



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

“Sistemas de revalorización de poliolefinas procedentes de
residuos sólidos urbanos”

Autor:

Francisco Peinado López-Cepero

Dirigida por:

Dr. M^a Dolores Samper Madrigal

Fecha de presentación:

Febrero 2023

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a M.^a Dolores Samper y a Juan López su colaboración, ayuda y consejo, sin ellos este proyecto no habría salido adelante.

Mi reconocimiento a mis padres, Pilar y Paco que lucharon para darme la mejor educación y formación que pudiera recibir, y a la que ellos desgraciadamente no pudieron tener acceso, pero si a inculcarme la cultura del esfuerzo. A mi mujer Susana quiero agradecerle su cariño y su paciencia durante más de 30 años que han conseguido hacer de mí una mejor persona, a mis hijos Álvaro y Aitana agradecerles que me pueda considerar un padre orgulloso de sus hijos, por su actitud ante los desafíos y por conseguir sus objetivos con esfuerzo y dedicación. A mi amigo Edu por su amistad y por la colaboración que le pedí cuando me hizo falta.

RESUMEN

“Sistemas de revalorización de poliolefinas procedentes de residuos sólidos urbanos”

La revalorización del reciclado de plástico de envases se ha convertido en una de las prioridades ambientales más importantes a nivel mundial debido a que el plástico se ha convertido en uno de los materiales más utilizados en la fabricación de envases y productos, debido a sus propiedades de durabilidad, resistencia y bajo coste. Sin embargo, el plástico también es uno de los materiales más difíciles de reciclar debido a su resistencia a la degradación. La revalorización del reciclado de plástico de envases es una solución que puede ayudar a reducir la cantidad de plástico que termina en los vertederos y los océanos.

La revalorización del reciclado de plásticos de envases puede ayudar a reducir el impacto ambiental de la producción de plástico. Esto se logra a través de la recogida, el procesamiento y el reciclaje de los plásticos usados. Esto reduce los costes de producción y preserva los recursos naturales. Además, para la revalorización del reciclado de plásticos de envases, se deben mejorar los procesos de reciclaje de plástico. Esto incluye la innovación de nuevas tecnologías y procesos de reciclaje, así como mejorar la eficiencia de los procesos existentes. Además, la revalorización del reciclado también puede ayudar a mejorar la calidad de los plásticos reciclados para que sean aptos para su reutilización. Por tanto, la revalorización del reciclado de plásticos de envases es una solución ecológica y económica para reducir el impacto ambiental de la producción de plásticos.

Se ha estudiado la recuperación de materiales poliolefinicos y sus alternativas mediante el reciclado mecánico procedentes de residuos domésticos e industriales de diferente naturaleza, con el fin de conocer la posibilidad de obtener un material capaz de competir en algunos usos con el material virgen. En el trabajo se revisa de una manera inicial los dos principales problemas que nos vamos a encontrar a la hora de realizar el proceso de recuperación. De una parte, la presencia de impurezas de otros materiales plásticos y en otras ocasiones la degradación que sobre el material se ha producido en anteriores procesos o por acción de agentes externos como puede ser la luz solar.

En ambos casos encontraremos que el material recuperado presenta una disminución de sus propiedades mecánicas y además dificultades en el proceso de recuperación. La utilización de técnicas de análisis instrumental como la calorimetría diferencial han sido las herramientas utilizadas para predecir la calidad del material recuperado a partir de las características del residuo.

Otros de los problemas detectados a la hora de la revalorización del plástico son debido a que hay una amplia variedad de plásticos utilizados que son difícil de separar visualmente en el flujo de residuos, esto representa una diferencia con respecto a aquellos cuyos envases son fáciles de identificar. En aquellos casos que la separación del flujo de residuos es sencilla, obtenemos materiales reciclados de excelente calidad. Esto ocurre en la revalorización de residuos procedentes de la recogida selectiva. Pero esta situación no se puede extrapolar en aquellos casos que aparezcan impurezas. Por ejemplo, la existencia de los anillos aromáticos hace que el Poliestireno presente una baja compatibilidad incluso con polímeros derivados del estireno, como es el caso del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), donde es recomendable el uso de compatibilizantes para sus mezclas.

RESUM

“Sistemes de revalorització de poliolefines procedents de residus sòlids urbans”

La revalorització del reciclatge de plàstic d'envasos s'ha convertit en una de les prioritats ambientals més importants a nivell mundial pel fet que el plàstic s'ha convertit en un dels materials més utilitzats en la fabricació d'envasos i productes, per les seves propietats de durabilitat, resistència i baix cost. Tot i això, el plàstic també és un dels materials més difícils de reciclar a causa de la seva resistència a la degradació. La revalorització del reciclatge de plàstic d'envasos és una solució que pot ajudar a reduir la quantitat de plàstic que acaba als abocadors i els oceans.

La revalorització del reciclatge de plàstics d'envasos pot ajudar a reduir l'impacte ambiental de la producció de plàstic. Això s'aconsegueix a través de la recollida, processament i reciclatge dels plàstics usats. Això redueix els costos de producció i preserva els recursos naturals. A més, per a la revalorització del reciclatge de plàstics d'envasos, cal millorar els processos de reciclatge de plàstic. Això inclou la innovació de noves tecnologies i processos de reciclatge, així com millorar l'eficiència dels processos existents. A més, la revalorització del reciclatge també pot ajudar a millorar la qualitat dels plàstics reciclats perquè siguin aptes per a la seva reutilització. Per tant, la revalorització del reciclatge de plàstics d'envasos és una solució ecològica i econòmica per reduir l'impacte ambiental de la producció de plàstics.

S'ha estudiat la recuperació de materials poliolefínics i les alternatives mitjançant el reciclatge mecànic procedents de residus domèstics i industrials de diferent naturalesa, per tal de conèixer la possibilitat d'obtenir un material capaç de competir en alguns usos amb el material verge. Per tant, es revisa d'una manera inicial els dos principals problemes que ens trobarem a l'hora de realitzar el procés de recuperació. D'una banda, la presència d'impureses d'altres materials plàstics i altres vegades la degradació que s'ha produït sobre el material en processos anteriors o per acció d'agents externs com pot ser la llum solar.

Habitualment trobarem que el material recuperat presenta una disminució de les propietats mecàniques i més dificultats en el procés de recuperació. La utilització de tècniques d'anàlisi instrumental com la calorimetria diferencial han estat les eines utilitzades per predir la qualitat del material recuperat a partir de les característiques del residu.

Altres dels problemes detectats a l'hora de la revalorització del plàstic és perquè hi ha una àmplia varietat de plàstics utilitzats que són difícils de separar visualment en el flux de residus, això representa una diferència respecte a aquells els envasos dels quals són fàcils d'identificar. En aquells casos que la separació del flux de residus és senzilla, obtenim materials reciclats de gran qualitat. Això passa en la revalorització de residus procedents de la recollida selectiva. Però aquesta situació no es pot extrapolar en aquells casos que apareguin impureses. Per exemple, l'existència dels anells aromàtics fa que el Polièstirè presenti una baixa compatibilitat fins i tot amb polímers derivats de l'estirè, com és el cas de l'Acrlonitril-Butadiè-Estirè (ABS), on és recomanable l'ús de compatibilitzants per a les mescles.

ABSTRACT

“Polyolefin revaluation systems from solid urban waste”

The revaluation of the recycling of plastic packaging has become one of the most important environmental priorities worldwide because plastic has become one of the most used materials in the manufacture of packaging and products, due to its properties of durability, resistance and low cost. However, plastic is also one of the most difficult materials to recycle due to its resistance to degradation. Upgrading plastic packaging recycling is one solution that can help reduce the amount of plastic that ends up in landfills and oceans.

