcentajes de polímero biodegradable provoca una disminución importante del módulo, pasando de 1,7 GPa del PET reciclado a 1,2 GPa para las muestras PET-PLA 2,5 y PET-PHB 2,5; pero a porcentajes superiores al 5% de biopolímero el módulo se recupera, entre 1,5 y 1,6 GPa para las muestras PET-PLA, y entre 1,4 y 1,5 GPa para las muestras PET-PHB.

Tabla 63. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de PLA.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PET con % Biodegradable		
PET	1683	38,8
PET/ PLA 2,5	1248	71,0
PET/ PLA 5	1494	138,6
PET/ PLA 7,5	1574	38,2
PET/ PLA 10	1543	47,8
PET/ PLA 15	1553	100,4

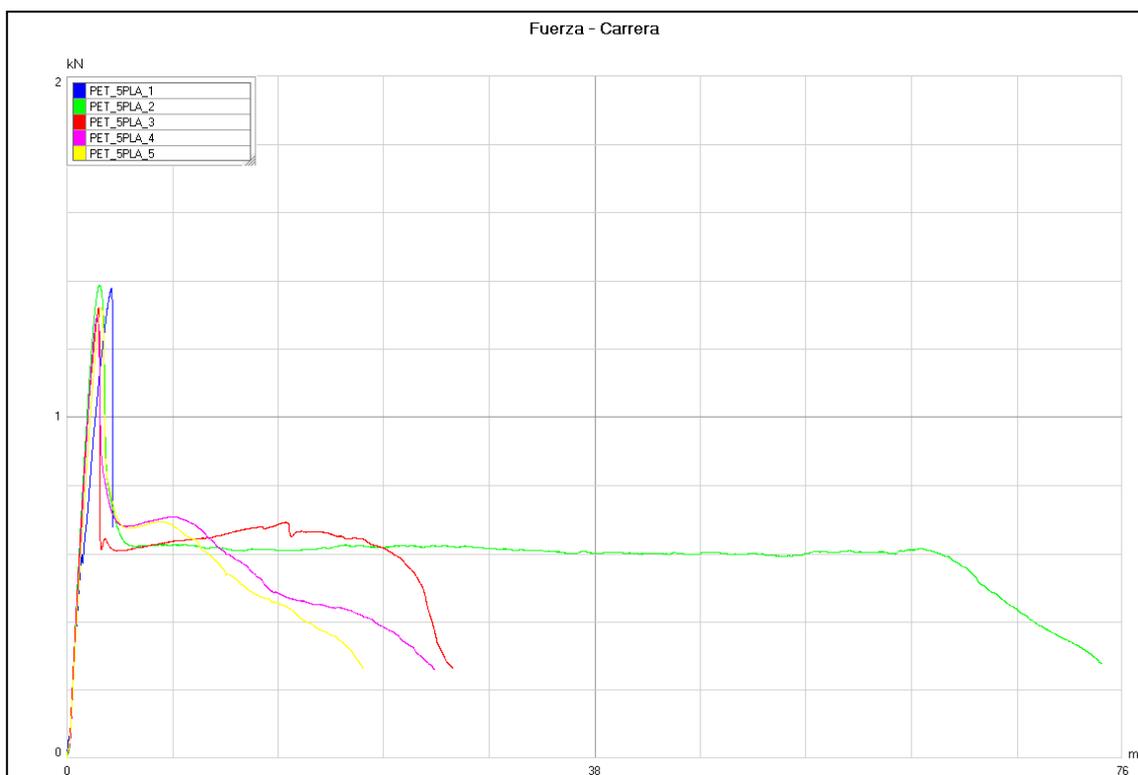


Figura 92. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras PET con un 5% de PLA.

Tabla 64. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de PHB.

Material	Módulo de Young		
	PET con % Biodegradable	MPa	Desv. est. (MPa)
PET		1683	38,8
PET/ PHB 2,5		1225	87,9
PET/ PHB 5		1388	55,8
PET/ PHB 7,5		1471	62,6
PET/ PHB 10		1429	79,3
PET/ PHB 15		1467	91,0

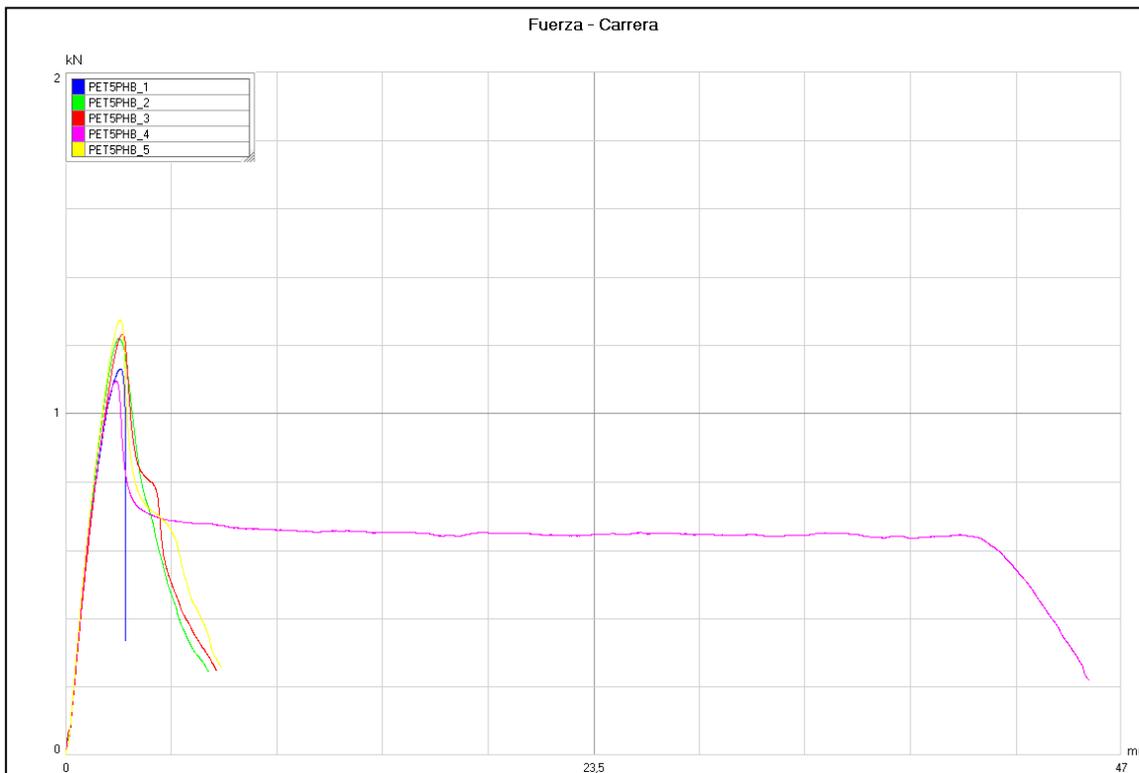


Figura 93. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PET con un 5% de PHB.

La evolución del módulo de Young en el sistema PET-TPS es diferente a los sistemas PET-PLA y PET-PHB, ya que el módulo de Young disminuye progresivamente conforme aumenta el porcentaje de TPS en el sistema y no se observa el brusco descenso de esta propiedad a bajos porcentajes, tal y como se aprecia en los sistemas PET-PLA y PET-PHB.

Como se ha comentado anteriormente a medida que aumenta el porcentaje de TPS disminuye el módulo de Young, tal y como se observa en la Figura 95, A bajos porcentajes de TPS, 2,5%, se observa una ligera disminución, hasta los 1665 MPa, valor muy próximo a 1683 MPa del PET reciclado, a mayores porcentajes de TPS se observa una disminución progresiva hasta alcanzar los 1297 MPa de la muestra PET-TPS 15.

Tabla 65. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de TPS.

Material	Módulo de Young	
	PET con % Biodegradable	Desv. est. (MPa)
PET	1683	38,8
PET/ TPS 2,5	1665	44,0
PET/ TPS 5	1569	5,20
PET/ TPS 7,5	1449	66,2
PET/ TPS 10	1471	86,1
PET/ TPS 15	1297	29,7

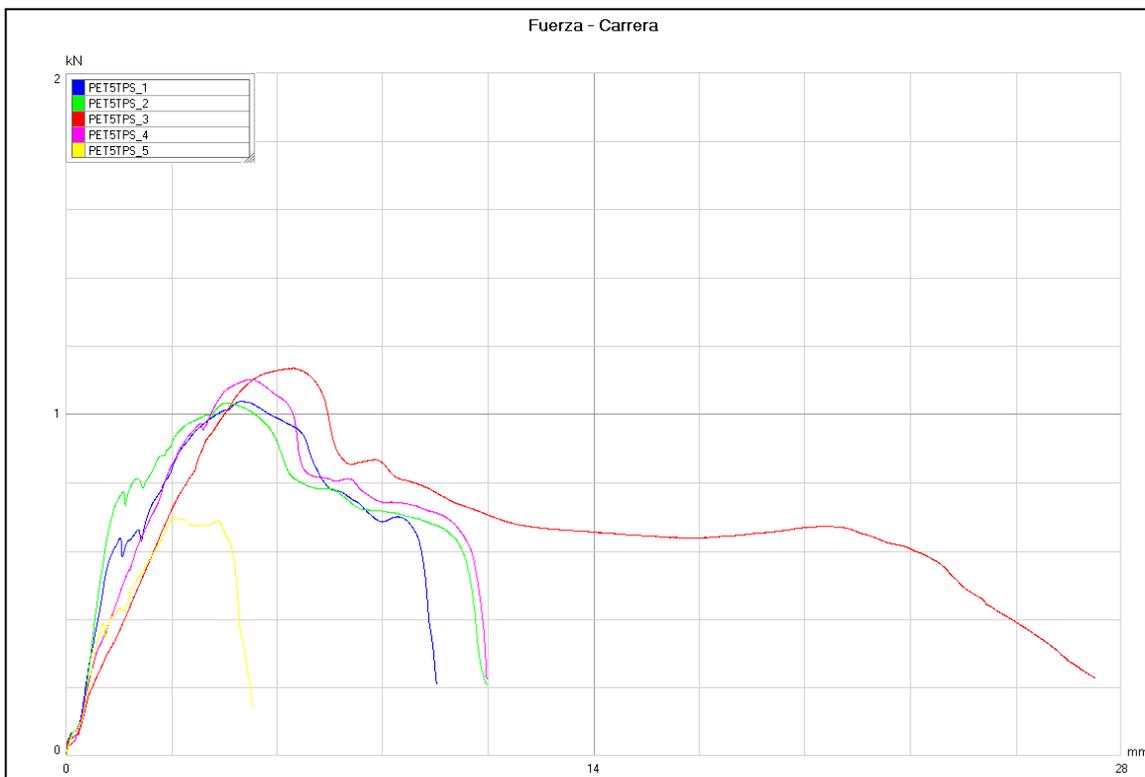


Figura 94. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras PET con un 5% de TPS.

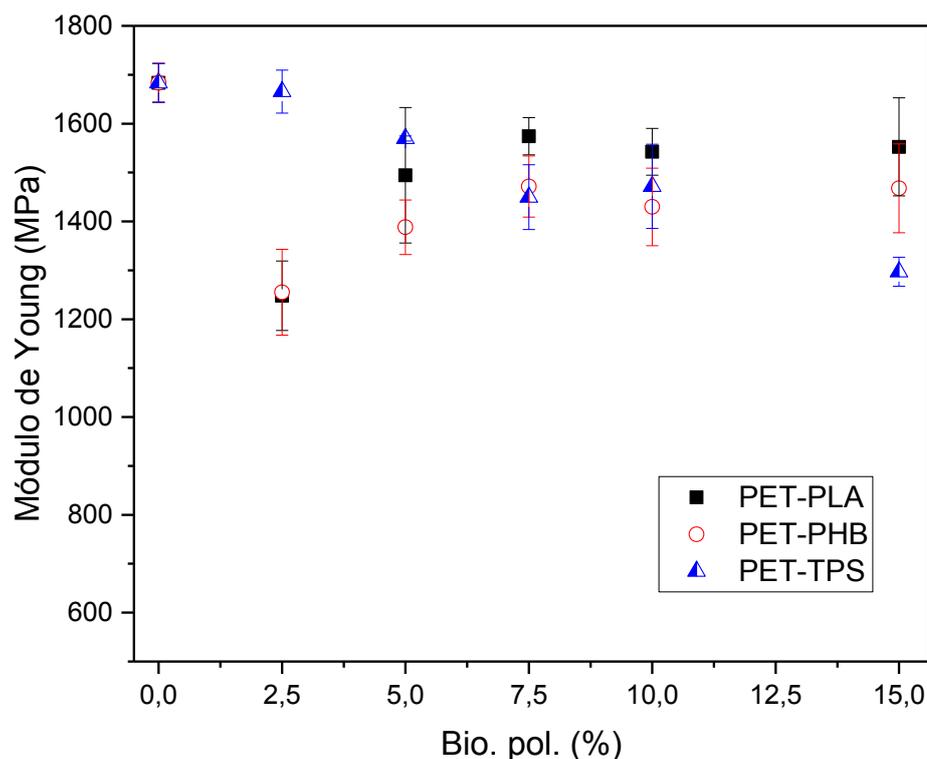


Figura 95. Módulo de Young del PET vs porcentaje de polímeros biodegradables.

La dureza de las diferentes mezclas de PET reciclado con los diferentes polímeros biodegradables se pueden observar en las Tabla 66, Tabla 67, Tabla 68 y Figura 96. Se aprecia que la adición de PLA y PHB en el PET reciclado no afecta significativamente esta propiedad, ya que se mantiene más o menos constante entre 80 y 82 shore D, aunque se observa un pequeño incremento de esta propiedad a porcentajes superiores al 10% de PLA y PHB. La dureza del PET reciclado si se ve más afectada por la adición del TPS, a pequeños porcentajes de este biopolímero la dureza se mantiene constante a 80 Shore D, pero a porcentajes superiores a 7,5% la dureza disminuye levemente hasta 77,3 Shore D de la muestra con un 15% de TPS.

Tabla 66. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de PLA.

Material	Dureza	
PET con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PET	80,6	0,5
PET/ PLA 2,5	80,3	0,8
PET/ PLA 5	80,1	1,3
PET/ PLA 7,5	80,1	1,5
PET/ PLA 10	81,1	0,7
PET/ PLA 15	81,1	0,4

Tabla 67. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de PHB.

Material	Dureza	
PET con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PET	80,6	0,5
PET/ PHB 2,5	80,9	1,3
PET/ PHB 5	80,4	0,5
PET/ PHB 7,5	80,6	1,5
PET/ PHB 10	81,6	0,9
PET/ PHB 15	81,7	0,6

Tabla 68. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de TPS.

Material	Dureza	
PET con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PET	80,6	0,5
PET/ TPS 2,5	80,4	1,3
PET/ TPS 5	80,2	0,7
PET/ TPS 7,5	78,7	0,9
PET/ TPS 10	78,3	1,1
PET/ TPS 15	77,3	1,4

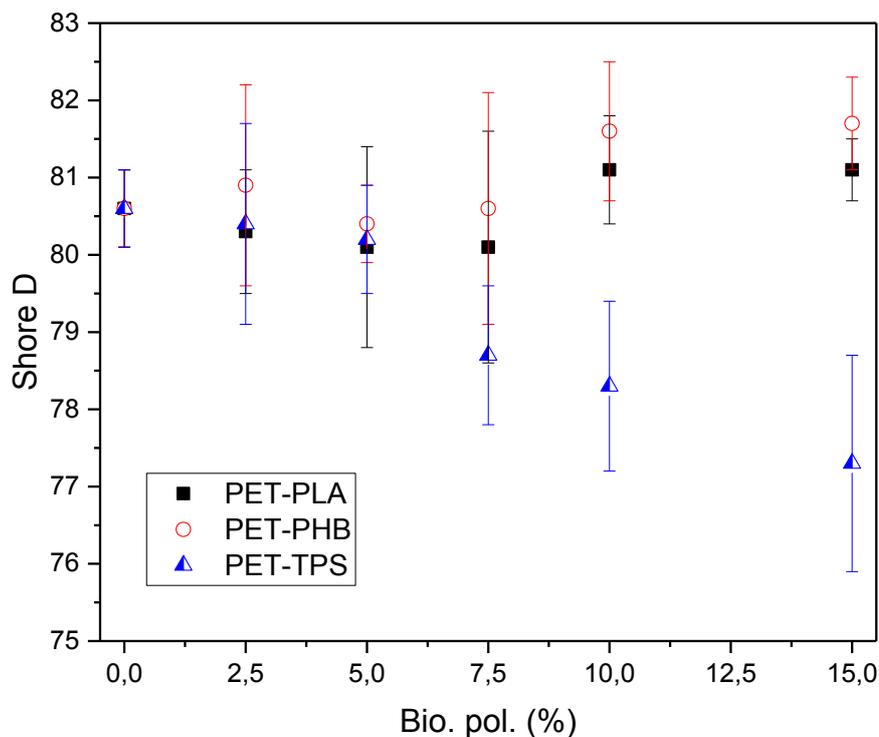


Figura 96. Dureza Shore D del PET reciclado con los diferentes materiales biodegradables.

3.2 Detección de los materiales biodegradables en polímeros reciclados de polietilentereftalato

El estudio con FTIR se ha realizado con la finalidad de identificar polímeros biodegradables en el PET reciclado, tal y como se hizo en los anteriores capítulos con las mezclas PS y PP. Sin embargo, el PET presenta enlaces C=O [6] en su estructura que pueden dificultar este proceso, ya que las bandas que diferenciaban los polímeros bio, PLA, PHB y TPS, de los polímeros reciclados, PS y PP, se situaban entre 1790 y 1700 cm^{-1} y eran debidas al enlace carbonilo presente en la estructura del PLA y del PHB y de los plastificantes presentes en el TPS. Tal y como se aprecia en la Figura 97, se observa una banda característica del grupo carbonilo entre 1700 y 1800 cm^{-1} en los espectros del PET reciclado y de las mezclas de PET con un 15% de PHB, PLA y TPS, esta banda impide la identificación de los polímeros biodegradables en el PET reciclado, ya que el PET presenta enlaces carbonilos en su estructura y los espectros de los polímeros biodegradables se solapan con el espectro del PET sin observar una clara modificación de algunos de las bandas características del PET. Por tanto, la técnica FTIR no es una técnica adecuada para la identificación de la presencia polímeros biodegradables en PET reciclado.

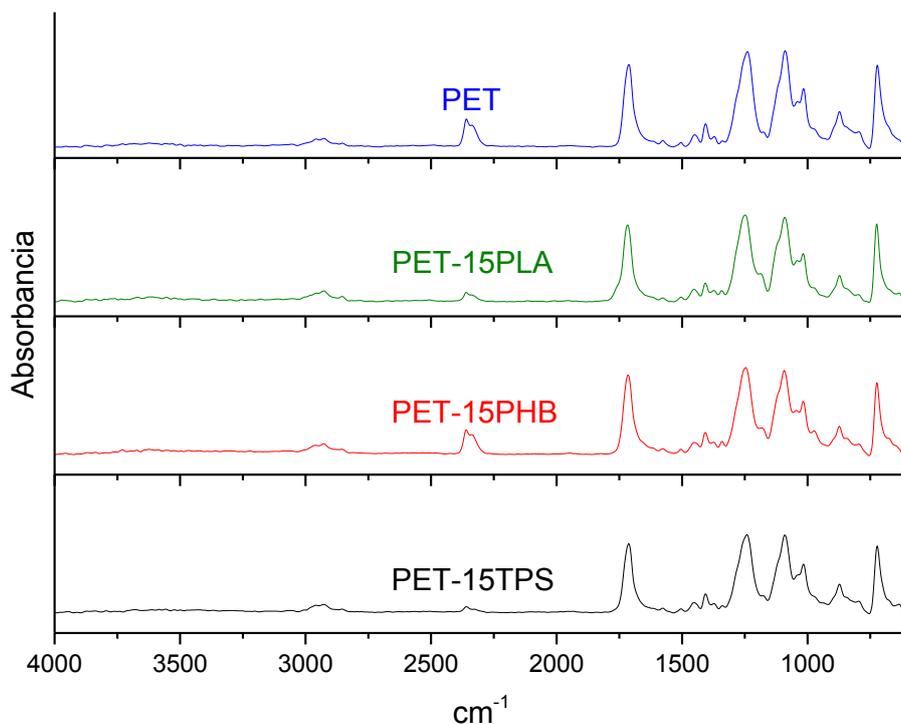


Figura 97. Espectro FTIR del PET y PET con un 15% en peso de PLA, PHB y TPS.

3.3 Miscibilidad de los polímeros

La afinidad relativa del PET y los polímeros biodegradables, PLA, PHB y TPS, se ha estimado usando el parámetro de solubilidad (δ) mediante el método de Small, tal y como se realizó en los capítulos anteriores con las mezclas de PS reciclado y polímeros biodegradables y PP reciclado y polímeros biodegradables.