The revaluation of the recycling of packaging plastics can help reduce the environmental impact of plastic production. This is achieved through the collection, processing and recycling of used plastics. This reduces production costs and preserves natural resources. In addition, for the revaluation of the recycling of packaging plastics, the plastic recycling processes must be improved. This includes innovating new recycling technologies and processes, as well as improving the efficiency of existing processes. In addition, the revaluation of recycling can also help improve the quality of recycled plastics so that they are suitable for reuse. Therefore, the revaluation of the recycling of packaging plastics is an ecological and economic solution to reduce the environmental impact of plastic production.

The recovery of polyolefin materials and their alternatives through mechanical recycling from domestic and industrial waste of different natures have been studied, in order to discover the possibility of obtaining a material capable of competing in some uses with virgin material. In the work, the two main problems that we are going to find when carrying out the recovery process are reviewed in an initial way. On the one hand, the presence of impurities from other plastic materials and on other occasions the degradation that has occurred on the material in previous processes or by the action of external agents such as sunlight.

In both cases we will find that the recovered material presents a decrease in its mechanical properties and also difficulties in the recovery process. The use of instrumental analysis techniques such as differential calorimetry have been the tools used to predict the quality of the material recovered from the characteristics of the residue.

Other problems detected when it comes to revaluing plastic is due to the fact that there is a wide variety of plastics used that are difficult to visually separate in the waste stream, this represents a difference with respect to those whose containers are easy to identify. . In those cases where the separation of the waste stream is simple, we obtain excellent quality recycled materials. This occurs in the revaluation of waste from selective collection. But this situation cannot be extrapolated in those cases where impurities appear. For example, the existence of aromatic rings means that Polystyrene has low compatibility even with polymers derived from styrene, such as Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS), where the use of compatibilizers is recommended for their mixtures.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Breve descripción histórica.....	3
1.1.1	Macro cifras.....	3
1.1.2	Tipos de Polímeros.....	5
1.1.3	Principales Usos E industrias.....	5
1.2	Balance Ecológico. Análisis del Ciclo de Vida.....	8
1.2.1	Definiciones y Etapas.....	8
1.2.2	Ejemplos Aplicados.....	10
1.3	Legislación y Desafíos Actuales.....	11
1.3.1	Directivas Europeas.....	11
1.3.2	Directivas Nacionales.....	12
1.4	Gestión Integrada Residuos Sólidos Urbanos.....	13
1.4.1	Datos en Europa y España.....	15
1.4.2	Clasificación de los Residuos. Contenedores.....	16
1.4.3	Residuos Plásticos.....	18
1.4.4	Reciclaje de Materiales Plásticos.....	20
1.5	Principio de responsabilidad ampliada del productor.....	21
1.5.1	Sistema de Punto Verde.....	24
1.5.2	Sistema de depósito, devolución y retorno.....	25
1.5.3	Ecodiseño.....	25
1.6	Olores en materiales plásticos procedentes de vertederos.....	27
1.6.1	Origen.....	27
1.6.2	Efectos y Defectos.....	28
1.6.3	Tratamiento y Eliminación.....	28
1.7	Métodos de separación de Materiales plásticos de vertederos.....	29
1.7.1	Métodos para la clasificación de residuos Plásticos.....	30
1.7.2	Principales Técnicas de aprovechamiento.....	32
1.8	Conclusiones.....	33
1.9	Bibliografía.....	35
2	OBJETIVOS.....	39
2.1	Objetivo general.....	41
2.2	Objetivos específicos.....	41
3	RECICLADO DE LA FRACCIÓN ESTIRÉNICA EN RESIDUOS POSCONSUMOS.....	43
3.1	Introducción.....	45

3.2	Recuperación de restos diversos de poliestireno	47
3.3	Recuperación de Espumas de Poliestireno	48
3.4	Equipos y métodos de material estirenico.....	50
3.5	Equipos y métodos material espuma de poliestireno.....	50
3.6	Resultados y Discusión material estirénico.....	51
3.7	Resultados y Discusión espuma de Poliestireno EPS	56
3.8	Conclusiones.....	60
3.9	Bibliografía	62
4	TRATAMIENTO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y SEPIOLITA.....	65
4.1	Introducción	67
4.2	Experimental	68
4.2.1	Materiales y métodos del material inicial	68
4.2.2	Ensayo de Olor	70
4.3	Materiales y métodos de HDPEw con Sepiolita	71
4.4	Resultados	73
4.4.1	Resultados caracterización material inicial	73
4.4.2	Resultados Calorimetría Diferencial de Barrido	88
4.4.3	Resultados Índice de Fluidez	90
4.4.4	Caracterización mecánica.....	91
4.5	Análisis del olor de las muestras	92
4.6	Resultados caracterización HDPEw con Sepiolita	94
4.6.1	Caracterización mecánica.....	94
4.6.2	Caracterización morfológica.....	97
4.6.3	Caracterización térmica.....	99
4.7	Conclusiones.....	102
4.8	Bibliografía	103
5	USO DEL POLIPROPILENO RECICLADO	105
5.1	Introducción	107
5.2	Experimental	108
5.2.1	Materiales y Equipos de Medida	108
5.2.2	Preparacion de las muestras	108
5.3	Análisis previos. La degradación de plásticos por luz solar.....	109
5.3.1	Aplicación de Xenotest y posterior análisis.....	112
5.3.2	Medidas calorimétricas	117
5.3.3	Análisis mecánico	123
5.4	Conclusiones.....	128

5.5	Bibliografía	129
6	CONCLUSIONES	131
6.1	Conclusiones.....	133
7	APÉNDICES.....	135
	ÍNDICE DE TABLAS.	137
	ÍNDICE DE FIGURAS.	138

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Breve descripción histórica.

La industria de los materiales plásticos se ha convertido en el siglo XXI, en una industria capaz de transformar los usos y costumbres de las sociedades modernas.

El cambio en el tipo de economía que se está produciendo en los últimos años, tiene uno de sus mejores aliados en la industria de los materiales plásticos. Estos materiales nos ayudan a ahorrar energía y emisiones de CO₂. Su vida útil puede variar desde unas horas a decenas de años, sin embargo, esta versatilidad también es uno de sus principales inconvenientes ya que una vez termina su vida útil pasa a engrosar la lista de residuos.

Esta dualidad en cuanto a fortaleza y debilidad es la que lo convierte en un objetivo primordial para ser un material reciclable, incorporándose de nuevo al ciclo productivo que como ya hemos indicado es una de las apuestas de los nuevos tiempos económicos sustituyendo una economía lineal por una economía circular.

Entre los principales objetivos ecológicos de estos tiempos se encuentra principalmente, sin ninguna duda, acabar con el problema de la acumulación de residuos y evitar mediante una gestión óptima que este tipo de materiales acabe depositándose en vertederos cuando todavía puede ser considerado una fuente de materia prima.

Viendo las montañas de residuos que se generan, cada vez mayores, y las limitaciones de superficies disponibles para la deposición de los desperdicios, la eliminación de los residuos, se ha convertido en un reto para los municipios, los gobiernos nacionales, la industria y la sociedad en general, reto al que únicamente se puede hacer frente a base de nuevos planteamientos, costosas medidas, leyes especiales y sobre todo con una fuerte inversión en tecnología e investigación que proporcione las tecnologías necesarias para conseguir la minimización de los residuos de la mejor forma posible.

1.1.1 Macro cifras

Los materiales plásticos han registrado, desde los años 1950 hasta nuestros días, un gran desarrollo. La producción de plásticos en Europa occidental ahora mismo es mayor en volumen que la de acero. En todo el mundo hemos pasado desde los 2 millones de Toneladas de los años 1950 hasta los 380 millones de Toneladas de 2015 y una cantidad total fabricada desde entonces de 7.800 millones de Toneladas, la mitad de ellas en los últimos trece años. China produce el 28% de las resinas de todo el mundo, de acuerdo a los datos recogidos en el informe de Plastics Europe2018. [1-4]

Estos datos de aumento de Toneladas fabricadas no van en absoluto en consonancia con las cantidades recicladas, por lo que de los 8300 millones de Toneladas que se estima que se han fabricado desde los años 50 hasta nuestros días, y de los cuales 6300 se han convertido en basura, solamente el 9% de esta cantidad ha sido reciclada, un 12% fue incinerada y casi el 80% se encuentra en vertederos y/o en el medio ambiente sin ningún tipo de control. Por esto, si la producción continua al mismo ritmo y no mejoramos nuestros sistemas de reciclado, en el año 2050 casi 12.000 millones de toneladas de residuos plásticos estarán en vertederos o en el medio ambiente sin ningún tipo de control. [5-9]

Una mención muy especial debemos hacer en este punto a los mal llamados plásticos de un solo uso (Bastoncillos, vasos , platos y cubiertos de usar y tirar,...) que representan un porcentaje superior al 50% de la basura que se recoge en el litoral marino de la Unión Europea y que junto con las artes de pesca con componentes plásticos representan una gravísima amenaza para las especies marinas y el medio ambiente en general, alcanzando los residuos plásticos valores de entre el 80-85% del total de la basura marina de las costas europeas.[10]

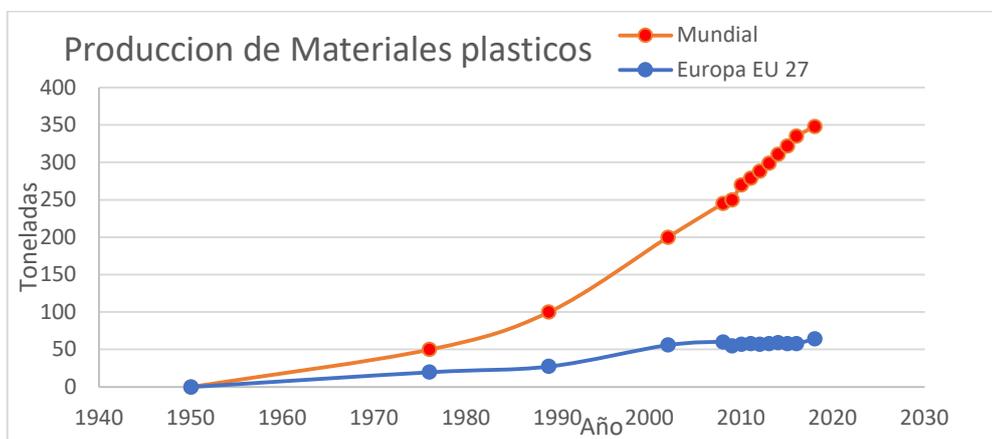


Figura 1.1. Produccion Mundial en Europa EU27 y en todo el mundo desde 1950 hasta 2018. Informe Plastics Europe 2018

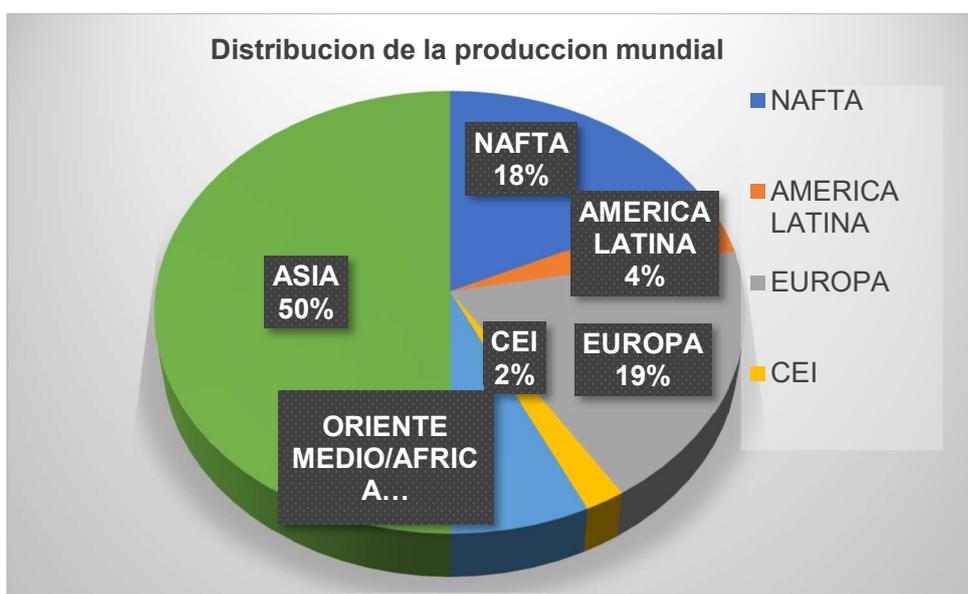


Figura 1.2. Distribución de la producción mundial por continentes.

En la **Figura 1.1.** podemos apreciar como la evolución mundial sigue incrementándose, sin embargo, en el continente europeo se observa un ligero estancamiento. En la **Figura 1.2.** se muestra la producción en todo el mundo, siendo el continente asiático el que acumula la mitad de las toneladas fabricadas. Informe Plastics Europe 2017 PEMRG. [1]

Un número muy importante de la industria del envase fabrica este tipo de producto en Asia trasladándolo después por vía marítima al continente europeo para su utilización, aun a

pesar del gran volumen y poco peso que estos materiales tienen, los costes de producción en el país asiático todavía compensaban los gastos de transporte, en los últimos años y con el encarecimiento de fletes y combustible la situación está cambiando y algunos grupos industriales están trasladando la producción a zonas del continente europeo como son Polonia, R. Checa o incluso Turquía.

1.1.2 Tipos de Polímeros

Los materiales plásticos no son un único material, la gran mayoría se obtienen a partir de la destilación del petróleo, pero solo entre un 4% y un 6% de la producción de crudo se dedica a este fin, a pesar de ello no hay una relación directa entre el precio del petróleo y el precio de estos materiales plásticos. [1, 11]

La gran familia de los materiales plásticos está compuesta por una gran variedad de materiales cuyos diseños han sido establecidos para obtener unas determinadas propiedades y en función de ellos han sido formulados, cada día los ingenieros de diseño innovan con nuevos productos capaces de satisfacer nuevas necesidades de los consumidores. [11-14]

Podemos establecer dos grandes grupos: Los termoplásticos y los termoestables. [1, 11, 12]

Los termoplásticos se funden cuando se calientan y se endurecen cuando se enfrían, por lo tanto, es posible utilizarlos como un material reversible, podemos recalentarlos y darles forma y enfriarlos repetidamente, son los más utilizados y entre ellos están el PET, PP, PE, PVC o PS.

Los termoestables sin embargo no tienen esta propiedad reversible y cuando se calientan sufren una transformación química creando una red tridimensional que ya no será posible volver atrás y entre los más utilizados están PUR, Resinas Epoxi, Poliéster.