El cálculo del parámetro de solubilidad de los distintos polímeros utilizados en las diferentes mezclas, PET con polímeros biodegradables, se ha realizado a partir de las constantes de atracción molar de los grupos funcionales, F , de la densidad del material, ρ , y de la masa molar de la unidad repetitiva, M_n , mediante la ecuación del parámetro de solubilidad [7].

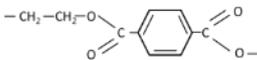
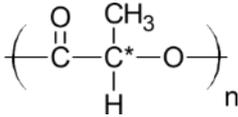
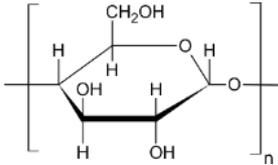
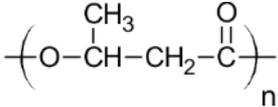
Para el cálculo de δ de los diferentes polímeros se han usado las constantes de atracción molar de los distintos grupos funcionales representadas en la Tabla 69, así se tiene en cuenta la contribución que cada grupo tiene en la estructura global de la molécula.

Tabla 69. Constantes de atracción molar de Small para algunos grupos funcionales.

Grupo	F (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
-CH ₃	214
-CH ₂ -	133
-CH<	28
>C<	-93
-OH	83
-O-	70
-H (variable)	80-100
>C=O	275

Los resultados del cálculo de δ pueden verse en la Tabla 70, el δ del PET es de 21,8 MPa^{1/2} valor muy cercano al del PHB que presenta un δ de 21,4 MPa^{1/2}, por tanto, estos polímeros presentan una buena afinidad y serían miscibles si no interviniesen otros factores como la temperatura de procesado. El δ del PLA se sitúa entre 19,1-20,1 MPa^{1/2}, valor un poco más alejado, lo que indica que la miscibilidad entre el PET y el PLA será peor que entre el PET y el PHB, y por último el TPS presenta un δ muy diferente al PET, ya que presenta un valor de 8,4 MPa^{1/2} y prácticamente estos dos polímeros serán inmiscibles.

Tabla 70. Valores de los parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.

Polímero	Estructura	$\delta_{(cal)}(\text{MPa}^{1/2})$
PET		21,8
PLA		19,1-20,1
TPS		8,4
PHB		21,4

Para corroborar los resultados obtenidos mediante el cálculo del parámetro de solubilidad se realizaron micrografías mediante FESEM, microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la marca Zeiss Ultra, de muestras rotas mediante impacto de las diferentes mezclas estudiadas para observar si entre los diferentes polímeros existen miscibilidad o no entre los componentes de la mezcla. En la Figura 98.a.1 y Figura 98.a.2 se puede observar la micrografía del PET-15%PLA, se aprecia una miscibilidad parcial, ya que aunque se observa una separación de fases por la presencia de alguna esfera de PLA y huecos, estos son muy pequeños, inferiores a 1 μm , lo que indica una cierta miscibilidad. En la fractura de la muestra PET-15%PHB, Figura 98.b.1 y Figura 98.b.2, se puede observar que no hay inmiscibilidad entre el PET y el PHB ya que no se aprecia una separación de fases y las cargas presentes en el PHB están bien integradas en la matriz con una buena adhesión, aunque se observa que la superficie es muy rugosa y presenta muchos huecos pero estos pueden ser debidos a los gases producidos por la degradación del PHB durante el conformado de la mezcla, ya que la temperatura de procesado del PET es muy superior a la temperatura de degradación térmica del PHB, estos huecos se comportan como concentrador de tensiones provocando una disminución en las propiedades mecánicas de las mezclas PET-PHB [8], tal y como se ha observado en anteriormente. En el caso de la mezcla PET-15%TPS, Figura 98.c.1 y Figura 98.c.2, las micrografías muestran cierta miscibilidad, ya que aunque se observa una separación de fases se observa cierta miscibilidad de alguno de los componentes presentes en el TPS, ya que la superficie de rotura presenta una rugosidad característica de mezclas parcialmente miscibles[9-11]. La miscibilidad parcial observada en las mezclas PET-PLA y PET-TPS repercute en las propiedades mecánicas y térmicas del material como se ha visto anteriormente, ya que la separación de fases en forma de esferas o huecos genera concentraciones de tensiones [12-16].

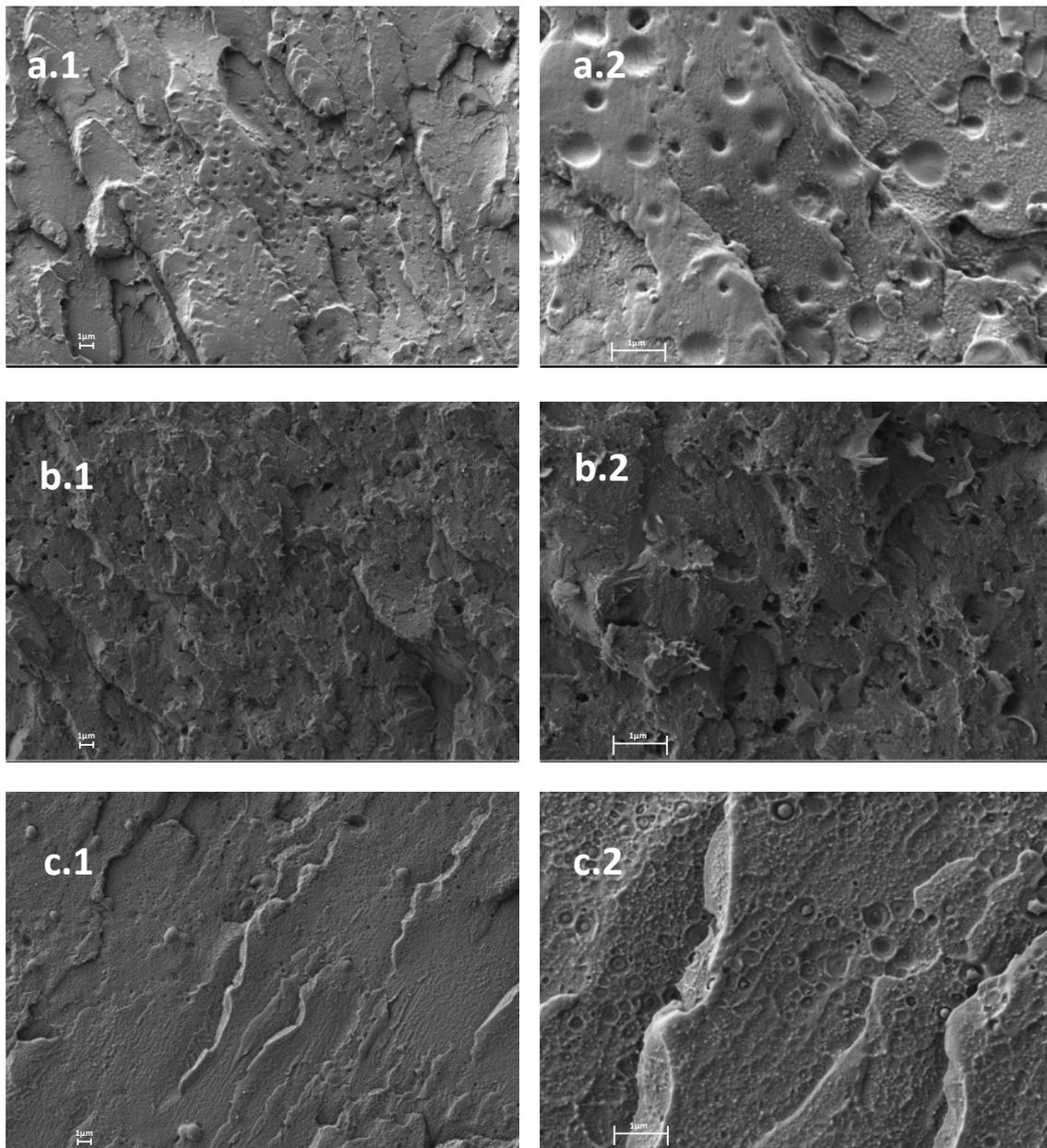


Figura 98. Imágenes FESEM de las muestras (a) PET-15%PLA, (b) PET-15%PHB y (c) PET-15%TPS a diferentes aumentos, a.1, b.1 y c.1 a 2500x aumentos y a.2, b.2 y c.2 a 10000x aumentos.

3.4 Caracterización térmica

La caracterización térmica de las muestras PET reciclado y las mezclas de PET con 5, 10 y 15% de polímeros biodegradables se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido. Los resultados obtenidos, como temperatura de cristalización, temperatura de fusión y entalpías se pueden consultar en la Tabla 71, Tabla 72 y Tabla 73 y los diferentes gráficos calorimétricos se pueden observar en la Figura 99, Figura 100, Figura 101 y Figura 102.

En la Figura 99 se observa la curva calorimétrica del PET reciclado, en el primer calentamiento se puede apreciar que la T_g se encuentra a 73,5°C seguida de un pico de cristalización en frío situado a 125,7 °C y posteriormente se produce la fusión del material a una temperatura de 255,8 °C. En el enfriamiento solo se aprecia un pico de cristalización situado a 203,2 °C y en el segundo calentamiento el pico característico de la cristalización en frío no aparece debido a que el enfriamiento se ha realizado con la suficiente lentitud para provocar la cristalización de toda la parte semicristalina, por otro lado, se aprecia que el pico de fusión está formado por dos picos, uno a 252,1 °C y otro alrededor de 240 °C, debido posiblemente a que el PET reciclado esté compuesto por PET con diferente peso molecular o que se haya producido hidrólisis durante el conformado del PET disminuyendo la longitud de algunas cadenas.[17-19]

Las propiedades calorimétricas del PET reciclado se ven afectadas con la presencia de polímeros biodegradables. La incorporación de PLA en el PET reciclado provoca una disminución de la temperatura de fusión y de la entalpía de fusión, tanto en el primer como en el segundo calentamiento; se observa que la presencia de un 10% de PLA en el PET reciclado disminuye la temperatura de fusión de 252,1 °C a 237,1 °C y también disminuye la entalpía de fusión un 21% hasta los 29,5 J/g que indica que la cristalización del PET disminuye por la presencia de este biopolímero, además, la temperatura de cristalización también se ve afectada negativamente y se reduce desde 203,2 °C hasta 187,5 °C con la incorporación del 10% de PLA [20].

Tabla 71. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de PLA.

Muestra	1º Calentamiento				Enfriamiento		2º Calentamiento	
	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
PET	125,7	24,8	255,8	42,2	203,2	43,6	252,1	37,33
PET 5%PLA	125,9	25,4	251,9	43,4	195,3	37,7	246,2	31,6
PET 10%PLA	125,9	26,2	245,9	40,6	187,5	34,5	237,1	29,5
PET 15%PLA	125,7	22,8	250,4	37,7	190,5	31,4	242,1	29,3

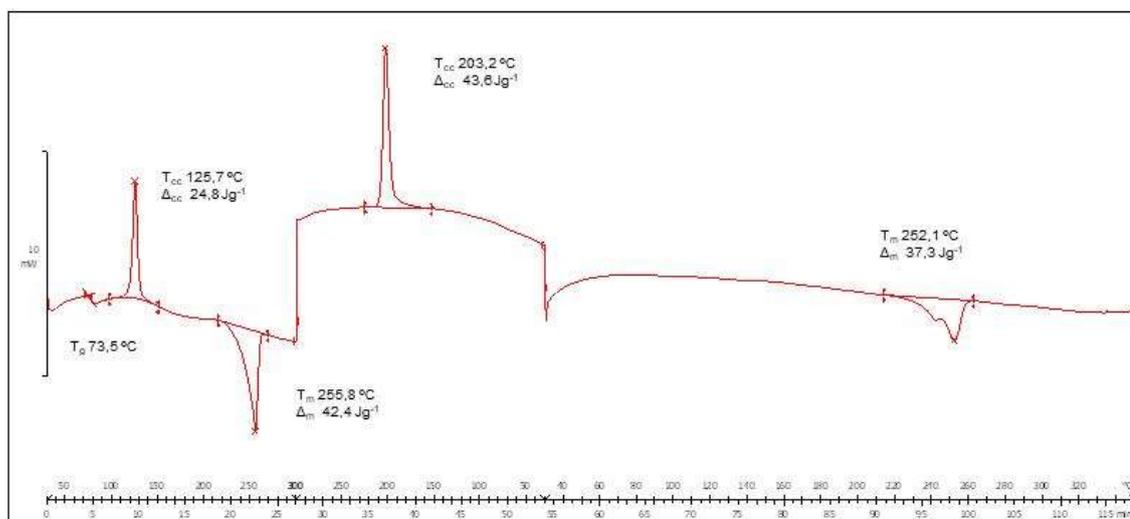


Figura 99. Curva calorimétrica del PET reciclado.

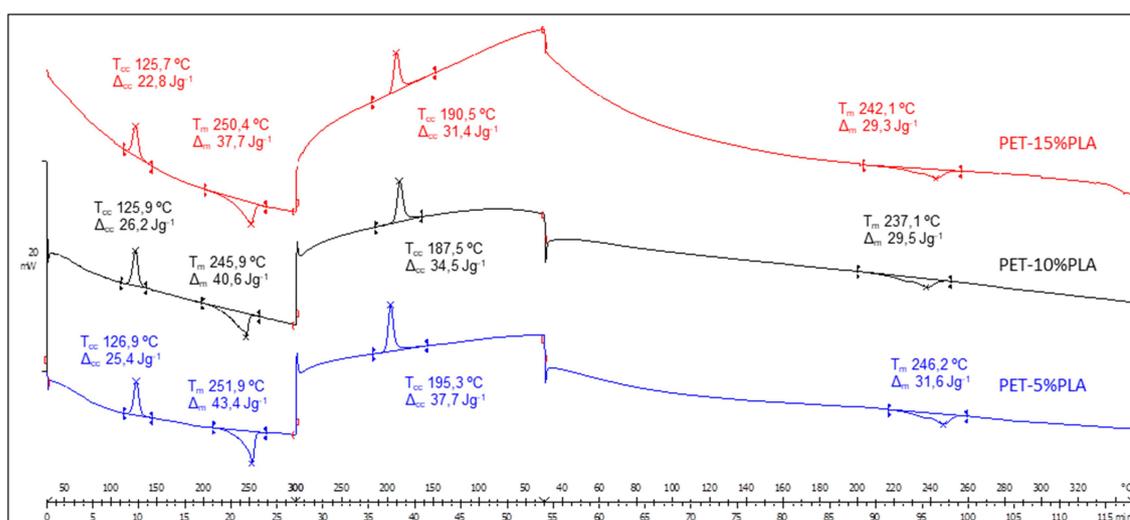


Figura 100. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PLA.

Los gráficos calorimétricos de las mezclas PET-PHB se pueden observar en la Figura 101, se puede apreciar la ausencia del pico de cristalización en frío del primer calentamiento, puede ser debido a que durante el procesado del material este tuviese suficiente tiempo de enfriamiento para cristalizar. Por otro lado, se puede apreciar que la adición de PHB en el PET reciclado provoca un descenso de la T_g desde 73,5 °C del PET reciclado a 66-68 °C de las muestras con PHB. La temperatura de fusión del PET reciclado también se ve afectada con la incorporación del PHB, ya que desciende, tanto en el primer y segundo calentamiento, entre 2 y 4 °C, sin embargo, la temperatura de cristalización en el enfriamiento se retrasa en más de 10 °C con la incorporación del PHB [21].

Tabla 72. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de PHB.

Muestra	1º Calentamiento			Enfriamiento		2º Calentamiento	
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
PET	73,5	255,8	42,2	203,2	43,6	252,1	37,3
PET 5%PHB	66,2	253,6	46,1	216,1	45,6	250,8	38,8
PET 10%PHB	68,3	253,1	37,5	217,0	42,4	250,0	37,8
PET 15%PHB	66,3	247,2	42,1	213,6	44,7	248,1	38,7

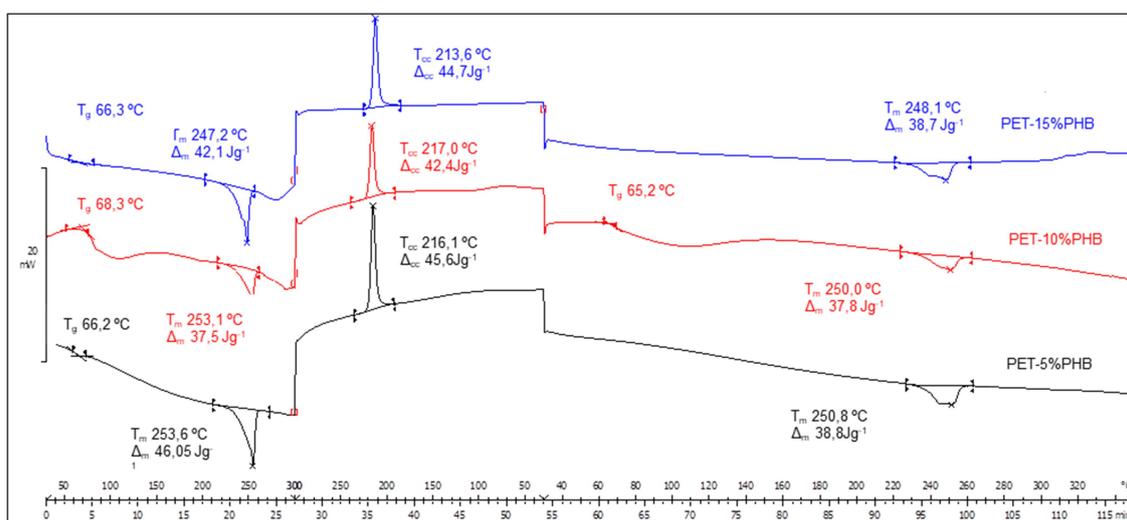


Figura 101. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PHB.

En la Figura 102 se pueden observar los gráficos calorimétricos de las mezclas PET-TPS, como ocurre con las mezclas PET-PHB no se produce cristalización en frío y solo se aprecia en el primer calentamiento la T_g , aunque solo en las muestras con 10 y 15 % PHB, y el pico de fusión, los datos indican que la adición de TPS no modifica sustancialmente la T_g y la T_m si se ve afectada levemente con una disminución de 2 °C. En cuanto a la temperatura de cristalización durante el enfriamiento se observa un ligero aumento.

Tabla 73. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de TPS.

Muestra	1º Calentamiento			Enfriamiento		2º Calentamiento	
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	T_c (°C)	ΔH_c (J g ⁻¹)	T_m (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)
PET	73,5	255,8	42,2	203,2	43,6	252,1	37,3
PET 5%TPS	-	254,5	40,3	206,5	43,8	251,4	41,5
PET 10%TPS	76,6	253,5	40,8	205,7	44,7	251,4	35,9
PET 15%TPS	73,4	253,5	35,4	205,7	38,2	250,8	37,4

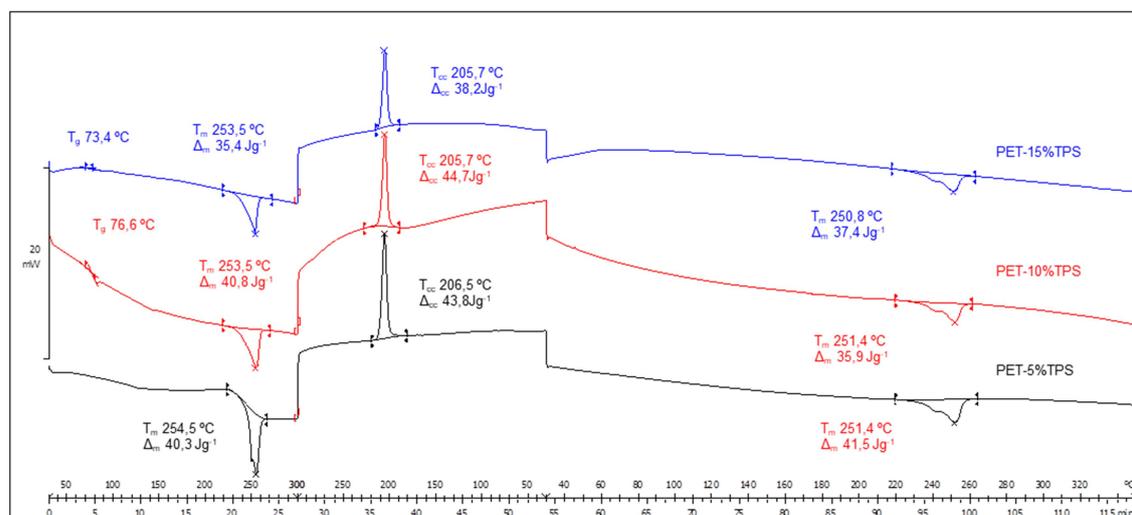


Figura 102. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-TPS.