1.1.3 Principales Usos E industrias

Los plásticos han sustituido en gran parte a los metales y al vidrio como envases y al cartón y papel como material de embalaje, tal y como se puede apreciar en la **Figura 1.3**. Frente a estos materiales los plásticos tienen diversas ventajas:

Como principales ventajas tenemos las siguientes:

- Su peso tan reducido, es una gran ventaja en cuanto a los gastos de transporte, minimizamos el peso del envase a transportar.
- Su excelente comportamiento frente a la rotura proporciona recipientes más seguros que el vidrio, ya que evita cortes, accidentes, etc.
- Pueden moldearse con gran facilidad y presentar diferentes grados de flexibilidad y rigidez.
- Sus características como aislantes térmicos acústicos y eléctricos son excelentes.
- Se utilizan habitualmente con alimentos húmedos y se pueden calentar por microondas.

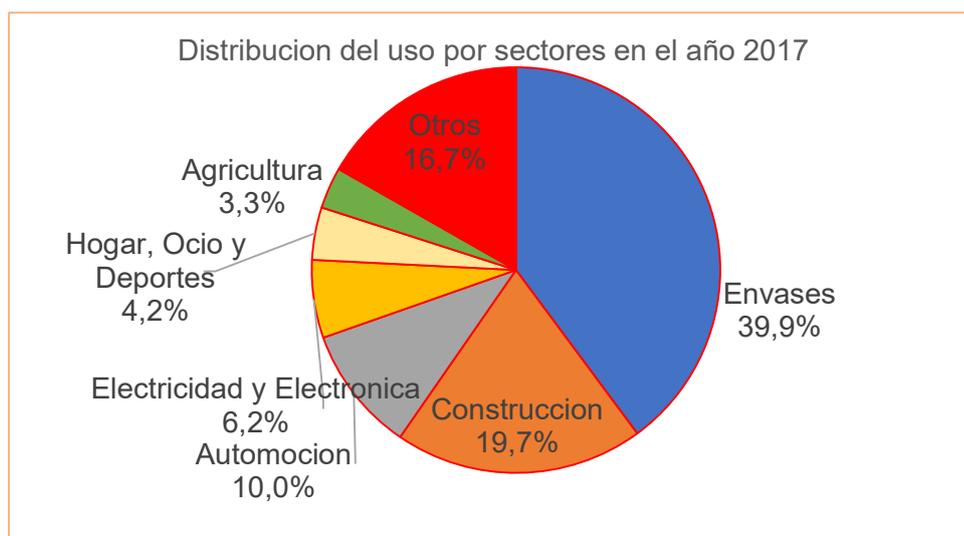


Figura 1.3. Distribución por sectores industriales en 2017. Fuente Plastics Europe 2017 (PEMRG)

Con todas estas características, resulta difícil imaginar cualquier aspecto de la vida cotidiana sin los plásticos, en la actualidad la industria continúa innovando y desarrollando nuevas moléculas capaces de satisfacer nuevas necesidades.

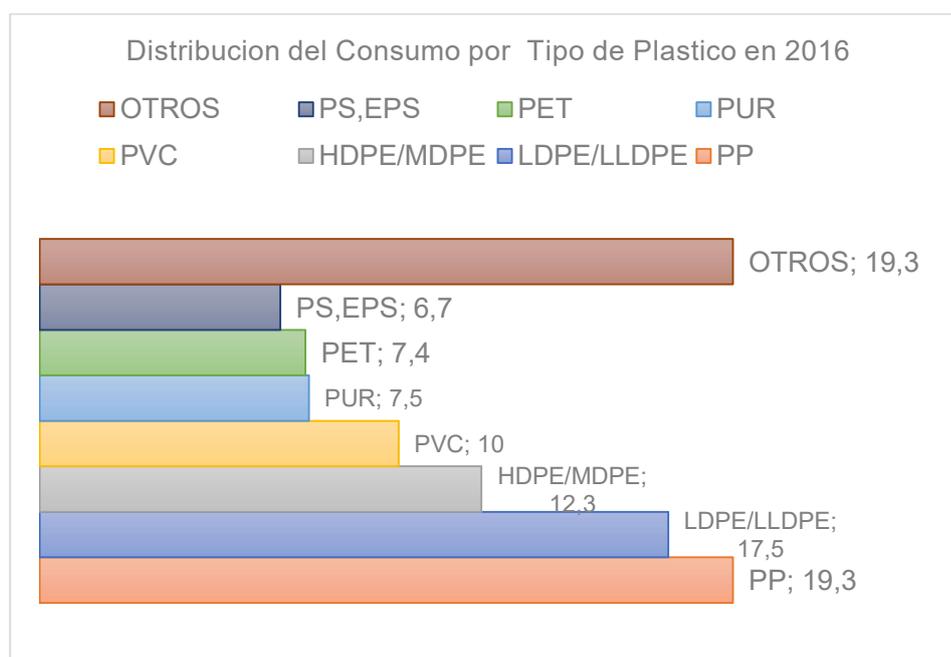


Figura 1.4. Distribución por tipo de Plástico en 2016. Fuente (PEMRG)

La mayoría de los fabricantes de envases de plástico codifican ahora sus productos con un número del uno al siete, que representa las resinas más comúnmente producidas y facilita la separación y el reciclaje, en la **Tabla 1.1.** se puede observar las clasificaciones, los códigos de identificación y los usos de los plásticos más frecuentemente utilizados. El número 1 al 7 rodeado por el símbolo del reciclado, triángulo de flechas, es un símbolo que se estableció en 1998 en los estados Unidos por parte de la SPI, sociedad de la industria del Plástico.

Tabla 1.1. Códigos y usos de los plásticos más frecuentes.

MATERIAL	CÓDIGO	USOS MAS FRECUENTES	CONSUMO (%)
Polietileno Tereftalato	1-PET	Botellas de refrescos carbónicos, recipientes para comida	7.4 %
Polietileno alta densidad	2-HDPE	Botellas de leche, botellas de detergentes productos laminados, etc.	12.3 %
Policloruro de vinilo	3-PVC	Recipientes domésticos y de comida; tuberías	10.0 %
Polietileno baja densidad	4-LDPE	Envase de película fina y envoltorios; otros materiales de lámina	17.5 %
Polipropileno	5-PP	Cajas para botellas, maletas, tapas y etiquetas	19.3 %
Poliestireno	6-PS	Vasos y platos de espuma; artículos moldeados por inyección	6.7 %
Otros plásticos y resinas	7-Otros	Plásticos no seleccionados	19.3%

Como se refleja en la **Figura 1.4** los termoplásticos más utilizados son las poliolefinas (PVC, PET, PP, HDPE y LDPE), que representan más del 70 % del consumo total de plásticos en la industria del envase y el embalaje. [1,2]

La visión de todos estos datos puede dar a entender que los plásticos son los materiales perfectos, con una industria tecnológicamente avanzada y con unos niveles de consumo crecientes, esta afirmación sería del todo cierta si se pudiera dar una solución adecuada al problema global de los residuos.

Todos los materiales que la sociedad utiliza acaban convirtiéndose en residuos y el problema de qué hacer con ellos es uno de los retos de la sociedad actual. Igualmente, los materiales plásticos debido a su baja densidad y gran volumen contribuyen en gran medida a este exceso de residuos.

1.2 Balance Ecológico. Análisis del Ciclo de Vida

Estos dos conceptos, estrechamente unidos, e introducidos recientemente, permiten afrontar de una forma más lógica y racional el problema planteado por los desechos de la sociedad de consumo y en particular por los plásticos.

El análisis del ciclo de vida es una metodología de evaluación ambiental mediante la cual se pueden cuantificar todos los aspectos ambientales de un producto, proceso o servicio a lo largo de su ciclo de vida útil, incluye todas las etapas de su existencia.