3.5 Desintegración bajo las condiciones de compostaje

El grado de desintegración bajo condiciones de compostaje se determinó siguiendo la norma UNE-EN ISO 20200 de las diferentes mezclas de PET con un 15% en peso de polímero biodegradable. Las muestras se extrajeron a los 8, 21 y 30 días y fueron evaluadas. En la Figura 103 se puede observar el aspecto de las muestras antes y después de someterlas a condiciones de compostaje, se aprecia que las muestras con un 15% de PLA sufren una modificación de la superficie, ya que se puede observar que durante la desintegración se queda marcada la forma de la malla donde se introducen las muestras [22]. En el caso de la muestra PET-15%PHB se observa la aparición de pequeñas grietas en la superficie, y por último, en la muestra PET-15%TPS no se aprecia ninguna variación superficial significativa. A pesar de que se observan cambios ópticos en la superficie de las muestras PET-15%PHB y PET-15%PLA no se genera pérdida de masa a los 8 y 21 días, solo se observa una ligera disminución de peso en el día 30, disminuyendo el peso un 1,5% la muestra con un 15% de PLA y 0,8% la muestra con un 15% de PHB. En cambio, la muestra PET-15%TPS es muy estable y tampoco se aprecia una pérdida de peso después de enterrarlo durante 30 días en condiciones de compostaje, tal y como se puede observar en la Tabla 74.

Tabla 74. Pérdida de peso de las muestras PET-15%PLA, PET-15%PHB y PET-15%TPS después de 8, 21 y 30 días bajo condiciones de compostaje.

	Muestras iniciales	8 días degr.	21 días degr.	30 días degr.	Variación de peso
Unidades	g	g	g	g	%
PET- 15%PLA	3,05	3,05			0
	3,22		3,22		0
	3,27			3,22	1,5
PET- 15%PHB	2,79	2,79		1	0
	2,84		2,84		0
	2,49			2,47	0,8
PET- 15%TPS	2,61	2,61			0
	3,20		3,20		0
	3,09			3,09	0

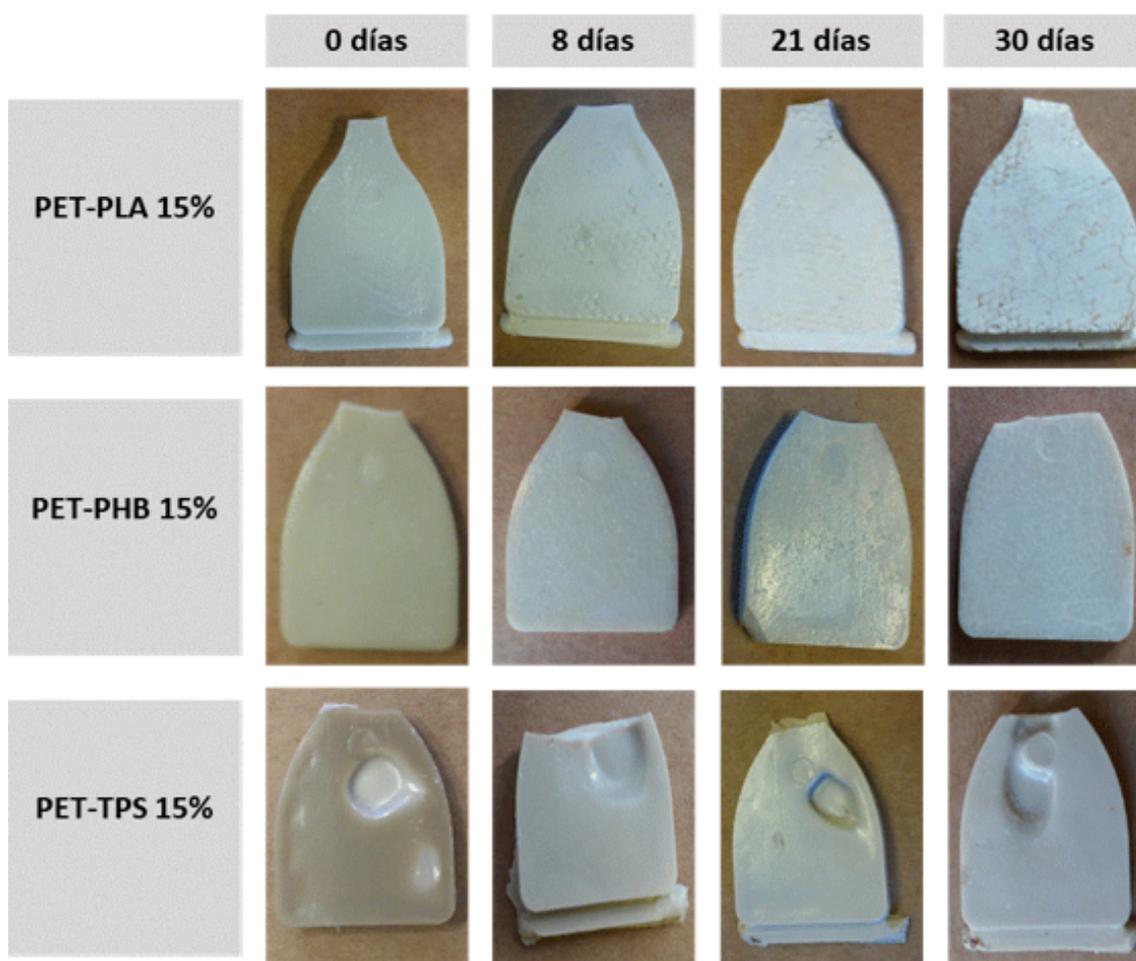


Figura 103. Imágenes de las muestras PET-15%PLA, PET-15%PHB y PET-15%TPS antes y después de someterlas a desintegración.

Una vez analizada la pérdida de masa se realizó el análisis termogravimétrico de las muestra expuestas con un 15% de material biodegradable para comprobar si las temperatura de degradación de las diferentes muestras se ha modificado después de un periodo de 30 días de desintegración bajo condiciones de compostaje. En la Figura 104 se observan las curvas TGA y DTG del PET reciclado con un 15% de PLA (Figura 104 a y b), PET reciclado con un 15 % de PHB (Figura 104 c y d) y PET reciclado con un 15% de TPS (Figura 104 e y f). Se puede observar que la degradación térmica de las mezclas PET-PLA y PET-TPS se produce en una sola etapa, sin embargo, la degradación térmica de la mezcla de PET-PHB se genera en dos etapas.

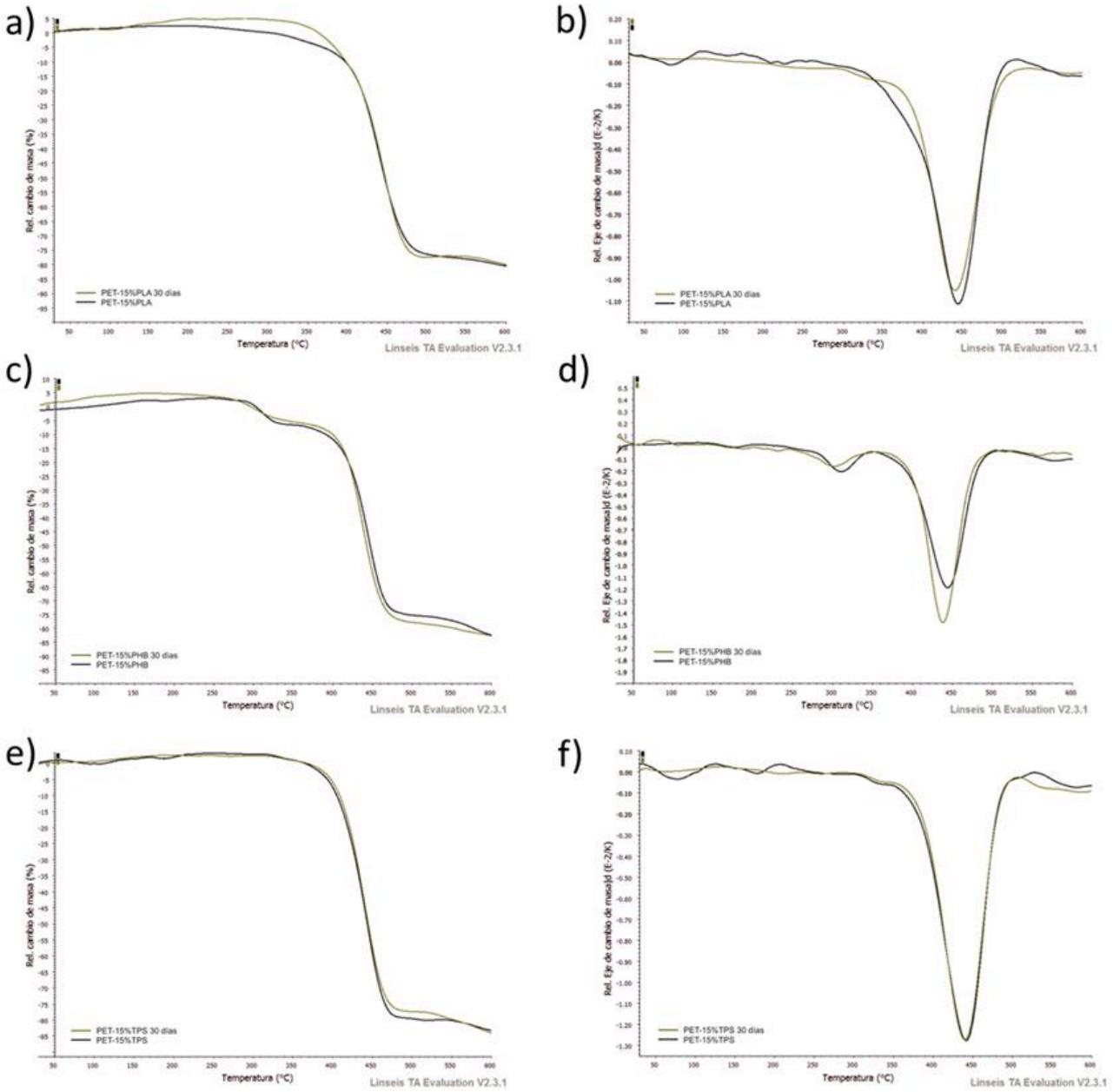


Figura 104. Análisis TGA de las mezclas después de 30 días bajo condiciones de compostaje, a) curva TGA de la muestra PET-15%PLA, b) curva DTG de la muestra PET-15%PLA, c) curva TGA de la muestra PET-15%PHB, d) curva DTG de la muestra PET-15%PHB, e) curva TGA de la muestra PET-15%TPS y f) curva DTG de la muestra PET-15%TPS.

Después de 30 días en el reactor de compostaje el inicio de la degradación de la muestra con un 15% de PLA se reduce [6, 9, 11], situándose la velocidad máxima de degradación térmica en 439,4 °C, mientras que la muestra sin tratar la presenta a 447,1 °C, además la pérdida de masa también se reduce de 82,0% a 77,9%, tal y como se puede observar en la Figura 104.a y Figura 104.b.

El análisis calorimétrico de la mezcla de PET reciclado con TPS muestra que la enterramiento de esta muestra bajo condiciones de compostaje prácticamente no genera desintegración, ya que los valores prácticamente permanecen constantes, la velocidad máxima de descomposición de la muestra sin tratar se sitúa en 442,0 °C, mientras que en la muestra enterrada durante 30 días ocurre a 441,3 °C, además se produce una pérdida de masa de 82,4% en la muestra sin enterrar mientras que la muestra enterrada pierde un 79,7% de la masa al finalizar el ensayo TGA, estos valores son muy próximo y la incorporación de TPS en el PET reciclado no provoca desintegración parcial bajo condiciones de compostaje.

Como se ha comentado anteriormente la degradación térmica de la muestra PET-15%PHB se produce en dos pasos. La primera etapa de degradación se produce alrededor de 300 °C, concretamente la velocidad máxima de degradación de la muestra sin tratar se sitúa a 311,2 °C y se produce una pérdida de masa de 9,7% y la muestra expuesta a compostaje presenta una pérdida de masa de 10,2% y la velocidad máxima de degradación se reduce a 301,8 °C, esta reducción es debida a que el PHB ha sufrido cierta degradación durante el proceso de enterramiento. En la segunda etapa de degradación se observa que la velocidad máxima de degradación se reduce de 444,0 °C de la muestra sin tratar a 438,2 °C después de la exposición de la muestra a condiciones de compostaje 30 días.

Tabla 75. Temperaturas de pérdida de masa del PET reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.

Muestra	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{90%} (°C)
PET 15%PLA	348,3	447,5	701,3
PET 15% PLA-30 días	369,0	445,7	714,1
PET 15% PHB	322,1	447,3	624,1
PET 15% PHB-30días	340,9	442,5	635,9
PET 15% TPS	393,5	444,3	629,9
PET 15% TPS-30días	398,5	445,1	612,1

3.6 Estudio de envejecimiento natural de las mezclas de PET reciclado con los polímeros biodegradables.

Debido al efecto negativo que los materiales biodegradables generan sobre el PET reciclado se consideró interesante volver a inyectar las diferentes mezclas al cabo de un año para analizar las consecuencias de degradación y envejecimientos que pueden presentar los materiales biodegradables al estar almacenados durante largos periodos de tiempo. Además, para completar el estudio también se realizaron mezclas con PBS.

3.6.1 Problemas en la inyección de las mezclas de PET reciclado con TPS y PHB

En este capítulo se ha estudiado la influencia de los materiales biodegradables (PHB y TPS) en el PET reciclado durante la inyección después de almacenar las diferentes mezclas extruidas durante 1 año. El procesado de estas mezclas se ve afectada negativamente por dos factores, primero, la temperatura de procesado del PET es muy elevada, entre 260-270 °C, muy por encima de la temperatura de degradación del TPS y del PHB; además, el proceso de envejecimiento que sufren estos polímeros biodegradables también afecta al procesado, ya que estas mezclas se inyectan peor después de su almacenamiento durante 1 año.



Figura 105. Probetas realizadas con PET reciclado con TPS a (5, 10 y 15) % wt

En la Figura 105 se observan las probetas inyectadas de PET con diferentes porcentajes en peso del TPS, 5%, 10% y 15 %, se puede apreciar que el PET reciclado presenta un color verdoso pero las mezclas con TPS presentan un color negro. Además, en el gráfico calorimétrico, Figura 106, se puede observar que el PET contaminado con un 15% de TPS envejecido provoca una disminución en más de 20

°C la T_g y T_{cc} , y la T_{deg} disminuye más de 30 °C, desde los 307,7 °C del PET reciclado a los 285,3 °C de la muestra PET-15%TPS envejecido.

Tabla 76. Datos calorimétricos de PET y PET-15%TPS después de almacenarlo 1 año.

Muestra	Transición Vítreas	Temp. cristalización		Temp. de fusión		Temp de degradación
% material	T_g °C	T_{cc} °C	ΔH_{cc} Jg ⁻¹	T_m °C	ΔH_m Jg ⁻¹	T_{deg} °C
PET	77,7	125,2	19,8	252,2	35,4	307,7
PET/ TPS 15% inyectado	51,4	98,6	27,9	253,3	40	285,3

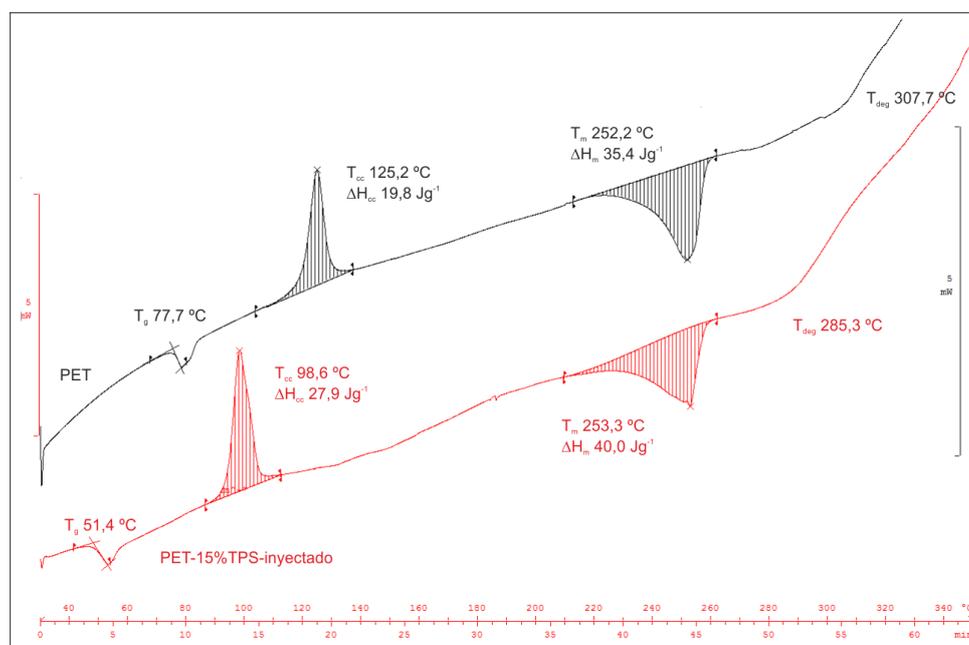


Figura 106. Gráfico calorimétrico de los materiales PET y PET-15%TPS después de almacenarlo 1 año.

En el caso de las mezclas envejecida de PET reciclado con PHB los problemas de inyección son diferentes, ópticamente no se aprecia degradación, como ocurre con las muestras PET-TPS, pero al realizar la inyección el material presenta una buena fluidez y rellena completamente la cavidad del molde pero es tan frágil que en el proceso de expulsión las probetas se rompen, tal y como se puede observar en la Figura 107. Esta fragilidad es debida a una posible degradación del PHB durante el conformado y al envejecimiento natural que sufre este material durante su almacenamiento prolongado.

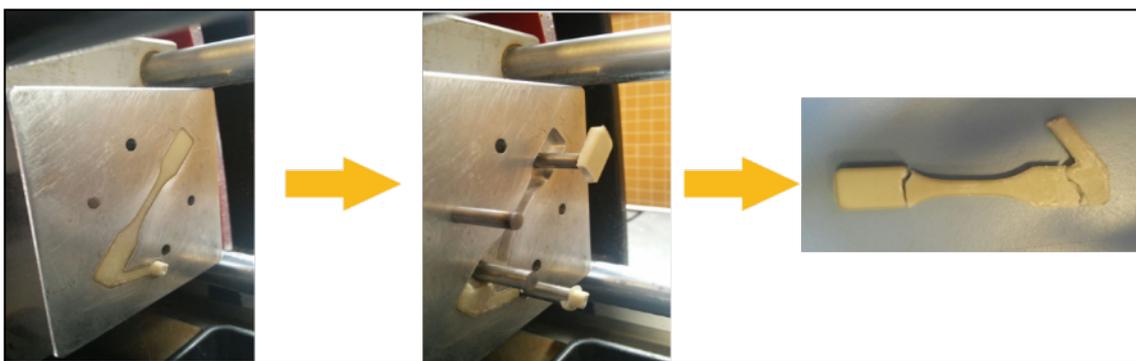


Figura 107. Proceso de inyección de la mezcla PET con PHB almacenado durante 1 año.

Para comprobar que el material sufre degradación durante el conformado se ha realizado DSC de PET reciclado, de la mezcla PET-15%PHB extruida y almacenada durante 1 año y esta misma mezcla después de la inyección, los resultados obtenidos se puede observar en la Figura 108 y en la Tabla 77 existe una diferencia de la temperatura de degradación del PET con el compuesto de PET contaminado con un 15% de PHB en peso. La temperatura de degradación es de 307,7°C para el PET y para el compuesto con un 15% de PHB la temperatura de degradación es de 278,1°C después de extruir el material. Con lo existe una disminución en la temperatura de cristalización de 20°C, de 125,2°C para el PET siendo 109,0°C para el PET con un 15% de PHB, ocurriendo lo mismo en la temperatura de transición vítrea como se observa en la Tabla 77. Los resultados indican que el proceso de extrusión y envejecido de un año provoca una disminución de más de 20 °C de la T_g y de 15 °C de la T_{cc} comparado con el PET reciclado, la temperatura de fusión más o menos permanece contante aunque se aprecia un aumento de la cristalinidad, ya que la entalpía de fusión aumenta desde 35,4 J/g de la muestra PET reciclado a 39,6 J/g de la muestra PET-15%PHB extruida y envejecida, pero la transición térmica que se ve más afectada es la temperatura de degradación, ya que disminuye más de 30 °C desde los 307,7 °C de la muestra PET reciclado a 278,1 de la muestra PET-15%PHB. Además, si observamos la curva calorimétrica obtenida de la muestra PET-15%PHB envejecida e inyectada se puede observar que la degradación aparece en el proceso de fusión.

Tabla 77. Datos calorimétricos de PET y de la mezcla PET-15%PHB procesada y envejecida.