En estas etapas se incluyen todos los pasos desde su extracción, manufactura, transporte, distribución, uso, reutilización o reciclaje e incluso el tratamiento final como residuo.

1.2.1 Definiciones y Etapas

Durante la década de los noventa se implementó una sistemática de trabajo que sirviera para proporcionar la manera de realizar un análisis de ciclo de vida que quedo recogido en las normas ISO 14040, 14041, 14042 y 14043, tras las revisiones técnicas en el año 2006 se procedió a revisar y recoger toda la información obtenida en las Normas ISO 14040 y 14044.

De acuerdo con la Norma ISO 14040:2006 hay 4 fases en un estudio de ACV:

- Definición de objetivos y alcances: Se exponen los motivos para los que se realizara el estudio con el alcance que marcara la amplitud, profundidad y detalle del estudio.
- Inventario del Ciclo de Vida (ICV): Se identifican y cuantifican todas las entradas y salidas durante el ciclo de vida de un producto. Los datos obtenidos en esta etapa son el punto de partida para el posterior análisis.
- Evaluación de los Impactos del Ciclo de Vida (EICV): Se interpretan los resultados obtenidos en la fase de inventario; que es muy complicada, sobre todo a la hora de comparar productos, por la multitud de parámetros que la componen. Las técnicas de evaluación de impacto convierten una tabla de doble entrada de centenares de datos referentes a cantidades de diferentes contaminantes (inventario) en una lista de pocos datos interpretados según su capacidad de afectar al medio ambiente.
- Interpretación de Resultados: La fase de interpretación proporcionara resultados que sean coherentes con el objetivo y el alcance definidos, que lleguen a conclusiones, expliquen las limitaciones y proporcionen recomendaciones



Figura 1.5. Etapas de un análisis de Ciclo de vida. ISO 14040

Cada vez son más las empresas europeas que adoptan el ACV como herramienta para optimizar su actividad.

Una de las grandes ventajas que ofrece el ACV es el seguimiento que hace de la generación de residuos a lo largo de toda la vida del producto, desde la obtención de materias primas hasta el momento que pasa a la corriente residual y engrosa las cifras de residuos, teniendo en cuenta las etapas de: extracción y procesamiento de materias primas; producción; transporte y distribución; uso; reutilización y mantenimiento; reciclado y disposición final. De la cuna a la tumba.

El ACV es un procedimiento que proporciona una serie de datos objetivos (consumos de materias primas; agua energía, emisión de agentes contaminantes, etc..) que nos ayudan posteriormente en la elección de diferentes objetivos tales como las materias primas a seleccionar, los procesos óptimos de fabricación para un determinado producto, o cual es el sistema de reciclado idóneo para los residuos generados.

Uno de los ámbitos más adecuados para la aplicación del ACV es el de los envases y embalajes y sus residuos.

Numerosas administraciones lo utilizan como herramienta de decisión para escoger entre materiales de envase, en la etapa de diseño y entre métodos de gestión de sus residuos en la etapa de eliminación.

La bondad ambiental de un envase puede ser evaluada de diferentes maneras y con diferentes premisas. Generalmente, y debido a la gran cantidad que se genera, el impacto ambiental de los envases viene asociado a los residuos generados una vez éstos dejan de ser útiles.

Debe huirse, sin embargo, de apreciaciones subjetivas o viscerales que lleven sin ningún fundamento científico a la sustitución de unos materiales por otros, o a unos métodos de gestión de residuos por otros. También es recomendable huir de estudios sobre aspectos concretos y sesgados y por eso, porque el medio ambiente debe entenderse de una manera global, es útil el ACV.

Los flujos de materia y energía que se evalúan en la fase de inventario corresponden a los recursos utilizados y la contaminación emitida al medio. El diseño adecuado del envase es primordial a la hora de disminuir su impacto potencial, ya que en él pueden afectarse casi todas las etapas del ciclo y por supuesto, también las finales, asociadas a la gestión del residuo que genera.

Hay varias estrategias para afrontar la mejora ambiental de los envases; una reducción en origen, basada en el diseño o el rediseño; la reutilización, es decir el rellenado del envase; y el reciclado, a través del circuito urbano o de otros más específicos.

De hecho, puede entenderse el reciclado en un sentido más amplio; la revalorización. Puede así aprovecharse tanto el material como la energía asociada al mismo, en instalaciones de incineración con recuperación de energía, por ello y como último eslabón se sitúa la incineración sin recuperación energética y la deposición en vertederos controlados, con aprovechamiento energético del biogás formado.

Cuando procedemos al análisis global para analizar el problema de los residuos, frente a la anterior que únicamente prestaba atención al destino de los materiales de desecho, puede apreciarse, en muchos casos, que los materiales plásticos tienen un mejor balance que otros materiales (acero, vidrio, papel) cuando son utilizados para los mismos fines.

1.2.2 Ejemplos Aplicados

La ACV ayuda a la industria y a los gobiernos a tomar decisiones con datos contrastados (científicamente demostrada), a la hora de utilizar envases de plástico, en lugar de envases alternativos, para todo tipo de usos incluyendo el alimentario.

En un artículo publicado en la revista Infopack, el director de la cátedra Unesco de Ciclo de Vida y Cambio climático, el doctor Pere Fullana, afirmaba que si acudimos a un ACV para determinar cuál es el mejor envase desde el punto de vista medioambiental, los envases reutilizables obtenían una mejor valoración que los de un solo uso en la logística de frutas y hortalizas en centro Europa[15]. En este artículo quedan recogidos los impactos ambientales de cada uno de los tipos de envases y como mediante el ACV podemos determinar de forma objetiva cual es el más adecuado. Será mediante un ACV como llegaremos a determinar que envase promueve la sostenibilidad medioambiental de una forma más efectiva.

Otro ejemplo de utilización del ACV es, la competición no resuelta entre botellas de vidrio reutilizables, botellas de vidrio reciclable, latas de aluminio reciclable o envases de varios tipos de plástico.

En el caso de la elección de envase para la elección ambiental de la cerveza en envase de vidrio podemos ver las conclusiones del Doctor Fullana en un estudio que la ANFEVI (Asociación Nacional de Fabricantes de Envases de Vidrio) le había solicitado para determinar qué sistema era más eficiente, 1) Un sistema de recogida en los puntos de venta para su posterior reciclaje 2) Un sistema de logística inversa que los devolviera a la fábrica para su limpieza y reutilización. Como en la mayoría de los casos, afirma Fullana depende, la distancia a recoger será la variable determinante para decidir un método u otro. No tendría sentido producir la cerveza en Barcelona y enviarla a Moscú para su consumo y traer de vuelta el envase para su lavado y reutilización, por lo tanto, habrá una distancia a partir de la cual la limpieza y rellenado dejara de tener sentido ya que el gasto en transporte superara cualquier beneficio de reutilización. Además de la distancia, habrá otros factores específicos, como puede ser el peso del envase, la forma, orografía, tipo de transporte, etc. que también habrá que tener en cuenta.

La aplicación de un ACV nos permite tener en cuenta todas estas variables y después decidir, apunta Fullana, que este es un ejemplo claro “que las políticas medioambientales que dan prevalencia a un envase frente a otro de forma genérica pierden sentido”.

El caso del instituto Fraunhofer de Alemania (2009) nos ilustra un ejemplo de ACV para el caso del transporte de frutas y hortalizas que emplea tres materiales distintos: Cartón, Madera y Plástico, los dos primeros de un solo uso y el plástico reutilizable. Mediante un ACV publicado en la revista científica *International Journal of Life Cycle Assessment.*, concluye que son las cajas de plástico recicladas las que resultan más beneficiosas para el medio ambiente una vez examinados todos los procesos que les afectan. Por lo tanto, la aplicación rigurosa de un ACV siguiendo las normas establecidas proporcionan valores objetivos que permiten analizar los materiales empleados dentro de su contexto y no de forma general, que en ocasiones nos puede inducir a error, para evitarlo es imprescindible aplicar la normativa existente y revisar toda la información en las Normas ISO 14040 y 14044

1.3 Legislación y Desafíos Actuales.

El análisis de los residuos plásticos nos conduce a un problema global en el que el marco legislativo cobra una gran importancia, tanto por la aparición de legislación novedosa en nuestro entorno (UE) como por la necesidad de abordar el problema desde un punto de vista global. Los residuos no conocen de fronteras.

1.3.1 Directivas Europeas

El Parlamento Europeo en el año 2018 aprobó 3 Directivas Europeas relativas al vertido, reciclado de residuos y envases que recoge, actualiza y modifica las líneas maestras que hasta ese momento servían de directrices para los países miembros.

Estas 3 Directivas son:

- 2018/850 del 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 1999/31/CE relativa al vertido de residuos.
- 2018/851 del 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 2008/98CE sobre residuos.
- 2018/852 del 30 de mayo de 2018 por la que se modifica la Directiva 94/62 CE relativa a los envases y residuos de envases.

Con ellas se propone un nuevo marco Legal en la UE con objeto de hacer frente al reto de los residuos y envases de plástico.

Con estas Directivas se pretende mejorar la gestión de los residuos y envases, se establecen calendarios para implementar medidas y acciones conducentes a:

- Reutilización de los productos
- Reciclado de Residuos Plásticos
- Recogida selectiva de Residuos
- Reducción del consumo de materiales de un solo uso.

Para ello establece unos valores mínimos y unas fechas límites para su consecución

- Para el año 2025 aumentara la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos municipales hasta un 55% en peso.
- Para 2030 aumentara la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos municipales hasta un 60% en peso.
- Para 2035 aumentara la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos municipales hasta un 65% en peso.

En el caso concreto de los envases de Plástico la Directiva 2018/852 recoge una obligación de reciclado de plástico de al menos el 50% antes del 31/12/2025, y del 55% antes del 31/12/2030.

1.3.2 Directivas Nacionales

La redacción de una nueva ley de residuos por el parlamento español recogerá y ampliará en algunos casos las directrices marcadas por las directivas europeas.

- Real Decreto 293/2018, de 18 de mayo, sobre reducción del consumo de bolsas de plástico y por el que se crea el Registro de Productores.

El Ministerio para la Transición Ecológica (Miteco) ya trabaja en una nueva Ley de residuos -sustituirá a la Ley 22/2011, de residuos y suelos contaminados- para trasponer la segunda de esas directivas e incorporar algunos elementos de la tercera. También está tramitando un decreto sobre los vertederos, y acaba de lanzar una consulta pública previa a la elaboración de otro decreto que sustituya al Real Decreto 782/1998, la vigente norma de referencia sobre los residuos de envases.

En el año 2022 ha sido publicada la ley 7/2022, de 8 de abril, de residuos y suelos contaminados para una economía circular., en ella entre otras medidas se aplicará a partir del 01 de Enero de 2023 un impuesto que gravará todos los artículos fabricados en plástico con una tasa de 450 euros/Tn. y otro al depósito en vertedero e incineración, que podrá oscilar entre 1,5 euros y 40 euros por cada tonelada métrica.

Con esta nuevos Decretos se incorporan nuevos objetivos de reciclado y unas fechas límites para su consecución.

- Para el año 2025 el 65% de todos los residuos de envases será reciclado. Y en el 2030 aumentara hasta al menos el 70%
- Para el año 2025 se recogerán de forma separada al menos el 77% de las botellas de plástico de menos de 3 litros y se establecerá el objetivo del 90% para el año 2029.
- Para 2035 aumentara la preparación para la reutilización y el reciclado de residuos municipales hasta un 65% en peso.
- Aumentar la transparencia e información a los consumidores sobre la labor de las empresas y sus intermediarios, como Ecoembes.

1.4 Gestión Integrada Residuos Sólidos Urbanos.

Ya se ha podido comprobar, que la metodología del ACV es un pilar fundamental para la prevención y el tratamiento de los residuos sólidos, aportando información sobre el impacto que un producto, servicio o actividad produce en el medio ambiente.

Pero además de conocer el comportamiento de los residuos a través de todo su ciclo de vida, se presenta en estos tiempos una necesidad de aprender a gestionar las “basuras” de forma racional y ecológicamente correcta.

La gestión de los residuos sólidos debe ser sostenible, tanto en términos medioambientales como en términos económicos. La gestión integrada de residuos es el enfoque más adecuado para ello, ya que coordina diferentes métodos de tratamiento para la valorización de residuos o su adecuado depósito.

Si se analiza el ciclo de vida de un residuo, se puede comprobar que la prevención, la reducción o la minimización de este, indudablemente tienen un papel importante en cualquier estrategia global, ya que, en primer lugar, reduce la cantidad de residuo producida, y generalmente tiene el beneficio añadido de disminuir las necesidades totales de energía y de materias primas. Sin embargo, aunque este sistema concentre un gran esfuerzo en la reducción y prevención de los residuos, siempre quedará residuo que deberá gestionarse de forma adecuada.

A lo largo de la historia, los objetivos de la gestión de residuos han sido disponer de ellos manteniendo a salvo la salud pública y la salud y la seguridad de los trabajadores de la industria que los gestiona. Esta prioridad sigue vigente hoy en día, pero dado el cada vez mayor interés de la sociedad por el medio ambiente, se ha añadido el objetivo adicional de que sea sostenible. La sostenibilidad medioambiental, requiere la disminución del impacto global sobre el medio ambiente del sistema de gestión de los residuos, incluyendo la reducción del consumo de energía y de la emisión de contaminantes.

Pero no sólo la eficiencia ecológica de un sistema lo hace viable, ya que las mejoras medioambientales no se implantarían si su coste fuera inaceptable, lo que significa que existe también una necesidad de que el carácter sostenible del sistema, lo sea asimismo desde el punto de vista económico.

Esto requiere que el sistema pueda funcionar a un coste total aceptable para los sectores de la comunidad implicados en el sistema, incluyendo los ciudadanos, las empresas, y los gobiernos. Las definiciones de lo que se considera aceptable varían de un país a otro, pero un coste que sea similar a los costes existentes de recogida y disposición del residuo debería ser aceptable para la mayoría.

Los principales elementos de un sistema integrado de gestión se muestran en el siguiente esquema. Un sistema se define como integrado al combinar una gama de opciones de tratamiento y manejar diversas clases de materiales.

Se ha establecido que los sistemas de gestión de residuos han de ser sostenibles tanto desde el punto de vista ambiental como económico. Por lo tanto, necesitamos poder predecir tanto los impactos medioambientales globales como los costes económicos totales de cualquier sistema de gestión. Dadas las numerosas combinaciones de métodos de tratamiento posibles, ¿cómo se pueden comparar los resultados medioambientales y económicos de diferentes sistemas de gestión?

Existe una jerarquía aceptada comúnmente en la que se establece la gestión en un orden de “preferencia”. Los detalles exactos de la jerarquía varían, pero normalmente son:



Figura 1.6 Jerarquía de opciones en el sistema de gestión

- Minimización de residuos.
- Reciclado de materiales / tratamiento biológico.
- Tratamiento térmico.
- Depósito.