Muestra	Transición Vítrea	Temp. cristalización		Temp. de fusión		Temp de degradación
% material	T_g °C	T_{cc} °C	ΔH_{cc} Jg ⁻¹	T_m °C	ΔH_m Jg-1	T_{deg} °C
PET	77,7	125,2	19,8	252,2	35,4	307,7
PET/ PHB 15% ext.	55,4	109,0	11,2	248,5	39,6	278,1

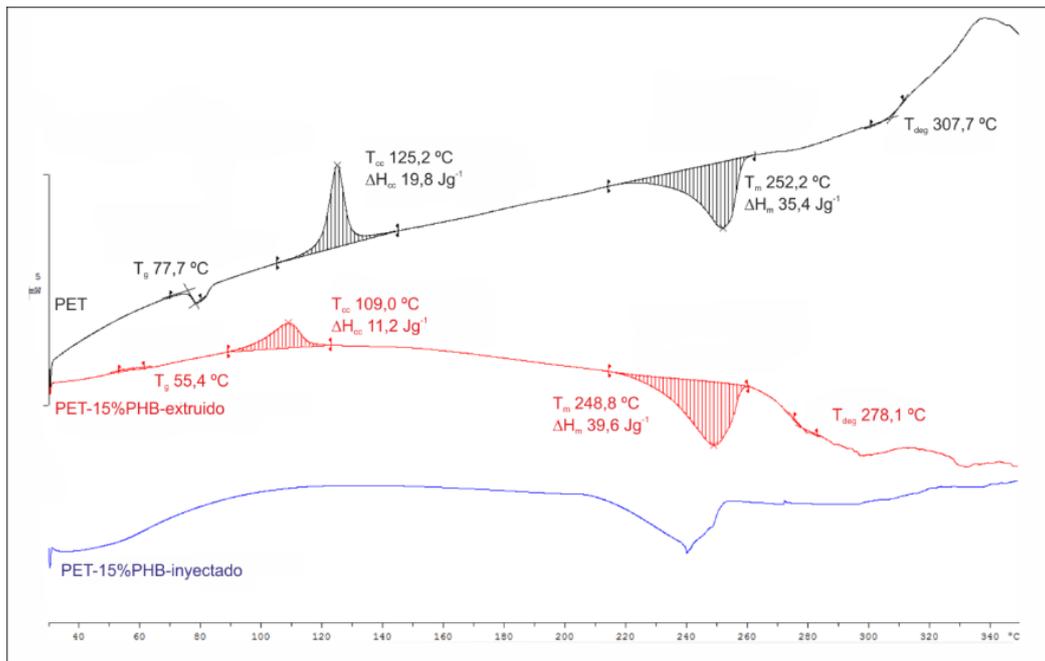


Figura 108. Gráfico calorimétrico de los materiales PET y PET-15%PHB procesados y envejecidos.

3.6.2 Propiedades mecánicas de las mezclas envejecidas PET-PLA

El estudio de caracterización mecánica realizado sobre las mezclas PET-PLA envejecidas durante 1 año se ha comparado con las mismas mezclas analizadas antes del envejecimiento. En lo que respecta a la resistencia a tracción, Tabla 78 y Figura 109, se aprecia una pérdida de la resistencia a tracción comparándola con los primeros ensayos de tracción realizados[10, 18], siendo la mezcla PET-10%PLA envejecida la que peor resistencia presenta, 36,2 MPa, lo que representa una pérdida de resistencia de 42% respecto al PET reciclado y un 33% respecto a la muestra PET-10%PLA sin envejecer.

Tabla 78. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PLA envejecido.

Material	Resistencia a tracción	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PET	62,3	1,6
PET/ PLA 2,5	54,5	2,2
PET/ PLA 5	49,2	5,8
PET/ PLA7,5	50,9	4,9
PET/ PLA 10	26,2	4,6
PET/ PLA 15	39,8	3,2

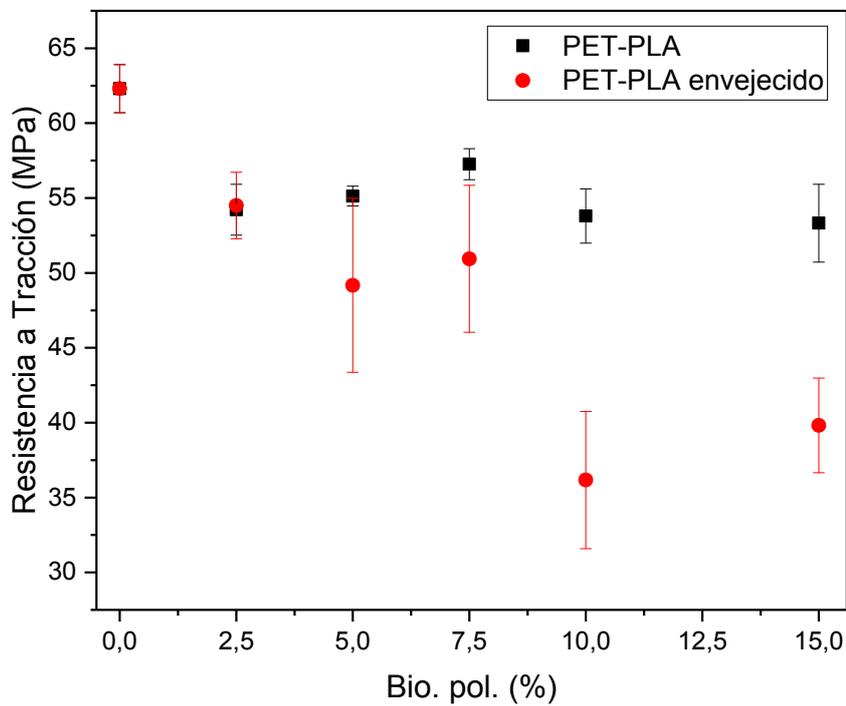


Figura 109. Comparativa de la resistencia mecánica de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecidas.

El módulo de Young también se ve influenciado negativamente por el envejecimiento de las mezclas PET-PLA tal y como se puede observar en la Tabla 79 y Figura 110. Si se compara el comportamiento del módulo de Young de las mezclas antes y después

del envejecimiento se puede observar que la tendencia es similar, aunque las muestras envejecidas presentan un módulo de Young 500 MPa inferior que las muestras iniciales. Siendo la mezcla con un 15% de PLA la que el módulo de Young más bajo, con 758,9 MPa.

Tabla 79. Módulo de Young del PET reciclado y mezclas con PLA después de su envejecimiento

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PET con % Biodegradable		
PET	1683,4	38,8
PET/ PLA 2,5	858,2	121,7
PET/ PLA 5	905,9	69,1
PET/ PLA7,5	995,4	26,2
PET/ PLA 10	915,3	58,0
PET/ PLA 15	758,9	118,2

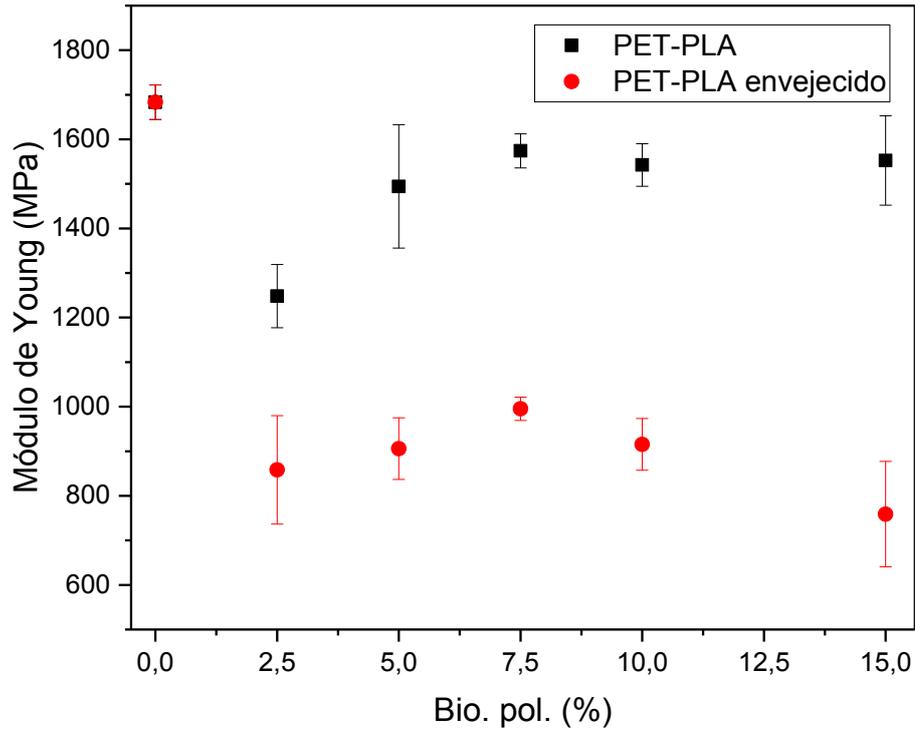


Figura 110. Comparativa del módulo de Young de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecidas.

La dureza de las muestras envejecidas también disminuye, alrededor de 3 unidades Shore D situándose entre 78-80 Shore D y siendo la dureza de las muestras sin envejecer muy similar a la del PET, alrededor de 81 Shore D.

Tabla 80. Dureza Shore D de las mezclas PET-PLA envejecido

Material	Dureza	
	Shore D	Desv. est. (MPa)
PET con % Biodegradable		
PET	80,6	0,55
PET/ PLA 2,5	78,0	1,17
PET/ PLA 5	78,1	0,74
PET/ PLA 7,5	78,1	1,94
PET/ PLA 10	79,7	0,44
PET/ PLA 15	79,6	0,65

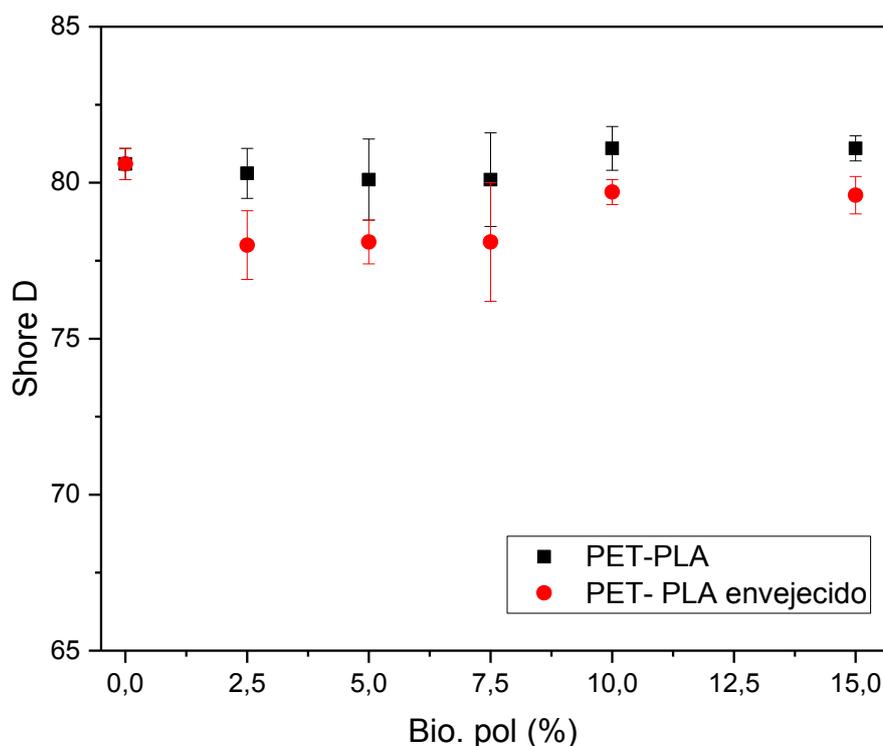


Figura 111. Dureza Shore D de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecido.

3.7 Conclusiones parciales del PET reciclado con materiales biodegradables.

La contaminación del PET reciclado con polímeros biodegradables como el PLA, PHB y TPS provoca una disminución de las propiedades mecánicas. La resistencia a tracción se ve afectada negativamente cuanto mayor es el porcentaje de material biodegradable presente en el PET, siendo la mezcla con un 15% de PHB la que presenta la resistencia a tracción más baja con 35,3 MPa. La disminución del módulo de Young se observa en todas las mezclas, pero se observa un brusco descenso a pequeños porcentajes de polímero biodegradables, 2,5%, y luego se mantiene constante. Y el alargamiento es la propiedad que se ve más influenciada por la incorporación de los polímeros biodegradables, ya que pasa de 280% del PET reciclado a prácticamente no presentar nada de alargamiento a la rotura. Por otro lado, la dureza más o menos permanece constante en las mezclas PET-PLA y PET-PHB pero se observa un ligero descenso en las mezclas PET-TPS a partir del 7,5% de este biopolímero.

En el estudio de miscibilidad mediante el cálculo de solubilidad se observa que este parámetro es muy similar entre el PET y el PHB lo que nos indica que estos dos materiales pueden presentar una buena miscibilidad, pero lo cierto es que la presencia de este biopolímero en el PET reciclado provoca una importante disminución de sus propiedades, debido principalmente a la incompatibilidad que presentan en cuanto a temperaturas de procesado, ya que la temperatura de procesado de PET es muy alta, muy por encima de la temperatura de degradación del PHB. El parámetro de solubilidad del PLA es inferior al del PET lo que nos indica una posible miscibilidad parcial, además de todas las mezclas estudiadas estas, PET-PLA, son las que mejores propiedades presentan, aunque siempre inferiores a las del PET reciclado. Y la solubilidad del TPS también es muy inferior a la del PET, además hay que tener en cuenta que este material degrada térmicamente por debajo de la temperatura de conformado del PET.

Por otro lado, hay que destacar que después del estudio de degradación bajo condiciones de compostaje solo las mezclas PET-PLA y PET-PHB presentan una leve pérdida de peso a los 30 días y ópticamente se observa un cambio físico por la presencia de grietas y marcas en la superficie de las muestras ensayadas. Sin embargo, en las muestras PET-TPS no se aprecia ningún signo de degradación mediante este procedimiento. El estudio termogravimétrico realizado a las muestras después de la exposición a degradación durante 30 días en condiciones de compostaje mostro que tanto la máxima velocidad de degradación como el porcentaje de pérdida de masa se ve influenciado en las mezclas PET-PLA y PET-PHB y sin embargo permanece prácticamente contante en la mezcla PET-TPS, lo que confirma los resultados anteriormente citados.

El almacenaje de las respectivas mezclas se ven influenciadas por los procesos de envejecimiento que muestran los biopolímeros, en concreto las mezclas PET-TPS después de estar 1 año almacenadas se observa que la inyección provoca una fuerte degradación de las muestras y presentan un color marrón oscuro. Por otro lado, las mezclas PET-PHB se vuelven tan frágiles que durante el proceso de inyección estas se fragmentan y las únicas muestras que se pudieron analizar, después de un almacenamiento prolongado, fueron las de PET-PLA, estas muestras se inyectaron correctamente, pero muestran que también sufren una importante reducción en sus propiedades, respecto a las mezclas PET-PLA sin envejecer.

Por tanto, los biopolímeros influyen negativamente en la recuperación del PET, ya que pequeños porcentajes de estos biopolímeros, PLA, PHB y TPS, provocan una disminución en las propiedades mecánicas, debido a falta de miscibilidad y degradación térmica en el conformado. Además, los procesos de envejecimiento que se producen en los biopolímeros afectan a la procesabilidad de estas mezclas después de su almacenamiento durante un año, ya que presentan problemas de inyección las mezclas PET-PHB y PET-TPS y las mezclas PET-PLA presenta peores propiedades mecánicas después de su almacenamiento.

4. DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DEL PET RECICLADO CON PBS

En este capítulo se ha estudiado la influencia de pequeños porcentajes de PBS en el PET reciclado, los porcentajes de PBS añadidos han sido: 2,5, 5, 7,5, 10 y 15 % en peso. De las mezclas obtenidas mediante extrusión e inyección se han estudiado las propiedades mecánicas y térmicas para ver cómo afecta este material biodegradable en el PET reciclado.

El proceso de blending se ha realizado mediante extrusión de las diferentes muestras, el conformado se ha realizado a altas temperaturas, ya que el PET reciclado debe de procesarse entre los 260°C y 270°C, siendo una temperatura de procesado muy elevada para el PBS. Después de la extrusión las diferentes mezclas fueron estudiadas, mediante diferentes ensayos, para comprobar la influencia que generan pequeñas cantidades de PBS en las propiedades del PET reciclado. Las propiedades estudiadas fueron: propiedades mecánicas a tracción, DSC, degradación en un reactor de compostaje y TGA.

4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las mezclas PET-PBS se evaluaron mediante la resistencia a tracción, módulo de Young y dureza.

En la Tabla 81 y Figura 112 se puede observar la evolución de la resistencia a tracción, se aprecia que la incorporación del PBS se traduce como una merma de esta propiedad, ya que el PET presenta una resistencia de 62,3 MPa y disminuye conforme aumenta la cantidad de PBS hasta 41,5 MPa para la muestra con 2,5% de PBS o 30,6 MPa para la muestra con un 5% de PBS y sigue disminuyendo con el aumento de la cantidad de este biopolímero en el sistema hasta prácticamente no presentar resistencia cuando el contenido es de una 15% de PBS, con 1,23 MPa

Tabla 81. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PBS.

Material	Resistencia a tracción		Alargamiento	
	MPa	Desv. est. (MPa)	%	Desv. est. (%)
PS con % Biodegradable				
PET	62,3	1,61	n.m	n.m
PET/ PBS 2,5	41,49	6,31	n.m	n.m
PET/ PBS 5	30,62	2,12	n.m	n.m
PET/ PBS 7,5	2,98	0,55	n.m	n.m
PET/ PBS 10	4,83	023	n.m	n.m
PET/PBS15	1,23	-	n.m	n.m

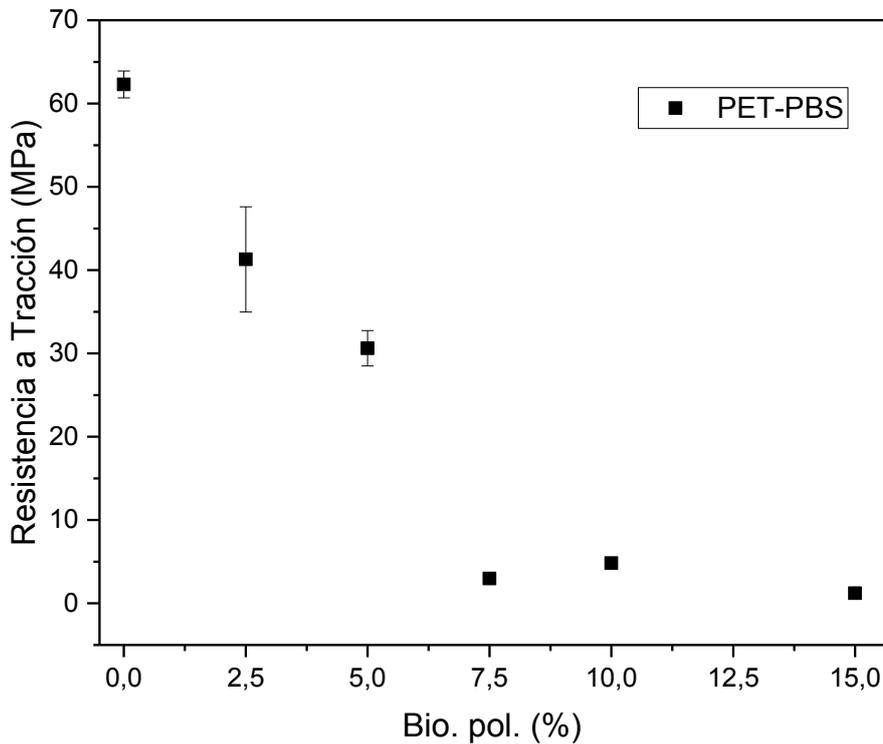


Figura 112. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PBS.

El mismo comportamiento se observa en el módulo de Young, ya que a medida que aumenta el contenido de PBS en el sistema PET-PBD disminuye el módulo de Young [23], hay que destacar que la presencia de pequeñas cantidades de PBS, 2,5 y 5%, provoca un descenso muy pronunciado de esta propiedad, alrededor de la mitad del

módulo de Young del PET, y porcentajes superiores al 7,5% de PBS provoca un descenso del Módulo de Young hasta situarse alrededor de 100 MPa. Estos resultados se pueden observar en la Tabla 82 y Figura 113.

Tabla 82. Módulo de Young de las mezclas PET-PBS.

Material	Módulo de Young	
	MPa	Desv. est. (MPa)
PET con % Biodegradable		
PET	1683,3	39,8
PET/ PBS 2,5	431,4	75,6
PET/ PBS 5	616,9	144,2
PET/ PBS 7,5	108,9	58,7
PET/ PBS 10	121,0	20,3
PET/ PBS 15	59,9	-

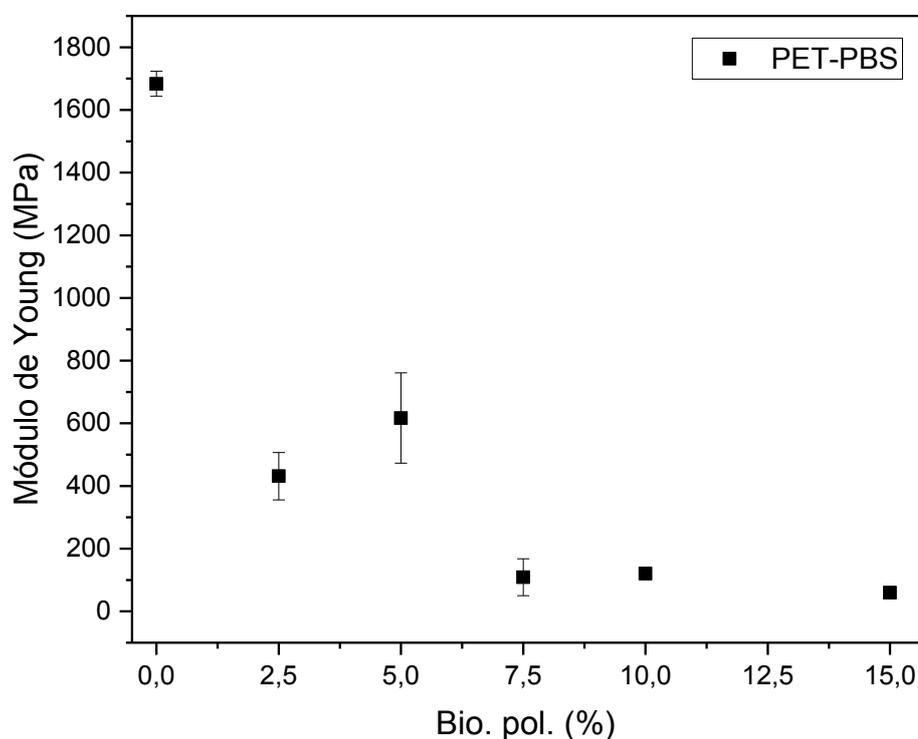
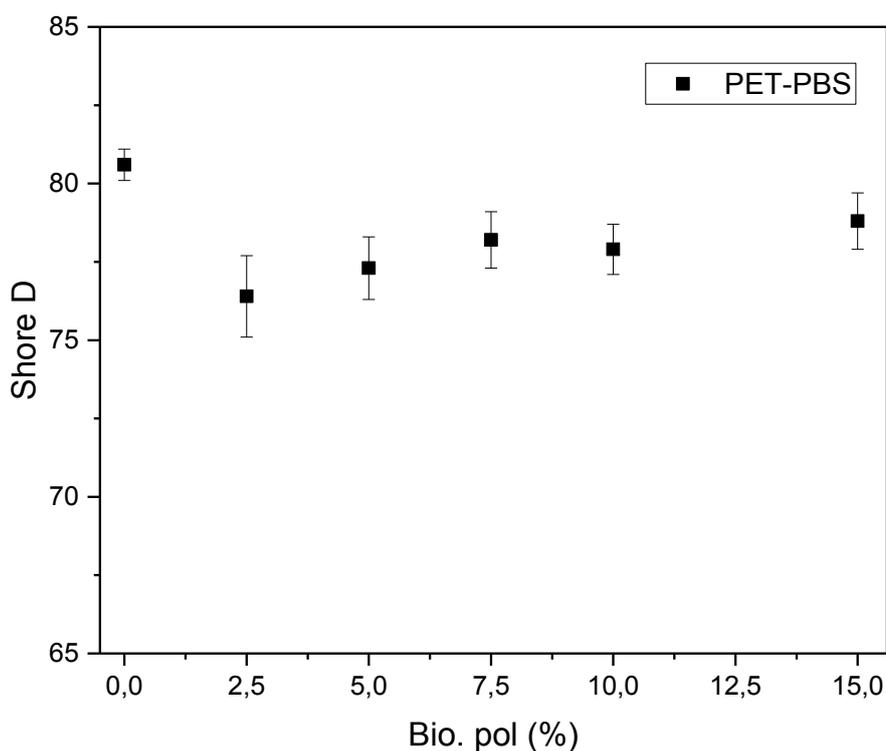


Figura 113. Módulo de Young de las mezclas PET-PBS.

A pesar del descenso muy significativo de la resistencia a tracción y el módulo de Young, la dureza no se ve tan influenciada, ya que desciende ligeramente para todas las mezclas PET-PBS, entre un 2 y un 5%, tal y como se puede observar en la Tabla 83 y Figura 114.

Tabla 83. Dureza Shore D de las mezclas PET-PBS.

Material	Dureza		
	PET con % Biodegradable	Shore D	Desv. est.
PET		80,6	0,55
PET/ PBS 2,5		76,4	1,29
PET/ PBS 5		77,3	1,03
PET/ PBS 7,5		78,2	0,9
PET/ PBS 10		77,9	0,82
PET/ PBS 15		78,8	0,9

**Figura 114.** Dureza Shore D de las mezclas PET-PBS.

4.2 Miscibilidad del PET con el PBS

La miscibilidad teórica de PET y PBS se ha estimado mediante la afinidad relativa de los dos polímeros utilizando el parámetro de solubilidad (δ) mediante el método de Small, tal y como se ha realizado las mezclas de los capítulos anteriores.

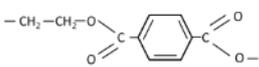
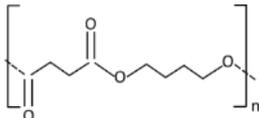
El cálculo del parámetro de solubilidad del PET y el PBS se ha realizado a partir de las constantes de atracción molar de los grupos funcionales, F , de la densidad del material, ρ , y de la masa molar de la unidad repetitiva, M_n , mediante la ecuación del parámetro de solubilidad [7].

Para el cálculo de δ de los diferentes polímeros, PET y PBS, se han usado las constantes de atracción molar de los distintos grupos funcionales representadas en la Tabla 69, así se tiene en cuenta la contribución que cada grupo tiene en la estructura global de la molécula.

En la Tabla 84 se observa la δ del PET que es $21,8 \text{ MPa}^{1/2}$ y la del PBS $19,6\text{-}21,0 \text{ MPa}^{1/2}$. Según el parámetro de solubilidad, el PET y el PBS tienen una afinidad muy cercana, lo que nos indica una buena miscibilidad o por lo menos una miscibilidad parcial. Sin embargo, los resultados obtenidos en la caracterización mecánicas no nos indican eso, ya que la adición de PBS empeora significativamente las propiedades mecánicas.

Aunque teóricamente estos dos polímeros son bastante afines, el proceso de conformado del PET puede estar generando degradación térmica del PBS, ya que el conformado se realizó a elevada temperatura, $260\text{-}270 \text{ }^\circ\text{C}$, y el PBS presenta una degradación térmica en dos pasos, con una degradación térmica inicial entre $130\text{-}200 \text{ }^\circ\text{C}$ y una mayor degradación a temperaturas más altas [24]. La degradación térmica del PBS durante el conformado podría ocasionar la pérdida de propiedades mecánicas.

Tabla 84. Parámetro de solubilidad del PET y PBS.

Polímero	Estructura	$\delta_{(\text{cal})}(\text{MPa}^{1/2})$
PET		21,8
PBS		19,6-21,0

En la Figura 115 se observan dos imágenes hechas con el microscopio electrónico de barrido de la muestra de PET con un 15% en peso de PBS. En las imágenes no se observa ningún signo de inmiscibilidad como puede ser la generación de 2 fases o deslaminación.

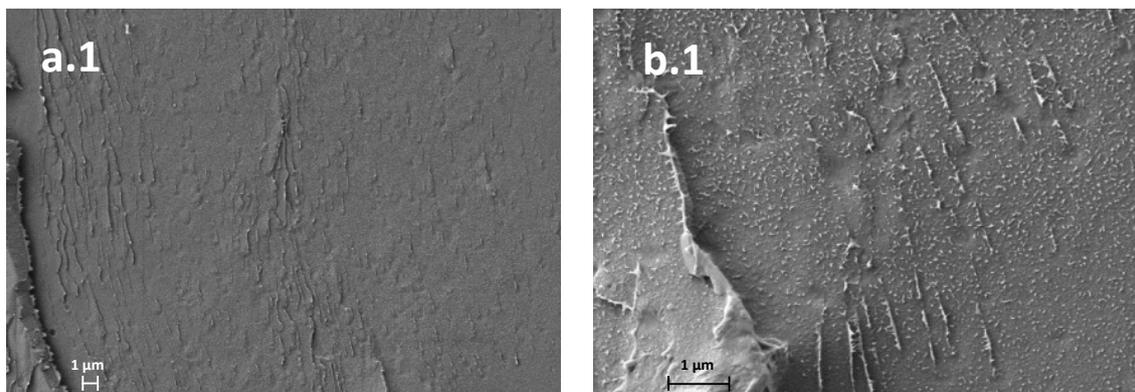


Figura 115. Imágenes SEM a 2500x (a1) y a 10000x (b1) de la muestra PET-15%PBS.

4.3 Caracterización Térmica

La caracterización térmica se ha realizado en un ciclo de calentamiento, de 30°C a 300°C, a una velocidad de 10°C/min de las muestras PET, PET-5%PBS, PET-10%PBS y PET-15%PBS.

En la Tabla 85 y Figura 116 se pueden observar los resultados obtenidos. Se puede apreciar los picos de fusión del PBS y del PET, el del PBS alrededor de 113 °C y el del PET entre 251-253 °C. El pico de fusión correspondiente al PBS aumenta conforme aumenta la cantidad de PBS en el sistema, pasando de 2,1 J/g de la muestra con 5%PBS a 10,9 J/g de la muestra con 15%PBS. El pico de fusión característico del PET también se ve alterado con la incorporación del PBS, ya que la entalpía de fusión disminuye, desde 42,2 J/g del PET reciclado a 30,0 J/g de la muestra PET-15% PBS, además, la temperatura del pico de fusión se desplaza hacia valores inferiores conforme aumenta la cantidad de PBS en el sistema PET-PBS[25].

Tabla 85. Resultados DSC de las mezclas PET-PBS

Muestra	T_g (°C)	$T_{m\text{PBS}}$ (°C)	$\Delta H_{m\text{PBS}}$ (J g ⁻¹)	$T_{m\text{PET}}$ (°C)	$\Delta H_{m\text{PET}}$ (J g ⁻¹)
PET	73,5	-	-	255,8	42,2
PET 5%PBS	-	112,8	2,1	253,6	39,5
PET 10%PBS	-	112,9	3,0	253,4	38,7
PET 15%PBS	-	113,0	10,9	251,8	30,0

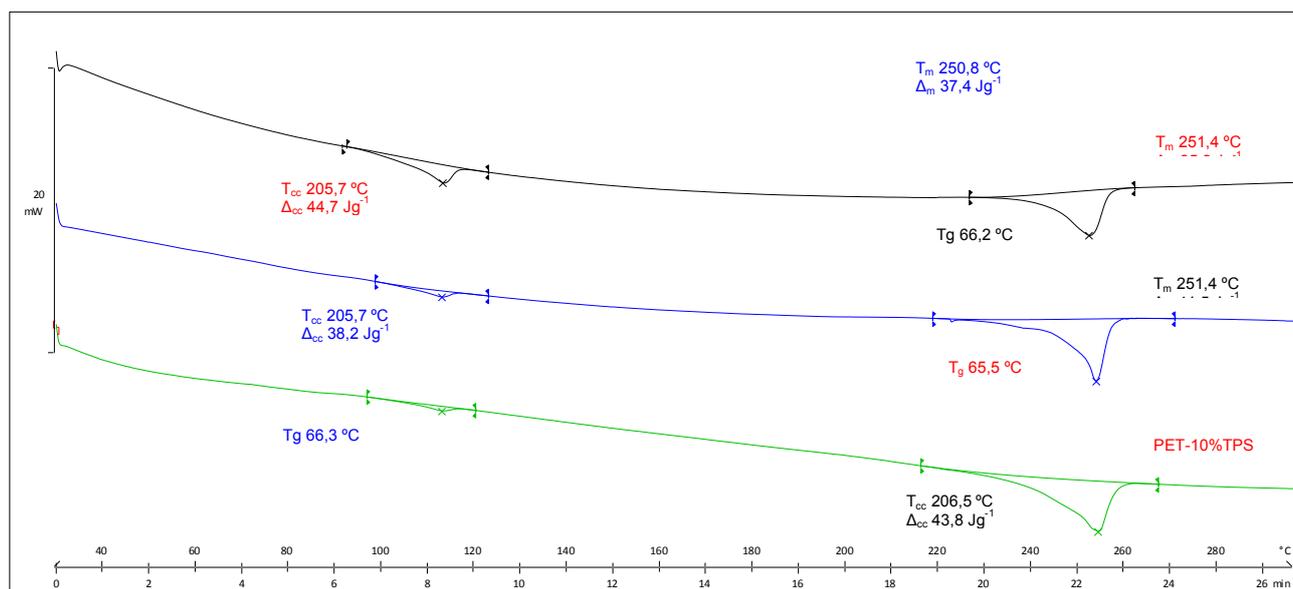


Figura 116. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PBS.

4.4 Desintegración bajo las condiciones de compostaje

El estudio de desintegración se llevó a cabo utilizando la muestra PET-15%PBS y se mantuvo en condiciones de compostaje durante 8, 21 y 30 días. de PBS. En la Figura 117 se muestra la apariencia visual de la muestra PET-15%PBS recuperada después de diferentes días de exposición, prácticamente no se aprecia signo de degradación, como cambio de tonalidad o grietas.

En la Tabla 86 se han representado la pérdida de peso que ha sufrido la muestra después de la exposición a condiciones de compostaje, se aprecia que hay una leve pérdida de peso.

Tabla 86. Pérdida de peso de la muestra PET-15%PBS a 8, 21 y 30 días bajo condiciones de compostaje.

	Muestras iniciales	8 días degr.	21 días degr.	30 días degr.	Variación de peso
Unidades	mg.	mg.	mg.	mg.	%
PET- 15%PBS	610,6	609,2			0,2
	633,5		623,3		1,4
	638,7			636,8	0,3



Figura 117. Desintegración de la mezcla de PET recaldado con un 15% de PBS en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200.

Después del estudio de desintegración bajo condiciones de compostaje se realizó el estudio termogravimétrico de la mezcla PET-15%PSB después de la exposición a condiciones de compostaje durante 30 días. Las muestras fueron calentadas de 30°C hasta 600°C a una velocidad de 20°C/min en O₂. Tal y como se puede observar en la Figura 118 no se observan cambios significativos en la muestra antes y después de la exposición a compostaje. La temperatura máxima antes de la exposición en el reactor de compostaje es de 444,4°C con una pérdida de masa de 81,15% y después de la extracción a los 30 días la temperatura máxima es de 443,9°C con una pérdida de masa de 83,14%. Estos valores nos indican que la exposición a condiciones de compostaje de la mezcla PET-PBS no genera degradación.

Tabla 87: Temperaturas de pérdida de masa del PP reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.

Muestra	T_{5%} (°C)	T_{50%} (°C)	T_{90%} (°C)
PET 15%PBS	393,5	444,3	629,9
PET 15% PBS-30días	398,5	445,1	612,1

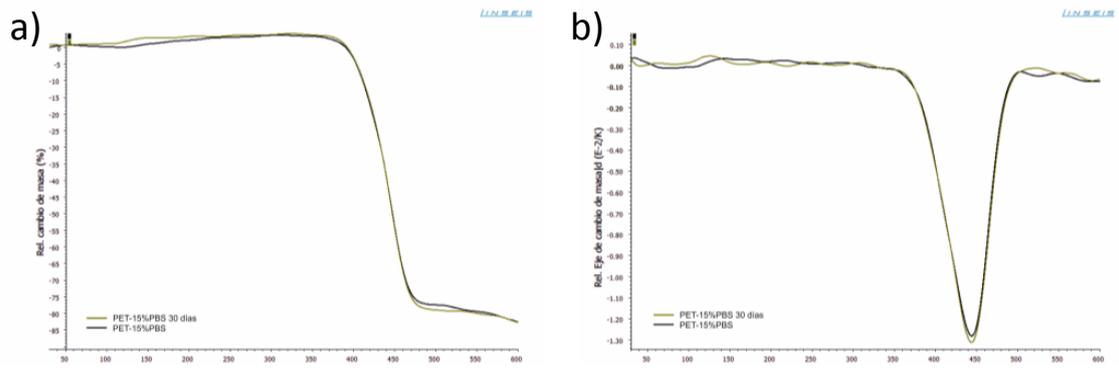


Figura 118. Análisis TGA de la mezcla PET-15%PBS a los 30 días bajo condiciones de compost, a) curva TGA de PET-PBS b) curvas DTG de PET-PBS

4.5 Conclusiones parciales

La presencia de impurezas de PBS en el PET reciclado causa una importante merma en las propiedades mecánicas, tanto la resistencia a tracción como el módulo de Young, llegando a tener un comportamiento mecánico nulo a partir de 7,5% de PBS en la mezcla.

El comportamiento térmico también se ve influenciado por el PBS, ya que en los gráficos calorimétricos de las mezclas se pueden observar dos picos de fusión pertenecientes al PBS y al PET, y además el pico de fusión del PET disminuye conforme aumenta la cantidad de PBS, disminuye la entalpía de fusión, y el pico se desplaza levemente a valores inferiores.

Mediante la desintegración bajo condiciones de compostaje se determinó que la mezcla PET-15%PBS no presenta una degradación importante y después de 30 días de ensayo pierde alrededor del 1% de masa, además mediante TGA no se observa ningún cambio importante durante la degradación térmica de las muestras antes y después de la exposición a condiciones de compostaje.

Referencias

1. Vilaplana, F. and S. Karlsson, *Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: A review. Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. 293(4): p. 274-297.
2. Spinace, M.A.S. and M.A. De Paoli, *Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles. Journal of Applied Polymer Science*, 2001. 80(1): p. 20-25.
3. Badia, J.D., et al., *Reprocessed polylactide: Studies of thermo-oxidative decomposition. Bioresource Technology*, 2012. 114: p. 622-628.
4. Lim, L.T., R. Auras, and M. Rubino, *Processing technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science*, 2008. 33(8): p. 820-852.
5. Giraldi, A., R.C. de Jesus, and L.H.I. Mei, *The influence of extrusion variables on the interfacial adhesion and mechanical properties of recycled PET composites. Journal of Materials Processing Technology*, 2005. 162: p. 90-95.
6. Sriromreun, P., et al., *Miscibility and Hydrolytic Degradability of Polylactic acid/Poly (ethylene terephthalate-co-lactic acid) Blends. Chiang Mai Journal of Science*, 2014. 41(3): p. 691-703.
7. Odellius, K., et al., *Polyesters with small structural variations improve the mechanical properties of polylactide. Journal of Applied Polymer Science*, 2013. 127(1): p. 27-33.
8. Zhang, G., et al., *The morphological study of liquid crystalline copolyesters based on PET and PHB. Journal of Materials Science Letters*, 1997. 16(10): p. 846-849.
9. Torres-Huerta, A.M., et al., *Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends. European Polymer Journal*, 2014. 61: p. 285-299.
10. McLauchlin, A.R. and O.R. Ghita, *Studies on the thermal and mechanical behavior of PLA-PET blends. Journal of Applied Polymer Science*, 2016. 133(43).
11. Xia, X.L., et al., *Degradation behaviors, thermostability and mechanical properties of poly (ethylene terephthalate)/polylactic acid blends. Journal of Central South University*, 2014. 21(5): p. 1725-1732.
12. Sundararaj, U. and P. Ghodgaonkar, *Effect of compatibilization in immiscible polymer blends. Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1996. 212: p. 277-PMSE.