El desarrollo del análisis del ciclo de vida como una herramienta de gestión medioambiental hace ahora posible evaluar el carácter sostenible de los sistemas de gestión de residuos sólidos.

La mayoría de los estudios del ciclo de vida efectuados hasta la fecha se han ocupado de envases o productos. Mientras han intentado cubrir el ciclo de vida “de la cuna a la tumba”, poca atención ha recibido el tiempo que eventualmente todos los productos y envases pasan en un sistema de gestión de residuos, para ello en la actualidad se realizan unos inventarios del ciclo de vida de los residuos, que especifica el consumo total de energía, las emisiones a la atmósfera y a las aguas, el residuo sólido final, etc., en un área determinada.

Los inventarios del ciclo de vida típicamente se centran en los factores medioambientales solamente, pero un sistema de gestión ha de ser también económicamente sostenible. En consecuencia, este análisis también deberá calcular los costes económicos totales de la manipulación de los residuos de un área especificada.

Esto es un verdadero estudio del ciclo de vida de los residuos sólidos y va desde la creación del residuo, es decir cuando los materiales y productos pierden su valor y se convierten en residuos, hasta el final real del residuo bien cuando se recupera el valor de un material convirtiéndose de nuevo en materia prima, compost o energía, o bien cuando se emite al agua o a la atmósfera o se transforma en un material inerte de vertedero.

Se puede decir que este inventario de ciclo de vida se ocupa de todos los residuos sólidos, mientras permanecen dentro del sistema de gestión integrado de residuos.

En definitiva, el modelo de inventario de ciclo de vida de los residuos debe ayudar a los que tienen que tomar decisiones de gestión de residuos, e igualmente puede utilizarse una vez establecido un sistema integral de residuos sólidos para realizar un proceso de mejora continuo, encaminado a reducir las emisiones y el residuo final y a su vez aumentar los productos generados a partir de los residuos.

Un sistema de gestión integrada de residuos debe responder a la realidad del mercado para que su aplicación sea óptima, considerando los siguientes aspectos.

- Las opciones elegidas deben ser las más productivas para reducir los costes, procediendo a su explotación optimizada.
- La calidad del material recuperado debe cumplir unos estándares mínimos para introducirlo en la cadena productiva.
- Los mercados de materiales recuperados y reciclados deben ser potenciados y desarrollados para darles el mayor valor añadido.
- Las instalaciones existentes deben ser utilizadas para abaratar costes

1.4.1 Datos en Europa y España

Antes de considerar cómo deberían gestionarse, se debería recordar, la cantidad de residuos producidos. En Europa la cantidad total producida se estima alrededor de 1.600 millones de toneladas anuales. Una gran parte de ella son residuos agrícolas o de minería degradados, los cuales se disponen en la misma fuente. Unos 530 millones de toneladas se tratan cada año, y de estos unos 106 millones se clasifican como residuos sólidos urbanos (RSU), las últimas estadísticas indican que la producción media de RSU en la Unión Europea ronda los 350 Kg. / persona / año. Datos obtenidos del informe de la comisión europea sobre economía circular. [10]

Considérese ahora cómo podrían tratarse los RSU, atendiendo solamente a la composición material, es posible estimar que alrededor del 45 % en peso de estos podría recuperarse por reciclado, el 64 % podría convertirse en compost, mientras que el 71 % podría incinerarse de forma útil. [1-4]

Hay que señalar que estas cifras dan una estimación del potencial, solamente en el reciclado, por ejemplo, tendría poco sentido, desde el punto de vista medioambiental o económico, tratar y recuperar todo el papel y el plástico, dado que sería demasiado pequeño o estaría demasiado sucio para reciclarse.

La **Figura 1.7** muestra la composición del residuo sólido urbano medio en España en el año 2017. [1]



Figura 1.7. Composición del RSU en España en el año 2017. Fuente Ecoembes.

1.4.2 Clasificación de los Residuos. Contenedores

El sistema de recogida de RSU (residuos Sólidos Urbanos) plantea un modelo mixto con la presencia de 4 contenedores de distinto color para identificar cada uno de los materiales a depositar. Uno para la materia orgánica compostable, uno azul que identifica los residuos de papel/cartón, otro de color verde para los envases de vidrio y uno amarillo que es el de los envases ligeros (latas, bricks, plásticos, etc...)

El sistema incluye varias fases que empiezan con la recogida, transporte, clasificación, tratamiento y control.



Figura 1.8. Esquema de Gestión de RSU mediante contenedores.

El modelo a seguir debe adaptarse a las características de la zona o el municipio donde se recoge, así como las características reales de recogida (espacio, tiempo de recogida, vecindario, etc...)

El consumidor valora como la mejor opción para los residuos tener un buen sistema de recuperación y reciclaje. La legislación europea tiende a marcar objetivos de cantidad cuando en realidad lo importante es la calidad, veremos más adelante que pequeñas cantidades de otros polímeros dificultan enormemente la vuelta al sistema productivo a los materiales reciclados, por ello es muy importante aumentar los % de material recuperado, pero tan importante o más es que la selección haya sido hecha teniendo en cuenta que necesitamos un producto recuperado que cumpla los estándares de calidad.

Encontrar mercados para dar salida a estos materiales con estándares adecuados es el camino correcto, de nada nos servirán cantidades enormes de material recuperado si después no podemos introducirlo en el sistema productivo porque sus características no permiten obtener productos capaces de competir con el fabricado con material virgen.

Este aspecto es de vital importancia para los materiales reciclados, encontrar mercados para este material supone que podremos garantizar la viabilidad de las empresas recicladoras, es el caso de la australiana SKM, que fue a la bancarrota teniendo sus almacenes repletos de balas de material reciclado que nadie quería porque sus estándares de calidad no eran lo suficientemente buenos. Este fenómeno está asociado con un incidente que se produce cada vez más, según denuncia Greenpeace, el incendio en plantas de reciclaje de material recuperado. Otro posible mal uso de este material es su salida a países poco estrictos en legislación medioambiental que acaban recibiendo la basura plástica de los países más desarrollados.

El desarrollo sostenible debe entenderse como un sistema capaz de satisfacer las necesidades de hoy sin comprometer el futuro de las próximas generaciones.

1.4.2.1 El contenedor amarillo

En el contenedor amarillo gestionamos todos los envases, esto hay que remarcarlo, ya que existe una creencia muy extendida por la que se asigna este contenedor como el contenedor de los “plásticos”. Este error conduce a una mala gestión de estos residuos ya que si la clasificación en origen no es buena tendremos ineficacias y falta de rendimiento en el % de recuperación obtenido.

Una cuestión que a menudo se plantea, ¿Que ocurre con los envases depositados en este contenedor? El proceso es sencillo una vez que los envases son depositados en el contenedor, hay una primera etapa de transporte hasta la planta de reciclado, aquí se descargan en una explanada llamada Playa y son clasificados manualmente para apartar lo que serían los voluminoso y elementos que no deberían estar ahí (impropios), este porcentaje según algunas asociaciones ecologistas alcanza un valor del 50%, según este dato, la mitad de lo que depositamos en este contenedor no debería estar ahí y reduce de una forma considerable el % de material recuperado de este contenedor.[16,17]

Una vez el material sufre esta primera clasificación manual, pasa a unas cintas donde serán separados en un primera etapa por su tamaño mediante un Trómel giratorio, en una segunda etapa en el que se separan los materiales féreos con un electroimán, mediante soplado se separan el PEAD y el PP, y mediante corrientes de inducción conseguimos separar las latas de aluminio, es decir mediante distintos tipos de selección , incluida la manual, vamos separando los distintos tipos de materiales, en este momento atendemos a su naturaleza según sea metálicos, féreos, plásticos, etc.. [13, 14, 21, 22]

Esta primera clasificación puede ser posteriormente completada con otros sistemas más selectivos de selección, incluida la Espectroscopia de IR para separar los distintos tipos de materiales plásticos.