13. Goonoo, N., A. Bhaw-Luximon, and D. Jhurry, *Biodegradable polymer blends: miscibility, physicochemical properties and biological response of scaffolds. Polymer International*, 2015. 64(10): p. 1289-1302.
14. MacAubas, P.H.P. and N.R. Demarquette, *Time-temperature superposition principle applicability for blends formed of immiscible polymers. Polymer Engineering and Science*, 2002. 42(7): p. 1509-1519.
15. Fekete, E., E. Foldes, and M. Pukanszky, *Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends. European Polymer Journal*, 2005. 41(4): p. 727-736.
16. Ferrandiz, S., et al., *Prediction of properties value in thermoplastic mixtures applying box equivalent model incompatibility in recycled polymer blends. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2013. 15(7-8): p. 662-666.
17. Bilal DEMİREL1, A.Y., Hüseyin ELÇİÇEK, *Crystallization Behavior of PET Materials. 2011: BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt. p. 26-35.*
18. Badia, J.D., et al., *Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). Polymer Testing*, 2009. 28(2): p. 169-175.
19. Badia, J.D., et al., *The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). Polymer Degradation and Stability*, 2012. 97(1): p. 98-107.
20. Chen, H.P., M. Pyda, and P. Cebe, *Non-isothermal crystallization of PET/PLA blends. Thermochimica Acta*, 2009. 492(1-2): p. 61-66.
21. Dias, D.S., et al., *Calorimetric and SEM studies of PHB-PET polymeric blends. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009. 97(2): p. 581-584.
22. Leejarkpai, T., T. Mungcharoen, and U. Suwanmanee, *Comparative assessment of global warming impact and eco-efficiency of PS (polystyrene), PET (polyethylene terephthalate) and PLA (polylactic acid) boxes. JUL 2016. p. 95-107.*
23. Threepopnatkul, P., et al., *Effect of TiO₂ and ZnO on Thin Film Properties of PET / PBS Blend for Food Packaging Applications. 2014, ELSEVIER SCIENCE BV, SARA BURGERHARTSTRAAT 25, PO BOX 211, 1000 AE AMSTERDAM, NETHERLANDS. p. 102-111.*
24. Murrae J. Bowden, L.F.T., and Wendy Robinson, *Thermal Degradation of Poly(1-butene sulfone). 1982.*

25. Kint, D.P.R., et al., *Synthesis, characterization, and properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(1,4-butylene succinate) block copolymers*. *Polymer*, 2003. 44(5): p. 1321-1330.

V. CONCLUSIONS

According to the objectives and results obtained in the work, the following conclusions can be drawn.

Conclusions in recycled PS / biodegradable polymers

The mechanical and thermal properties of recycled PS compounds with low percentages of different biodegradable polymers (PLA, PHB, TPS) have been evaluated. The presence of low percentages of biodegradable polymers with recycled PS causes significant losses of mechanical properties. In addition to the decrease in the melt flow index and the softening temperature of VICAT, PHB being the biodegradable polymer that causes higher losses of the VICAT softening temperature.

The loss of mechanical properties is an indication of the low or zero miscibility that exists between the two polymers. Being visible through SEM images forming a two-phase system.

In addition, the incorporation of biodegradable plastics can cause the partial degradation of the material if the proper conditions are given.

The detection of the materials is relatively simple when using FTIR equipment because the biodegradable polymers have a characteristic band of the carbonyl group between 1790 and 1750 cm^{-1} that does not present the PS.

Blends of PS recycled with 2.5% of biodegradable material could be considered admissible, since the loss of properties is not significant. Even mixtures of PS recycled with 5% of PLA are also admissible since the properties are not affected either.

Conclusions in recycled PP / biodegradable polymers

The effect exerted on the mechanical and thermal properties of recycled PP has been evaluated, three of the most abundant and interesting biodegradable polymers that exist (PLA, PHB and TPS). Of the three systems studied, the mixtures of PP recycled with TPS are those that have a greater negative effect on the mechanical properties. In addition, PP-TPS systems offer the least resistance to breakage, followed by PP-PHB systems. However, the PLA exerts a lesser negative effect on the mechanical properties, obtaining mechanical combinations. Young's modulus for mixtures with PLA contents is the only one that increases slightly.

The solubility of the recycled PP is $16.4 \text{ Mpa}^{1/2}$, whereas that of the TPS has a δ of $8.4 \text{ Mpa}^{1/2}$. These values demonstrate the immiscibility that exists between both and

explains the decrease in mechanical properties. On the other hand, the solubility value δ of the PLA is around $19.1 \text{ Mpa}^{1/2}$ and is the one that most closely approximates the solubility value of the PP. The similarity of solubilities together with the absence of discontinuities, indicates that there is miscibility between PP and PLA, although it should be noted that this is very poor.

The melt flow index of the mixtures containing PLA is the one that presents a greater increase within the group of systems studied. The recycled PP MFI is $11.8 \text{ gr} / 10\text{min}$, while for the recycled PP mix with 5% PLA by weight, the MFI is $51.2 \text{ gr} / 10\text{min}$. However, for TPS mixtures the MFI remains constant.

The thermogravimetric analysis carried out before and after exposure under composting conditions, it should be noted that the PLA residue causes the degradation of PP and PLA to start at lower temperatures. However, the opposite occurs when the waste used is TPS and PHB. The latter may be due to the fact that PHB and TPS experience an increase in crystallization during the composting period and before degrading.

Conclusions on recycled PET / biodegradable polymers

The contamination of recycled PET with biodegradable polymers such as PLA, PHB and TPS causes a decrease in mechanical properties. The tensile strength is negatively affected the higher the percentage of biodegradable material present in the PET, with the mixture with 15% of PHB having the lowest tensile strength with 35.3 MPa . The decrease in Young's modulus is observed in all the mixtures, but a sharp decrease is observed at small percentages of biodegradable polymer, 2.5%, and then it remains constant. And the elongation is the property that is most influenced by the incorporation of biodegradable polymers, since it goes from 280% of recycled PET to practically no elongation at break. On the other hand, the hardness more or less remains constant in PET-PLA and PET-PHB mixtures, but a slight decrease in PET-TPS mixtures is observed from 7.5% of this biopolymer.

The miscibility study by calculating solubility, it is observed that this parameter is very similar between PET and PHB, which indicates that these two materials can present a good miscibility, but the fact is that the presence of this biopolymer in the Recycled PET causes a significant decrease in its properties, mainly due to the incompatibility presented in terms of processing temperatures, since the PET processing temperature

is very high, well above the degradation temperature of the PHB. The solubility parameter of the PLA is lower than that of the PET which indicates a possible partial miscibility, in addition to all the mixtures studied these, PET-PLA, are those that have the best properties, although always lower than those of recycled PET. And the solubility of TPS is also much lower than that of PET, in addition it must be taken into account that this material thermally degrades below the forming temperature of PET.

On the other hand, it should be noted that after the degradation study under composting conditions only the PET-PLA and PET-PHB blends present a slight weight loss after 30 days and optically a physical change is observed due to the presence of cracks and marks on the surface of the samples tested. However, in the PET-TPS samples, no sign of degradation is seen by this procedure. The thermogravimetric study performed on samples after exposure to degradation for 30 days under conditions of composting showed that both the maximum rate of degradation and the percentage of mass loss is influenced in the PET-PLA and PET-PHB mixtures and however, it remains practically constant in the PET-TPS mixture, confirming the aforementioned results.

The storage of the respective blends are influenced by the aging processes that show the biopolymers, specifically the PET-TPS mixtures after being stored for 1 year. It is observed that the injection causes a strong degradation of the samples and they present a dark brown color. On the other hand, the PET-PHB blends become so fragile that during the injection process they are fragmented and the only samples that could be analyzed, after a prolonged storage, were those of PET-PLA, these samples were injected correctly, but they show that they also suffer a significant reduction in their properties, respect to PET-PLA blends without aging.

Therefore, biopolymers have a negative influence on the recovery of PET, since small percentages of these biopolymers, PLA, PHB and TPS, cause a decrease in mechanical properties due to lack of miscibility and thermal degradation in shaping. In addition, the aging processes that occur in biopolymers affect the processability of these mixtures after storage for a year, since they present injection problems PET-PHB and PET-TPS mixtures and PET-PLA mixtures presents worse mechanical properties after storage.

Conclusions on recycled PET with PBS

The presence of PBS impurities in the recycled PET causes a significant reduction in the mechanical properties, both the tensile strength and the Young's modulus, reaching a null mechanical behavior from 7.5% of PBS in the blend.

The thermal behavior is also influenced by the PBS, since in the calorimetric graphs of the blends two melting peaks belonging to the PBS and PET can be observed, and also the melting peak of the PET decreases as the amount of PBS increases, the enthalpy of fusion decreases, and the peak moves slightly to lower values.

By means of the disintegration under composting conditions it was determined that the PET-15% PBS mixtures do not present a significant degradation and after 30 days of test lose about 1% of mass, in addition by TGA no important change is observed during the thermal degradation of samples before and after exposure to composting conditions.

VI. ANEXOS

1. Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PS reciclado con los polímeros biodegradables.

Material PS con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PS	21,9	
PS/ PLA 2,5	21,2	3,20
PS/ PLA 5	22,1	-0,91
PS/ PLA 7,5	22,6	-3,20
PS/ PLA 10	21,6	1,37
PS/ PLA 15	21,8	0,46
PS/ PHB 2,5	20,7	5,48
PS/ PHB 5	19,7	10,05
PS/ PHB 7,5	19	13,24
PS/ PHB 10	18,5	15,53
PS/ PHB 15	17,2	21,46
PS/ TPS 2,5	21,8	0,46
PS/ TPS 5	21,2	3,20
PS/ TPS 7,5	21	4,11
PS/ TPS 10	20	8,68
PS/ TPS 15	17,7	19,18

Material PS con % Biodegradable	Alargamiento	
	%	% pérdida
PS	16	
PS/ PLA 2,5	15,4	3,75
PS/ PLA 5	15,7	1,88
PS/ PLA 7,5	12,4	22,50
PS/ PLA 10	11,9	25,63
PS/ PLA 15	3,9	75,63
PS/ PHB 2,5	16,1	-0,63
PS/ PHB 5	13,9	13,13
PS/ PHB 7,5	14,1	11,88
PS/ PHB 10	13,6	15,00
PS/ PHB 15	5,4	66,25
PS/ TPS 2,5	15,8	1,25
PS/ TPS 5	13,8	13,75
PS/ TPS 7,5	14,5	9,38
PS/ TPS 10	8,5	46,88
PS/ TPS 15	1,5	90,63

Material	Módulo de Young	
PS con % Biodegradable	MPa	% pérdida
PS	1129,2	
PS/ PLA 2,5	858,9	23,94
PS/ PLA 5	992,5	12,11
PS/ PLA 7,5	1126,3	0,26
PS/ PLA 10	1080,2	4,34
PS/ PLA 15	1104,2	2,21
PS/ PHB 2,5	661,8	41,39
PS/ PHB 5	916,3	18,85
PS/ PHB 7,5	1108,6	1,82
PS/ PHB 10	906,7	19,70
PS/ PHB 15	975,2	13,64
PS/ TPS 2,5	878,9	22,17
PS/ TPS 5	994,3	11,95
PS/ TPS 7,5	878,9	22,17
PS/ TPS 10	895,8	20,67
PS/ TPS 15	672,3	40,46

Material	Módulo de Tenacidad	
PS con % Biodegradable	MPa	% pérdida
PS	8,8	
PS/ PLA 2,5	8,3	5,68
PS/ PLA 5	8,7	1,14
PS/ PLA 7,5	7	20,45
PS/ PLA 10	6,8	22,73
PS/ PLA 15	2,6	70,45
PS/ PHB 2,5	6,9	21,59
PS/ PHB 5	5,5	37,50
PS/ PHB 7,5	6,4	27,27
PS/ PHB 10	5,7	35,23
PS/ PHB 15	2,2	75,00
PS/ TPS 2,5	8,3	5,68
PS/ TPS 5	7,5	14,77
PS/ TPS 7,5	7,7	12,50
PS/ TPS 10	4,8	45,45
PS/ TPS 15	1,1	87,50

Material PS con % Biodegradable	Dureza	
	Shore D	% pérdida
PS	79,9	
PS/ PLA 2,5	79,7	0,25
PS/ PLA 5	79,2	0,88
PS/ PLA 7,5	81,1	-1,50
PS/ PLA 10	81	-1,38
PS/ PLA 15	79,4	0,63
PS/ PHB 2,5	80,8	-1,13
PS/ PHB 5	80,1	-0,25
PS/ PHB 7,5	81,3	-1,75
PS/ PHB 10	79,3	0,75
PS/ PHB 15	78,9	1,25
PS/ TPS 2,5	79,8	0,13
PS/ TPS 5	77,4	3,13
PS/ TPS 7,5	76,9	3,75
PS/ TPS 10	78,2	2,13
PS/ TPS 15	77,2	3,38

Material PS con % Biodegradable	Índice de fluidez	
	g/10min	% pérdida
PS	6	
PS/ PLA 2,5	5,7	-5
PS/ PLA 5	6,2	3,33
PS/ PLA 7,5	7,8	30
PS/ PLA 10	9,4	56,66
PS/ PLA 15	11,7	95
PS/ PHB 2,5	6	0
PS/ PHB 5	7,2	20
PS/ PHB 7,5	9	50
PS/ PHB 10	12,9	115
PS/ PHB 15	20,3	238,33
PS/ TPS 2,5	6,2	3,33
PS/ TPS 5	6,9	15
PS/ TPS 7,5	9,3	55
PS/ TPS 10	11,1	85
PS/ TPS 15	14,8	146,66

Material	VICAT	
PS con % Biodegradable	°C	% pérdida
PS	95	
PS/ PLA 2,5	93,8	1,26
PS/ PLA 5	92,4	2,74
PS/ PLA 7,5	91,6	3,58
PS/ PLA 10	90,2	5,05
PS/ PLA 15	88,4	6,95
PS/ PHB 2,5	92,2	2,95
PS/ PHB 5	90,2	5,05
PS/ PHB 7,5	88,1	7,26
PS/ PHB 10	86,6	8,84
PS/ PHB 15	80,8	14,95
PS/ TPS 2,5	94,2	0,84
PS/ TPS 5	93,7	1,37
PS/ TPS 7,5	92,9	2,21
PS/ TPS 10	92,4	2,74
PS/ TPS 15	91	4,21

2. Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PP reciclado con los polímeros biodegradables

Material PP con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PP	19,1	
PP/ PLA 2,5	19,2	-0,52
PP/ PLA 5	19,6	-2,62
PP/ PLA 7,5	18,7	2,09
PP/ PLA 10	17,8	6,81
PP/ PLA 15	17,5	8,38
PP/ PHB 2,5	18,1	5,24
PP/ PHB 5	18,1	5,24
PP/ PHB 7,5	17,8	6,81
PP/ PHB 10	16,9	11,52
PP/ PHB 15	15,9	16,75
PP/ TPS 2,5	18,9	1,05
PP/ TPS 5	18,9	1,05
PP/ TPS 7,5	17,4	8,90
PP/ TPS 10	16,5	13,61
PP/ TPS 15	14,7	23,04

Material PP con % Biodegradable	Alargamiento	
	%	% pérdida
PP	4,87	
PP/ PLA 2,5	5,06	-3,90
PP/ PLA 5	4,11	15,61
PP/ PLA 7,5	4,42	9,24
PP/ PLA 10	5,37	-10,27
PP/ PLA 15	3,29	32,44
PP/ PHB 2,5	4,99	-2,46
PP/ PHB 5	3,09	36,55
PP/ PHB 7,5	3,08	36,76
PP/ PHB 10	4,55	6,57
PP/ PHB 15	3,54	27,31
PP/ TPS 2,5	3,87	20,53
PP/ TPS 5	2,26	53,59
PP/ TPS 7,5	2,53	48,05
PP/ TPS 10	3,17	34,91
PP/ TPS 15	5,68	-16,63

Material	Módulo de Young	
	MPa	% pérdida
PP con % Biodegradable		
PP	447,8	
PP/ PLA 2,5	507,5	-13,33
PP/ PLA 5	520,5	-16,23
PP/ PLA 7,5	572,7	-27,89
PP/ PLA 10	536,2	-19,74
PP/ PLA 15	611,5	-36,56
PP/ PHB 2,5	460,5	-2,84
PP/ PHB 5	466,9	-4,27
PP/ PHB 7,5	456	-1,83
PP/ PHB 10	459	-2,50
PP/ PHB 15	486,1	-8,55
PP/ TPS 2,5	468	-4,51
PP/ TPS 5	463,7	-3,55
PP/ TPS 7,5	393,7	12,08
PP/ TPS 10	393,2	12,19
PP/ TPS 15	388,9	13,15

Material	Módulo de Tenacidad	
	MPa	% pérdida
PP con % Biodegradable		
PP	4,07	
PP/ PLA 2,5	3,82	6,14
PP/ PLA 5	3,95	2,95
PP/ PLA 7,5	3,23	20,64
PP/ PLA 10	3,63	10,81
PP/ PLA 15	2,09	48,65
PP/ PHB 2,5	5,06	-24,32
PP/ PHB 5	3,17	22,11
PP/ PHB 7,5	3,4	16,46
PP/ PHB 10	4,13	-1,47
PP/ PHB 15	3	26,29
PP/ TPS 2,5	2,43	40,29
PP/ TPS 5	2,53	37,84
PP/ TPS 7,5	2,64	35,14
PP/ TPS 10	3,04	25,31
PP/ TPS 15	1,93	52,58

Material PP con % Biodegradable	Duerza	
	Shore D	% pérdida
PP	67	
PP/ PLA 2,5	63,9	4,63
PP/ PLA 5	64,9	3,13
PP/ PLA 7,5	64,9	3,13
PP/ PLA 10	64,1	4,33
PP/ PLA 15	68	-1,49
PP/ PHB 2,5	67,4	-0,60
PP/ PHB 5	65,7	1,94
PP/ PHB 7,5	66,3	1,04
PP/ PHB 10	65,4	2,39
PP/ PHB 15	63,5	5,22
PP/ TPS 2,5	65,8	1,79
PP/ TPS 5	65	2,99
PP/ TPS 7,5	64,1	4,33
PP/ TPS 10	57,9	13,58
PP/ TPS 15	62,4	6,87

Material PP con % Biodegradable	Índice de fluidez	
	g/10min	% pérdida
PP	11,8	
PP/ PLA 2,5	13,2	11,86
PP/ PLA 5	17	44,07
PP/ PLA 7,5	30,9	161,86
PP/ PLA 10	41,3	250,00
PP/ PLA 15	51,2	333,90
PP/ PHB 2,5	13,7	16,10
PP/ PHB 5	21	77,97
PP/ PHB 7,5	31,6	167,80
PP/ PHB 10	35,2	198,31
PP/ PHB 15	39,8	237,29
PP/ TPS 2,5	13,7	16,10
PP/ TPS 5	12,5	5,93
PP/ TPS 7,5	12,9	9,32
PP/ TPS 10	12,9	9,32
PP/ TPS 15	14,1	19,49

Material	Vicat	
PP con % Biodegradable	g/10min	% pérdida
PP	79,2	
PP/ PLA 2,5	75,6	4,55
PP/ PLA 5	73,9	6,69
PP/ PLA 7,5	72,6	8,33
PP/ PLA 10	71,1	10,23
PP/ PLA 15	67,4	14,90
PP/ PHB 2,5	75	5,30
PP/ PHB 5	72,6	8,33
PP/ PHB 7,5	71,2	10,10
PP/ PHB 10	69,2	12,63
PP/ PHB 15	66	16,67
PP/ TPS 2,5	69,2	12,63
PP/ TPS 5	66	16,67
PP/ TPS 7,5	63,8	19,44
PP/ TPS 10	62,8	20,71
PP/ TPS 15	59,8	24,49

3. Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PET reciclado con los polímeros biodegradables

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PET	62,3	
PET/ PLA 2,5	54,22	12,97
PET/ PLA 5	55,13	11,51
PET/ PLA 7,5	57,26	8,09
PET/ PLA 10	53,8	13,64
PET/ PLA 15	53,32	14,41
PET/ PHB 2,5	56,56	9,21
PET/ PHB 5	52,19	16,23
PET/ PHB 7,5	49,67	20,27
PET/ PHB 10	44,5	28,57
PET/ PHB 15	35,29	43,35
PET/ TPS 2,5	57,95	6,98
PET/ TPS 5	47,27	24,13
PET/ TPS 7,5	41,27	33,76
PET/ TPS 10	47,69	23,45
PET/ TPS 15	46,39	25,54

Material PET con % Biodegradable	Alargamiento	
	%	% pérdida
PET	280	
PET/ PLA 2,5	305,3	-9,04
PET/ PLA 5	64,5	76,96
PET/ PLA 7,5	56,4	79,86
PET/ PLA 10	18,2	93,50
PET/ PLA 15	-	-
PET/ PHB 2,5	56,42	79,85
PET/ PHB 5	16,23	94,20
PET/ PHB 7,5	15,23	94,56
PET/ PHB 10	15,81	94,35
PET/ PHB 15	3,04	98,91
PET/ TPS 2,5	0,54	99,81
PET/ TPS 5	13,66	95,12
PET/ TPS 7,5	5,6	98,00
PET/ TPS 10	11,33	95,95
PET/ TPS 15	20,05	92,84

Material	Módulo de Young	
PET con % Biodegradable	MPa	% pérdida
PET	1683,4	
PET/ PLA 2,5	1248,1	25,86
PET/ PLA 5	1494,3	11,23
PET/ PLA 7,5	1574,2	6,49
PET/ PLA 10	1542,5	8,37
PET/ PLA 15	1552,5	7,78
PET/ PHB 2,5	1225,2	27,22
PET/ PHB 5	1388,1	17,54
PET/ PHB 7,5	1471,3	12,60
PET/ PHB 10	1429,7	15,07
PET/ PHB 15	1467,7	12,81
PET/ TPS 2,5	1665,5	1,06
PET/ TPS 5	1569,6	6,76
PET/ TPS 7,5	1449,8	13,88
PET/ TPS 10	1471,8	12,57
PET/ TPS 15	1297,1	22,95

Material	Dureza	
PET con % Biodegradable	Shore D	% pérdida
PET	80,6	
PET/ PLA 2,5	80,3	0,37
PET/ PLA 5	80,1	0,62
PET/ PLA 7,5	80,1	0,62
PET/ PLA 10	81,1	-0,62
PET/ PLA 15	81,1	-0,62
PET/ PHB 2,5	80,9	-0,37
PET/ PHB 5	80,4	0,25
PET/ PHB 7,5	80,6	0,00
PET/ PHB 10	81,6	-1,24
PET/ PHB 15	81,7	-1,36
PET/ TPS 2,5	80,4	0,25
PET/ TPS 5	80,2	0,50
PET/ TPS 7,5	78,7	2,36
PET/ TPS 10	78,3	2,85
PET/ TPS 15	77,3	4,09

4. Pérdidas de las propiedades del PET reciclado con el PLA envejecido.

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PET	62,3	
PET/ PLA 2,5	54,5	12,52
PET/ PLA 5	49,17	21,08
PET/ PLA 7,5	50,94	18,23
PET/ PLA 10	36,17	41,94
PET/ PLA 15	39,82	36,08

Material PET con % Biodegradable	Módulo de Young	
	MPa	% pérdida
PET	1683,4	
PET/ PLA 2,5	858,2	49,02
PET/ PLA 5	905,9	46,19
PET/ PLA 7,5	995,4	40,87
PET/ PLA 10	915,3	45,63
PET/ PLA 15	758,9	54,92

Material PET con % Biodegradable	Dureza	
	MPa	% pérdida
PET	80,6	
PET/ PLA 2,5	78	3,23
PET/ PLA 5	78,1	3,10
PET/ PLA 7,5	78,1	3,10
PET/ PLA 10	79,7	1,12
PET/ PLA 15	79,6	1,24

5. Pérdidas de las propiedades de las mezclas de PET reciclado con PBS

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PET	62,3	
PET/ PBS 2,5	41,49	33,40
PET/ PBS 5	30,62	50,85
PET/ PBS 7,5	2,98	95,22
PET/ PBS 10	4,83	92,25
PET/ PBS 15	1,23	98,03

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	MPa	% pérdida
PET	1683,3	
PET/ PBS 2,5	431,4	74,37
PET/ PBS 5	616,9	63,35
PET/ PBS 7,5	108,9	93,53
PET/ PBS 10	121	92,81
PET/ PBS 15	59,9	96,44

Material PET con % Biodegradable	Resistencia a tracción	
	Shore D	% pérdida
PET	80,6	
PET/ PBS 2,5	76,4	5,21
PET/ PBS 5	77,3	4,09
PET/ PBS 7,5	78,2	2,98
PET/ PBS 10	77,9	3,35
PET/ PBS 15	78,8	2,23

VII APÉNDICES

Índice de tablas

I Introducción

Tabla 1. Identificación de los plástico según el SPI (Society for the Plastic Industry).	26
Tabla 2. Propiedades de poliestireno cristal y poliestireno de alto impacto.	33
Tabla 3. Porcentaje de consumo de plásticos en Europa (Adaptada de Plastics Europe) [51].	61
Tabla 4. Segmento del destino de plástico frente al porcentaje de consumo.	62
Tabla 5. Capacidad global de producción de los bioplásticos en millones de toneladas. Fuente: European Bioplastics [53].	64
Tabla 6. Reciclabilidad de los envases de diversos años. Fuente: Ecoembes. [54].	66
Tabla 7. Precios de los polímeros vírgenes y reciclados junio 2017. (Datos obtenidos de plasticker) [56].	68
Tabla 8. Densidades de los principales polímeros destinados a envases y embalajes y los nuevos polímeros biodegradables.	84
Tabla 9. Poder calorífico de diversos materiales para la recuperación energética. [88].	89
Tabla 10. Resultados de la combinación de diversas palabras clave.	98
Tabla 11: Posición de las principales revistas dentro de su categoría.	102
Tabla 12. Técnicas de análisis térmico empleadas en la caracterización de materiales poliméricos.	123
Tabla 13. Principales características técnicas del equipo utilizado.	126
Tabla 14. Resultados DSC de los materiales de partida	127
Tabla 15. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PS reciclado y diferentes porcentajes de PLA.	150
Tabla 16. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PS reciclado y diferentes porcentajes de PHB.	152
Tabla 17. Resistencia a tracción y alargamiento a la rotura de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de TPS.	154
Tabla 18. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de PLA.	156
Tabla 19. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes de PHB.	158
Tabla 20. Módulo de Young de las muestras de PS reciclado con diferentes porcentajes TPS	159
Tabla 21. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de PLA.	162
Tabla 22. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de PHB.	163
Tabla 23. Módulo de Tenacidad de PS con diferentes porcentajes de TPS.	163
Tabla 24. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de PLA.	165
Tabla 25. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de PHB.	165
Tabla 26. Dureza de las muestras de PS con diferentes porcentajes de TPS.	166
Tabla 27. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de PLA.	167
Tabla 28. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de PHB.	168
Tabla 29. Índice de fluidez de las muestras PS con diferentes porcentajes de TPS.	169
Tabla 30. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de PLA.	171
Tabla 31. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de PHB.	172
Tabla 32. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras PS con diferentes porcentajes de TPS.	173
Tabla 33. Constantes de atracción molar de varios grupos funcionales para el cálculo de δ siguiendo el método de Small.	178

Tabla 34. Parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.	179
Tabla 35. Resultados DSC de las muestras de PS y PS con un 15% de material biodegradable.	182
Tabla 36: Temperaturas de pérdida de masa del PS reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.	185
Tabla 37. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PP reciclado y diferentes porcentajes de PLA.	194
Tabla 38. Resistencia a tracción y alargamiento de las muestras realizadas con PP reciclado y diferentes porcentajes de PHB.	196
Tabla 39. Resistencia a tracción y alargamiento a la rotura de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de TPS.	198
Tabla 40. Módulo de Young de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de PLA.	200
Tabla 41. Módulo de Young de las muestras de PP reciclado con diferentes porcentajes de PHB.	202
Tabla 42. Módulo de Young de las muestras de PP con diferentes a porcentajes de TPS.	203
Tabla 43. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de PLA.	205
Tabla 44. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de PHB.	206
Tabla 45. Módulo de Tenacidad del PP con diferentes porcentajes de TPS.	206
Tabla 46. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.	208
Tabla 47. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.	208
Tabla 48. Dureza de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.	209
Tabla 49. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.	210
Tabla 50. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.	211
Tabla 51. Índice de fluidez de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.	211
Tabla 52. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PLA.	213
Tabla 53. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de PHB.	213
Tabla 54. Temperatura de reblandecimiento VICAT de las muestras de PP con diferentes porcentajes de TPS.	214
Tabla 55. Constantes de atracción molar de Small para algunos grupos funcionales relativos al PP, PLA, PHB y TPS.	219
Tabla 56. Valores de los parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.	220
Tabla 57. Resultados DSC de las muestras de PP y PP con diferentes contenidos de polímeros biodegradables.	224
Tabla 58. Comparación de los Resultados de Entalpia de fusión teniendo en cuenta la dilución de los compuestos de PP con polímeros biodegradables.	225
Tabla 59: Temperaturas de pérdida de masa del PP reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.	231
Tabla 60. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de PLA.	240
Tabla 61. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de PHB.	240
Tabla 62. Resistencia a tracción y alargamiento del PET con diferentes porcentajes de TPS.	241
Tabla 63. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de PLA.	243
Tabla 64. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de PHB.	244
Tabla 65. Módulo de Young del PET con diferentes a porcentajes de TPS.	246
Tabla 66. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de PLA.	248

Tabla 67. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de PHB.	248
Tabla 68. Dureza Shore D del PET con diferentes a porcentajes de TPS.	248
Tabla 69. Constantes de atracción molar de Small para algunos grupos funcionales.	251
Tabla 70. Valores de los parámetros de solubilidad calculados según el método de Small.	251
Tabla 71. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de PLA.	255
Tabla 72. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de PHB.	256
Tabla 73. Resultados DSC de las mezclas de PET con diferentes porcentajes de TPS.	257
Tabla 74. Pérdida de peso de las muestras PET-15%PLA, PET-15%PHB y PET- 15%TPS después de 8, 21 y 30 días bajo condiciones de compostaje.	258
Tabla 75: Temperaturas de pérdida de masa del PET reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.	261
Tabla 76. Datos calorimétricos de PET y PET-15%TPS después de almacenarlo 1 año.	263
Tabla 77. Datos calorimétricos de PET y de la mezcla PET-15%PHB procesada y envejecida.	265
Tabla 78. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PLA envejecido.	266
Tabla 79. Módulo de Young del PET reciclado y mezclas con PLA después de su envejecimiento.	267
Tabla 80. Dureza Shore D de las mezclas PET-PLA envejecido	268
Tabla 81. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PBS.	276
Tabla 82. Módulo de Young de las mezclas PET-PBS.	277
Tabla 83. Dureza Shore D de las mezclas PET-PBS.	278
Tabla 84. Parámetro de solubilidad del PET y PBS.	279
Tabla 85. Resultados DSC de las mezclas PET-PBS	280
Tabla 86. Pérdida de peso de la muestra PET-15%PBS a 8, 21 y 30 días bajo condiciones de compostaje.	281
Tabla 87: Temperaturas de pérdida de masa del PP reciclado con PLA, PHB y TPS a 0 días y 30días.	282

Índice de figuras.

I Introducción.

Figura 1. Estructura del polietileno isotáctico.	30
Figura 2. Deshidrogenación catalítica directa del etilbenceno.	31
Figura 3. Polimerización del poliestireno a partir de estieno.	31
Figura 4. Estructura del polipropileno.	35
Figura 5. Configuración del polipropileno: Isotáctica, sindotáctica y atáctica.	36
Figura 6. Esterificación del etilenglicol con ácido tereftálico para la obtención de dimetil tereftalo.	41
Figura 7. Proceso de policondesación del DGT para la obtención del monómero de PET.	43
Figura 8. Grupo de biopolímeros según su procedencia y su biodegradación.	46
Figura 9. Clasificación de polímeros biodegradables según su origen: (Adaptada de Avérous 2004) [3].	48
Figura 10. Certificado de compostabilidad (Fuente: http://www.plasticsportal.net).	50
Figura 11. Etiqueta para el certificado del porcentaje de material biobasado.	50
Figura 12. Representación esquemática de la polimerización del PLA.	52
Figura 13. Estructura del ácido poliláctico. a) L,L-láctida, b) D, L-láctida (meso-láctida) y c) D,D-láctida.	54
Figura 14. Estructura molecular de a) amilosa y b) amilopectina.	57
Figura 15. Estructuras químicas poli(3hidroxibutirato) y del elpoli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato).	59
Figura 16. Gráfico de la demanda de plásticos en Europa del año 2015 (Adaptada de Plastics Europe).[51].	62
Figura 17. Porcentaje de consumo de los diferentes tipos de plásticos en la Unión Europea.	63
Figura 18. Capacidad de los bioplásticos por sector, (grafica adaptada de Nova-Institut).[53].	65
Figura 19. Representación de los porcentajes de residuos que se generan en España por sectores. (Fuente: Ecoembes) [55].	66
Figura 20. Miscibilidad de los polímeros según la energía libre de Gibb.	71
Figura 21. Representación esquemática de las posibilidades de mezclado de a) polímeros de bajo peso molecular, y b) alto peso molecular.	72
Figura 22. Esquema de husillos dobles en las extrusoras, a) contra-rotatorio, b) co rotatorio.	74
Figura 23. Muestra de un doble usillo co-giratorio estándar, con diferentes zonas de trabajo.	75
Figura 24. Diversos tipos de elementos para el husillo de la extrusora. (Fuente Krauss Maffei Berstoff).	76
Figura 25. Representación de las diferentes partes de la extrusora.	77
Figura 26. Jerarquía de los residuos.	79
Figura 27. Esquema de separación de los polímeros por flotación.	83
Figura 28. Artículos obtenidos para diferentes criterios de búsqueda referentes al reciclado y bioplásticos.	99
Figura 29. Artículos relacionados según el año de publicación.	100
Figura 30. Relación de las principales publicaciones que tratan artículos sobre los bioplásticos.	101

II Objetivos.

Figura 31. Planificación de los objetivos a realizar	115
---	-----

III Experimental.

Figura 32. Resinas de PS, PP y PET recicladas	119
Figura 33. Mezclas de PS con diferentes porcentajes de PLA.....	122
Figura 34. Mezclas de PP con diferentes porcentajes de TPS	122
Figura 35. Mezclas de PET con diferentes porcentajes de PHB.....	122
Figura 36. Gráfico calorimétrico del PLA.	128
Figura 37. Gráfico calorimétrico del PHB.	128
Figura 38. Gráfico calorimétrico del TPS.....	129
Figura 39. Gráfico calorimétrico del PS reciclado.....	129
Figura 40. Gráfico calorimétrico del PBS.....	130
Figura 41. Gráfico calorimétrico del PP reciclado.....	130
Figura 42. Gráfico calorimétrico del PET reciclado.	131
Figura 43. Microscopio electrónico de barrido PHENOM.....	135
Figura 44. Metalizador.	136
Figura 45. Reactor de compost con las muestras para el ensayo de desintegración.	141
Figura 46. Estufa utilizada para los ensayos de biodegradación de las diferentes muestras.....	142

IV Resultados y discusión.

Figura 47. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras PS con diferentes porcentajes en peso de PLA.	151
Figura 48. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras PS con diferentes porcentajes en peso de PHB.	153
Figura 49. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PS con diferentes porcentajes en peso de TPS.	154
Figura 50. Comparativa de la resistencia a tracción de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.....	155
Figura 51. Comparativa del alargamiento a la rotura de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.....	155
Figura 52. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PS con un 5% de PLA.	157
Figura 53. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras PS con un 5% de PHB.....	158
Figura 54. Curvas fuerza – carrera, usada para el cálculo del módulo de Young de las muestras PS con un 5% de TPS.....	160
Figura 55. Comparativa del módulo de Young a tracción de los sistemas PS-PLA, PS- PHB y PS-TPS.	161
Figura 56. Comparativa del módulo de tenacidad de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.....	164
Figura 57. Comparativa de la dureza Shore D de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS- TPS.....	166
Figura 58. Comparativa del índice de fluidez de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS- TPS.....	170

Figura 59. Comparativa de la temperatura de reblandecimiento VICAT de los sistemas PS-PLA, PS-PHB y PS-TPS.....	174
Figura 60. Espectros FTIR de las muestras PS y PS con un 15% de PLA, PHB y TPS.....	175
Figura 61. Ampliación de los espectros FTIR entre 1650 y 1850 cm^{-1} de las muestras PS y PS con un 15% de PLA, PHB y TPS.....	176
Figura 62. Imágenes SEM a 2000x de las muestras (a) PS-15% PLA, (b) PS-15% PHB y (c) PS-15% TPS.....	180
Figura 63. Comparación de los gráficos calorimétricos del PS y PS con un 15% en peso de PLA, PHB y TPS.....	182
Figura 64. Desintegración de las mezclas PS-15% TPS, PS-15% PLA y PS-15% PHB en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200.....	183
Figura 65. Análisis TGA de las mezclas después de 8, 21, 30 días bajo condiciones de compost, a) curvas de PS-TPS b) curvas DTG de PS-TPS c) curvas TGA PS-PLA d) curvas PS-PHB.....	186
Figura 66. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de PLA.....	195
Figura 67. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de PHB.....	197
Figura 68. Curvas de Tensión - Carrera de las muestras de PP con diferentes porcentajes en peso de TPS.....	198
Figura 69. Resistencia a tracción del PP con diferentes porcentajes de PLA, PHB y TPS.....	199
Figura 70. Alargamiento a rotura del PP con diferentes porcentajes de PLA, PHB y TPS.....	199
Figura 71. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de PLA.....	201
Figura 72. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de PHB.....	202
Figura 73. Curvas fuerza – carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PP con un 5% de TPS.....	204
Figura 74. Comparativa del módulo de Young a tracción de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.....	204
Figura 75. Comparativa del módulo de tenacidad de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.....	207
Figura 76. Comparativa de la dureza Shore D de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.....	209
Figura 77. Comparativa del índice de fluidez de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.....	212
Figura 78. Comparativa de la temperatura de reblandecimiento VICAT de los sistemas PP-PLA, PP-PHB y PP-TPS.....	215
Figura 79. Ampliación de los espectros FTIR entre 1500 y 1850 cm^{-1} de las muestras de PP y PP con un 15% de PLA, PHB y TPS).....	216
Figura 80. Espectro FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de TPS.....	217
Figura 81. Espectro FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de PHB.....	218
Figura 82. Espectros FTIR de las muestras de PP y PP con un 2,5, 5, 7,5, 10 y 15% de PLA.....	218
Figura 83. Imágenes SEM. 1- a 3500X y 2.- a 2000x. (a) PP-15% PHB, (b) PP-15% PLA y (c) PP-15% TPS.....	222
Figura 84. Curva calorimétrica medida por DSC del PP reciclado.....	225
Figura 85. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de PLA.....	226

Figura 86. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de PHB.	226
Figura 87. Comparación de las curvas calorimétricas DSC del PP y PP con un 5, 10 y 15% de TPS.	227
Figura 88. Desintegración de las mezclas PP-PLA 15%, PP-PHB 15% y PS-TPS 15%, en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200.	229
Figura 89. Análisis TGA de las mezclas al inicio y a los 30 días bajo condiciones de compost, a) curvas TGA de PP-PLA, b) curvas DTG de PP-PLA, c) curvas TGA de PP-PHB, d) curvas DTG de PP-PHB, e) curvas TGA de PP-TPS y f) curvas DTG de PP-TPS.	232
Figura 90. Resistencia a tracción del PET vs polímeros biodegradables.	242
Figura 91. Alargamiento a la rotura del PET vs polímeros biodegradables.	242
Figura 92. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras PET con un 5% de PLA.	244
Figura 93. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras de PET con un 5% de PHB.	245
Figura 94. Curvas fuerza-carrera, usadas para el cálculo del módulo de Young de las muestras PET con un 5% de TPS.	246
Figura 95. Módulo de Young del PET vs porcentaje de polímeros biodegradables.	247
Figura 96. Dureza Shore D del PET reciclado con los diferentes materiales biodegradables.	249
Figura 97. Espectro FTIR del PET y PET con un 15% en peso de PLA, PHB y TPS.	250
Figura 98. Imágenes FESEM de las muestras (a) PET-15%PLA, (b) PET-15%PHB y (c) PET-15%TPS a diferentes aumentos, a.1, b.1 y c.1 a 2500x aumentos y a.2, b.2 y c.2 a 10000x aumentos.	253
Figura 99. Curva calorimétrica del PET reciclado.	255
Figura 100. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PLA.	255
Figura 101. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PHB.	256
Figura 102. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-TPS.	257
Figura 103. Imágenes de las muestras PET-15%PLA, PET-15%PHB y PET-15%TPS antes y después de someterlas a desintegración.	259
Figura 104. Análisis TGA de las mezclas después de 30 días bajo condiciones de compostaje, a) curva TGA de la muestra PET-15%PLA, b) curva DTG de la muestra PET-15%PLA, c) curva TGA de la muestra PET-15%PHB, d) curva DTG de la muestra PET-15%PHB, e) curva TGA de la muestra PET-15%TPS y f) curva DTG de la muestra PET-15%TPS.	260
Figura 105. Probetas realizadas con PET reciclado con TPS a (5, 10 y 15) % wt.	262
Figura 106. Gráfico calorimétrico de los materiales PET y PET-15%TPS después de almacenarlo 1 año.	263
Figura 107. Proceso de inyección de la mezcla PET con PHB almacenado durante 1 año.	264
Figura 108. Gráfico calorimétrico de los materiales PET y PET-15%PHB procesados y envejecidos.	265
Figura 109. Comparativa de la resistencia mecánica de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecidas.	266
Figura 110. Comparativa del módulo de Young de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecidas.	268
Figura 111. Dureza Shore D de las mezclas PET-PLA y PET-PLA envejecido.	269
Figura 112. Resistencia a tracción de las mezclas PET-PBS.	276
Figura 113. Módulo de Young de las mezclas PET-PBS.	277
Figura 114. Dureza Shore D de las mezclas PET-PBS.	278
Figura 115. Imágenes SEM a 2500x (a1) y a 10000x (b1) de la muestra PET-15%PBS.	280
Figura 116. Curvas calorimétricas de las mezclas PET-PBS.	281

Figura 117. Desintegración de la mezcla de PET reciclado con un 15% de PBS en condiciones de compostaje según la norma UNE-EN ISO 20200. 282

Figura 118. Análisis TGA de la mezcla PET-15%PBS a los 30 días bajo condiciones de compost, a) curva TGA de PET-PBS b) curvas DTG de PET-PBS 283

Ingeo™ Biopolymer 4032D Technical Data Sheet

Biaxially Oriented Films – High Heat

Film Characteristics

Ingeo 4032D can be converted into a biaxially oriented film with use temperatures up to 300°F (150°C). This film has excellent optics, good machinability and excellent twist and deadfold. These properties make 4032D film an ideal product for laminations and other packaging applications. Additional properties include barrier to flavor and grease and oil resistance.

Polymer Characteristics

4032D is available in pellet form. Drying prior to processing is essential. The polymer is stable in the molten state, provided that the extrusion and drying procedures are followed.

Machine Configuration

Ingeo biopolymer will process on conventional extruders. Configure general purpose screws with L/D ratios from 24:1 to 30:1 and compression ratio of 2.5:1 to 3:1. Ingeo resins will process on conventional cast tenter equipment designed for OPS or OPET with minimal modifications. Process optimization to your specific equipment may require technical support from NatureWorks LLC.

Process Details

Startup and Shutdown

4032D is not compatible with a wide variety of polyolefin resins, and special purging sequences should be followed:

1. Clean extruder and bring temperatures to steady state with low-viscosity, general-purpose polystyrene or high MFR polypropylene.
2. Vacuum out hopper system to avoid contamination.
3. Introduce Ingeo biopolymer into the extruder at the operating conditions used in Step 1.

Typical Material & Application Properties ^(1, 2, 3)

Film Properties		Ingeo 4032D	ASTM Method
Density		1.24 g/cc	D1505
Tensile Strength	MD	15 kpsi	D882
	TD	21 kpsi	D882
Tensile Modulus	MD	500 kpsi	D882
	TD	550 kpsi	D882
Elongation at Break	MD	180%	D882
	TD	100%	D882
Elmendorf Tear	MD	17 g/mil	D1922
	TD	14 g/mil	D1922
Spencer Impact		2.5 joules	
Transmission Rates	Oxygen	675 cc-mil/m ² -24hr-atm	D1434
	Carbon Dioxide	2,850 cc-mil/m ² -24hr-atm	Internal
	Water Vapor	375 g-mil/m ² -24hr-atm	F1249
Optical Characteristics	Haze	2.1%	D1003
	Gloss, 20°	90	D1003
Thermal Characteristics	Melting Point	155-170°C	D3418

(1) Typical properties; not to be construed as specifications.

(2) All properties measured on 1.0 mil film.

(3) Typical values for a film oriented 3.5x in MD and 5x in TD.

4. Ingeo biopolymer has purged, reduce barrel temperatures to desired set points.
5. At shutdown, purge machine with high-viscosity polystyrene or polypropylene.

Drying

In-line drying is required. A moisture content of less than 0.025% (250 ppm) is recommended to prevent viscosity degradation. Typical drying conditions are 4 hours at 175°F (80°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), with an airflow rate greater than 0.5 cfm/lb of resin throughout.

The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Keep the package sealed until ready to use and promptly reseal any unused material.

Processing Temperature Profile ⁽¹⁾

Melt Temperature	410 ± 15°F	210 ± 8°C
Feed Throat	113°F	45°C
Feed Temp.	355°F	180°C
Compression Section	375°F	190°C
Metering Section	390°F	200°C
Nozzle	390°F	200°C
Mold	390°F	200°C
Screw Speed	20-100 rpm	
Back Pressure	140-160°F	60-70°C
Mold Shrinkage	160-175°F	

Ingeo Biopolymer 4032D Technical Data Sheet

FDA Status

U.S. Status

On January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at

<http://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/packagingfcs/notifications/default.htm>

This grade of Ingeo biopolymer may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced Ingeo biopolymer formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use.

European Status

This grade of Ingeo biopolymer complies with Plastics Regulation 10/2011 as amended. No SML's for the above referenced grade exist in Plastics Regulation 10/2011 as amended. NatureWorks LLC would like to draw your attention to the fact that the EU- Plastics Regulation 10/2011, which applies to all EU-Member States, includes a limit of 10 mg/dm² of the overall migration from finished plastic articles into food. In accordance with Plastics Regulation 10/2011 the migration should be measured on finished articles placed into contact with the foodstuff or appropriate food simulants for a period and at a temperature which are chosen by reference to the contact conditions in actual use, according to the rules laid down in Plastics Regulation 10/2011.

Please note that it is the responsibility of both the manufacturers of finished food contact articles as well as the industrial food packers to make sure that these articles in their actual use are in compliance with the imposed specific and overall migration requirements.

This grade as supplied meets European Parliament and Council Directive 94/62/EC of 20 December 1994 on packaging and packaging waste heavy metal content as described in Article 11.

Should you need further clarification, contact NatureWorks LLC.

Bulk Storage Recommendations

The resin silos recommended and used by NatureWorks LLC are designed to maintain dry air in the silo and to be isolated from the outside air. This design would be in contrast to an open, vented to atmosphere system that we understand to be a typical polystyrene resin silo. Key features that are added to a typical (example: polystyrene) resin silo to achieve this objective include a cyclone and rotary valve loading system and some pressure vessel relief valves. The dry air put to the system is sized to the resin flow rate out of the silo. Not too much dry air would be needed and there may be excess instrument air (-30°F dew point) available in the plant to meet the needs for dry air. Our estimate is 10 scfm for a 20,000 lb/hr rate resin usage. Typically, resin manufacturers specify aluminum or stainless steel silos for their own use and avoid epoxy-lined steel.

Safety and Handling Considerations

Safety Data Sheets (SDS) for Ingeo biopolymers are available from NatureWorks. SDS's are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations. SDS's are updated regularly; therefore, please request and review the most current SDS's before handling or using any product.

The following comments apply only to Ingeo biopolymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

Ingeo biopolymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Pellets or beads may present a slipping hazard.

No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling Ingeo biopolymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication.

Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator.

Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 175°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation is recommended for melt operations. Use safety glasses (or goggles) to prevent exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, improve localized fume exhausting methods or use a full-face respirator.

The primary thermal decomposition product of PLA is acetaldehyde, a material also produced during the thermal degradation of PET. Thermal decomposition products also include carbon monoxide and hexanal, all of which exist as gases at normal room conditions. These species are highly flammable, easily ignited by spark or flame, and can also

auto ignite. For polyesters such as PLA, thermal decomposition producing flammable vapors containing acetaldehyde and carbon monoxide can occur in almost any process equipment maintaining PLA at high temperature over longer residence times than typically experienced in extruders, fiber spinning lines, injection molding machines, accumulators, pipe lines and adapters. As a rough guideline based upon some practical experience, significant decomposition of PLA will occur if polymer residues are held at temperatures above the melting point for prolonged periods, e.g., in excess of 24 hours at 175°C, although this will vary significantly with temperature.

Combustibility

Ingeo biopolymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred option is to recycle into the process otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. Disposal must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets, while undesirable, are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by wildlife, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the environment.

Product Stewardship

NatureWorks has a fundamental duty to all those that use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, and then take

Ingeo Biopolymer 4032D Technical Data Sheet

appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks encourages its customers and potential users of its products to review their applications from the

standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks literature should be consulted prior to the use of the company's products.

NOTICE:

No freedom from infringement of any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. No information in this publication can be considered a suggestion to infringe patents.

The technical information, recommendations and other statements contained in this document are based upon tests or experience that NatureWorks believes are reliable, but the accuracy or completeness of such information is not guaranteed. Many factors beyond NatureWorks control can affect the use and performance of a NatureWorks product in a particular application, including the conditions under which the product is used and the time and environmental conditions in which the product is expected to perform. Since these factors are uniquely within the user's knowledge or control, it is essential that the user evaluate the NatureWorks product to determine whether it is fit for a particular purpose and suitable for the user's method of application. In addition, because use conditions are outside of NatureWorks control and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is solely responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace, use and disposal practices are in compliance with applicable laws and regulations. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document.

NATUREWORKS MAKES NO WARRANTY, EXPRESS OR IMPLIED, REGARDING THE INFORMATION CONTAINED HEREIN OR ITS PRODUCTS, INCLUDING BUT NOT LIMITED TO ANY WARRANTY AS TO ACCURACY OR COMPLETENESS OF INFORMATION, OR ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: Unless specifically agreed to in writing by NatureWorks, NatureWorks LLC will not knowingly sell or sample any product into any of the following commercial or developmental applications (i) components of or packaging for tobacco products, (ii) components of products intended for human or animal consumption, (iii) any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues, (iv) as a critical component in any medical device that supports or sustains human life, (v) in any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women, (vi) in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction, (vii) in microbeads, including those used in personal care/cosmetic applications, or (viii) to manufacture bottles or bottle pre-forms in North America.

For additional information please contact NatureWorks via our [website](#) on the tab called [FAQ's](#) or by clicking [here](#).



15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

Processing of Biomer[®] PHB

Melting behavior

Being highly crystalline and absolutely linear (60-70% crystallinity) Biomer polyesters liquify when heated and freeze when cooled. Crystallization speed is fast between 80°C and 100°C. Below 60°C or above 130°C the speed of crystallization is rather slow. The material then remains amorphous and sticky for hours.

Don't use barrier screws because of the temperature profile!

Consequences

The sharp transition fluid/solid can be used to achieve very fast processing speeds. To obtain this it is best to melt the material right behind the filling zone and to lower its temperature towards the die (see temperature profile on the reverse side). The material then has a viscosity similar to PP of a high MFI, eg. Ducor 110.

Pre-cleaning screw and barrel

As most materials left over in the machine after the last run have high viscosity at 130°C, they will not be displaced by the low viscous PHB. Such materials can be replaced by setting all zones to 180-185°C and purging with a colored batch of a low melting polymer such as PCL (polycaprolactone) or a high MFI PP.

Drying (only thin parts!)

As all polyesters PHB based resins contain bound water (not only surface bound one!). In spite of this drying is recommended only for thin parts (0,1 mm or less). Best results are obtained in dry air dryers: >2 hours at max. 60°C (not higher!). Please note that the pellets regain the original humidity within 30 minutes if they are removed from the dryer.

Getting the set points:

Crystallization speed depends on many (local) factors. We recommend to find the set points by following these steps:

Start conditions:

- Cooling time 20 seconds (keep fixed till the end of the optimization).
- Temperature profile of 185°C (hopper) to 165°C (die, see temperature profiles below). On large machines start the temperature profile only in zone 2 to not to expose the resins to excess thermal heat.
- Set mold temperature to 45°C.

Optimization:

- Cool barrel in 5°C steps at the tip (and zones in front of tip accordingly, but keep zone 1

at 185°C) till the form no longer is filled. Increase the temperature by 5°C.

- Vary the mold temperature by 5°C up or down so that the melt temperature is cooled to about about 90°C.
 - Reduce cooling time till the article sticks to die. Increase time in 1 – 2 second steps.

Temperatures:

		Tip				Zone 1 (after hopper)
Preparing/Cleaning		180°C	180°C	180°C	180°C	180°C
		Negative profile				
Screw diameter	40 mm	←				
	P226:	145°C	150°C	155°C	165°C	180°C
	P304:	145°C	150°C	150°C	160°C	175°C
	P209:	140°C	145°C	155°C	160°C	180°C
	P316:	140°C	145°C	150°C	160°C	175°C
	P310:	140°C	150°C	155°C	165°C	180°C
Screw diameter	40 mm					
	P226:	145°C	155°C	165°C	180°C	60°C
	P304:	145°C	150°C	160°C	175°C	60°C
	P209:	140°C	150°C	160°C	180°C	60°C
	P316:	140°C	150°C	160°C	175°C	60°C
	P310:	140°C	155°C	165°C	180°C	60°C

Hot runners: 145°C

optimal Tool Temperature:

Set tool temperature in such a way that the melt cools to 90°C:

45-55 °C at wall thickness under 1 mm

30-45 °C at wall thickness over 2 mm

Remarks:

- Barrier screws are unsuitable for PHB since pellets are transported into the zones of lower temperatures where they don't melt.
- The material depolymerizes at high temperatures, therefore
- do not exceed 185°C (be aware of the friction energy induced by backpressure)
- flush after a standstill and restart.
 - Degradation temperature: 195°C (inflammable gases).
 - Molten PHB sticks to the skin.
- Clean barrel and screw with PP.

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

**SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/
undertaking**

Product identifier

Trade name: Bionolle™ 1000M Series

CAS Number:

143606-53-5

Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against Not applicable.

Application of the substance / the preparation: Industrial usage

Details of the supplier of the safety data sheet

Manufacturer/Supplier:

SHOWA DENKO EUROPE GmbH

Konrad-Zuse-Platz 4

81829 Munich

GERMANY

Tel.: ++49(0)89 93 99 62-0

E-Mail: support@sde.de

Emergency telephone number:

++49 (0) 89 93 99 62-0 (Monday - Thursday 8.30 - 17.00 and Friday 8.30 - 15.30)

SECTION 2: Hazards identification

Classification of the substance or mixture

Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008

The substance is not classified according to the CLP regulation.

Classification according to Directive 67/548/EEC or Directive 1999/45/EC Not applicable.

Label elements

Labelling according to Regulation (EC) No 1272/2008 Void

Hazard pictograms Void

Signal word Void

Hazard statements Void

Other hazards

Results of PBT and vPvB assessment

PBT: Not applicable.

vPvB: Not applicable.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

Chemical characterization: Substances

CAS No. Description

143606-53-5 Polybutylene succinate (succinic acid, polymer with 1,4-butanediol) 100%

SECTION 4: First aid measures

Description of first aid measures

After inhalation: Supply fresh air or oxygen; call for doctor.

After skin contact:

Immediately rinse with water.

After contact with the molten product, cool rapidly with cold water.

After eye contact:

Rinse opened eye for several minutes under running water. If symptoms persist, consult a doctor.

(Contd. on page 2)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

Trade name: Bionolle™ 1000M Series

(Contd. of page 1)

After swallowing: Induce vomiting, if person is conscious. Seek medical help.

Information for doctor:

Most important symptoms and effects, both acute and delayed

No further relevant information available.

Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No further relevant information available.

SECTION 5: Firefighting measures

Extinguishing media

Suitable extinguishing agents:

CO₂, powder or water spray. Fight larger fires with water spray or alcohol resistant foam.

Sand

Special hazards arising from the substance or mixture

In case of fire, the following can be released:

Carbon monoxide and carbon dioxide

Advice for firefighters

Protective equipment:

Wear fully protective suit.

Wear self-contained respiratory protective device.

SECTION 6: Accidental release measures

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures

Avoid formation of dust.

Avoid contact with the eyes and skin.

Environmental precautions: No special measures required.

Methods and material for containment and cleaning up:

Pick up mechanically.

Send for recovery or disposal in suitable receptacles.

Reference to other sections

See Section 7 for information on safe handling.

See Section 8 for information on personal protection equipment.

See Section 13 for disposal information.

SECTION 7: Handling and storage

Handling:

Precautions for safe handling

Prevent formation of dust.

Ensure good ventilation/exhaustion at the workplace.

Information about fire - and explosion protection:

Dust can combine with air to form an explosive mixture.

Keep ignition sources away - Do not smoke.

Protect against electrostatic charges.

Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Storage:

Requirements to be met by storerooms and receptacles: Storage temperature below 40°C.

(Contd. on page 3)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

Trade name: **Bionolle™ 1000M Series**

(Contd. of page 2)

Information about storage in one common storage facility:

Do not store together with oxidizing and acidic materials.
Do not store together with alkalis (caustic solutions).

Further information about storage conditions:

Store in cool, dry conditions in well sealed receptacles.
Protect from heat and direct sunlight.

Specific end use(s) No further relevant information available.

SECTION 8: Exposure controls/personal protection

Additional information about design of technical facilities: No further data; see item 7.

Control parameters

Ingredients with limit values that require monitoring at the workplace: Not required.

Additional information: The lists valid during the making were used as basis.

Exposure controls

Personal protective equipment:

General protective and hygienic measures:

Provide safety shower.

Provide eye wash.

The usual precautionary measures are to be adhered to when handling chemicals.

Avoid skin contact with the liquefied material.

Respiratory protection:

Particle filter half mask

Filter P3

Protection of hands: Protective gloves

Material of gloves

The selection of the suitable gloves does not only depend on the material, but also on further marks of quality and varies from manufacturer to manufacturer.

Plastic gloves

Penetration time of glove material

The exact break through time has to be found out by the manufacturer of the protective gloves and has to be observed.

Eye protection: Safety glasses

Body protection:

Protective work clothing

Boots

SECTION 9: Physical and chemical properties

Information on basic physical and chemical properties

General Information

Appearance:

Form: Pellets

Colour: Whitish

Odour: Odourless

(Contd. on page 4)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

Trade name: *Bionolle™ 1000M Series*

(Contd. of page 3)

Change in condition

Melting point/Melting range: 114 - 118°C

Boiling point/Boiling range: Not determined.

Flash point: Not applicable.

Danger of explosion: Product does not present an explosion hazard.

Density: Not determined.

Relative density: 1.26

Solubility in / Miscibility with water: Not miscible or difficult to mix.

Viscosity:

Dynamic: Not determined.

Other information: Soluble in halogenated organic solvents.

SECTION 10: Stability and reactivity

Reactivity

Chemical stability

Thermal decomposition / conditions to be avoided:

No decomposition if used and stored according to specifications.

To avoid thermal decomposition do not overheat.

Possibility of hazardous reactions: Hydrolysis possible.

Conditions to avoid: No further relevant information available.

Incompatible materials:

Water

Acids.

Alkalies

Oxidising agents

SECTION 11: Toxicological information

Information on toxicological effects

Primary irritant effect:

On the skin:

No irritant effect.

Dust may irritate the skin by mechanical abrasion.

On the eye:

Slightly irritant.

Mechanical irritation due to dust is possible.

Sensitization: No sensitizing effects known.

Additional toxicological information:

The substance is not subject to classification according to the latest version of the EU lists.

SECTION 12: Ecological information

Persistence and degradability: biodegradable

(Contd. on page 5)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

Trade name: Bionolle™ 1000M Series

(Contd. of page 4)

Behaviour in environmental systems:
Bioaccumulative potential No further relevant information available.
Mobility in soil No further relevant information available.
Results of PBT and vPvB assessment
PBT: Not applicable.
vPvB: Not applicable.
Other adverse effects No further relevant information available.

SECTION 13: Disposal considerations

Waste treatment methods
Recommendation
 Can be burned with household garbage after consulting with the waste disposal facility operator and the pertinent authorities and adhering to the necessary technical regulations.

Uncleaned packaging:
Recommendation:
 Packagings that cannot be cleaned are to be disposed of in the same manner as the product.

SECTION 14: Transport information

UN-Number	Void
ADR, ADN, IMDG, IATA	Void
UN proper shipping name	Void
ADR	Void
ADN, IMDG, IATA	Void
Transport hazard class(es)	
ADR, ADN, IMDG, IATA	Void
Class	Void
Packing group	Void
ADR, IMDG, IATA	Void
Environmental hazards:	
Marine pollutant:	No
Special precautions for user	Not applicable.
Transport in bulk according to Annex II of MARPOL73/78 and the IBC Code	Not applicable.
Transport/Additional information:	Not dangerous according to the above specifications.

ADR
 Limited quantities (LQ) -

SECTION 15: Regulatory information

Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture

National regulations:

Other regulations, limitations and prohibitive regulations
 (EC) No. 2037/2000 on substances that deplete the ozone layer: Not listed.
 (EC) No. 850/2004 on persistent organic pollutants: Not listed.
 (EC) No. 689/2008 concerning the export and import of dangerous chemicals: Not listed.

(Contd. on page 6)

Safety data sheet
according to 1907/2006/EC, Article 31

Printing date 30.01.2013

Version 1

Revision: 30.01.2013

Trade name: Bionolle™ 1000M Series

Chemical safety assessment: A Chemical Safety Assessment has not been carried out.

(Contd. of page 5)

SECTION 16: Other information

This information is based on our present knowledge. However, this shall not constitute a guarantee for any specific product features and shall not establish a legally valid contractual relationship.

*This Material Safety Data Sheet covers the following products: Bionolle 1001M, 1003M, 1010M, 1020M, 1050M, 1300M, *1001, *1003, *1010, *1020, *1030, *1050, *1001A, *1001D, *1020V, 1001G, 1003G, 1030G, 1001MD, 1003MD, 1010MD, 1020MD, 1030MD, 1050MD, 1300MD, 1903MD, #1903, 1903G*

Abbreviations and acronyms:

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer (Regulations Concerning the International Transport of Dangerous Goods by Rail)

IATA-DGR: Dangerous Goods Regulations by the "International Air Transport Association" (IATA)

ICAO: International Civil Aviation Organization

ICAO-TI: Technical Instructions by the "International Civil Aviation Organization" (ICAO)

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route (European Agreement concerning the International Carriage of Dangerous Goods by Road)

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

GB