Todo el material que no se pueden recuperar pasara a la categoría de rechazo y se enviaran a vertedero. Se abren por tanto tres caminos para el material recogido en el contenedor amarillo [18]:

- Material plástico recuperado con buenos estándares de calidad y bien clasificado de acuerdo con su polímero de referencia.
- Material plástico recuperado con mezclas de polímeros que no lo harán susceptible de ser incorporado de nuevo a los sistemas de producción ya que sus características no cumplen los estándares de calidad necesarios. Pueden ser utilizados para valorización energética.
- Material plástico recuperado con otros materiales que no hacen factible su valorización energética, serán enviados directamente a vertedero.

1.4.3 Residuos Plásticos

En el caso de los materiales plásticos y una vez conocidos todos los factores que pueden afectar al proceso resulta claro que el sistema de tratamiento debe ser estudiado en cada caso atendiendo al tipo de residuo, su limpieza, el grado de pureza del material, y de otras muchas variables. De esta forma se asegurará que la recuperación de los diferentes tipos de residuos plásticos se realiza de manera viable económicamente y con el menor grado de agresión al medio.

Como ejemplo se pueden citar diferentes tipos de residuos plásticos, que por sus características deben ser tratados por distintas vías.

Por ello los residuos de centros sanitarios tendrán en la incineración con recuperación energética, la mejor solución a su tratamiento, evitando su potencial contaminante y aprovechando su elevado poder calorífico.

Otros residuos plásticos, como pueden ser las botellas de refrescos pueden ser seleccionados para su posterior reciclado pudiendo obtenerse plásticos de gran pureza y excelentes prestaciones.

También los residuos de plásticos mezclados pueden evitar su final en vertederos, estos residuos también pueden ser usados en sectores distintos a los que lo dieron como origen, no siempre los materiales plásticos vuelven a reutilizarse en el sector que los generó, como dato a tener en cuenta más del 40% de los materiales plásticos reciclados se incorporan al sector de la construcción donde la vida media de estos materiales suele ser de decenas de años y además se utiliza un porcentaje de materiales plásticos vírgenes de tan solo el 6% .[18]

Este sector aporta una gran capacidad a la hora de volver a darle uso a materiales plásticos reciclados. [23-27]

Por otra parte, algunos materiales pueden tratarse de forma efectiva por vías diferentes. Del mismo modo, ninguna opción de tratamiento sola puede aplicarse para cualquier tipo de residuo, ya que un tratamiento personalizado mejorara los índices de recuperación.

Un enfoque integrado debe implicar una gama de opciones de gestión capaz de abordar las diferentes fracciones que componen los residuos sólidos. El núcleo del sistema de gestión es un efectivo sistema de recogida y clasificación, que pueda entregar el residuo en fracciones apropiadas para el subsiguiente tratamiento por medio de una amplia gama de métodos.

Para algunos materiales, parece adecuado, que la clasificación la lleve a cabo el usuario en el hogar; para otros, puede ser más efectiva una clasificación mecánica centralizada. Seguidamente, las diferentes fracciones de los residuos se tratan de acuerdo con los materiales que contienen.

Las opciones de tratamiento pueden incluir una combinación complementaria (en vez de compitiendo unas con otras) de reciclado, tratamiento biológico de materiales orgánicos (compostaje o biogasificación), tratamiento térmico (incineración con o sin recuperación de energía, termólisis, etc.), y depósito de los residuos inertes.

1.4.4 Reciclaje de Materiales Plásticos

El reciclaje de los materiales plásticos comienza en el momento que se convierte en residuo después de su primer uso. Una vez que ha sido recogido y clasificado en la planta de selección comienzan los procesos para darle una nueva vida, los materiales que obtenemos, de acuerdo con su material de procedencia, provienen fundamentalmente de 2 grupos: 1) Termoplásticos bien clasificados que pueden tener una segunda vida mediante reciclado mecánico, sus propiedades y características de uso son similares a los valores del material virgen. 2) Termoestables y Elastómeros mezclados con otros materiales que no se pueden reciclar por reciclado mecánico y que se derivara a la recuperación energética y/o vertedero. En los últimos años se ha abierto una nueva vía para este tipo de materiales que es la del reciclado químico, muy parecida a esta, pero con algunas diferencias se encuentra la recuperación por disolución. Tenemos por tanto 3 posibilidades de reciclaje para los materiales plásticos [28,29,30,31,32]:

- Reciclado Mecánico
- Reciclado Químico
- Reciclado por disolución

Veremos con más detalle cada uno de estos tratamientos que a su vez pueden ser divididos en otros procesos más específicos.

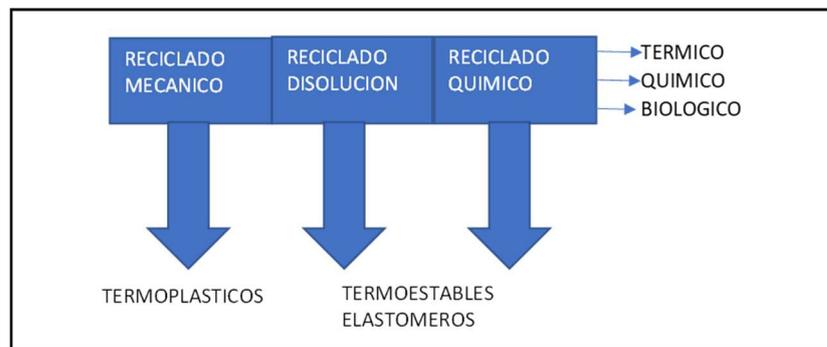


Figura 1.9. Clasificación de los distintos tipos de reciclado

1.4.4.1 Reciclado mecánico

Como ya hemos indicado este tipo de reciclado solo puede emplearse en los polímeros termoplásticos, previo un buen proceso de clasificación y lavado.

Una vez obtenido el material objeto de reciclaje este será transportado hasta las plantas donde será sometido a un proceso de trituración, lavado y segunda clasificación [29]. Una variante de este método utilizado en mezclas de polímeros, es la adición de compatibilizadores que mejoran la miscibilidad y la posibilidad de recuperar mezclas de determinados polímeros. [33]

1.4.4.2 Reciclado químico

Este nuevo proceso de reciclado puede utilizarse en cualquier tipo de material polimérico, ya sean termoplásticos, termoestables o elastómeros, consiste fundamentalmente en romper las cadenas poliméricas para obtener los monómeros de partida, existen 3 sistemas para iniciar la ruptura de las cadenas poliméricas: térmico, químico y biológico [41,42].

1.4.4.3 Reciclado por disolución

Un procedimiento que podríamos considerar muy cercano al anterior es el reciclado por disolución. En este procedimiento sometemos al material que queremos recuperar a la acción de disolventes con el objetivo de recuperar las cadenas poliméricas sin romper su estructura, obteniendo materiales por separado para su incorporación al sistema productivo de nuevo. Los materiales obtenidos son asimilables en características mecánicas a los polímeros vírgenes.

1.5 Principio de responsabilidad ampliada del productor.

El establecimiento de la recogida selectiva de envases se produce en España a través de los contenedores de Color Amarillo que se gestionan a través de la empresa sin ánimo de lucro, ECOEMBES.

El contenido del material de estos contenedores de Color amarillo será transportado posteriormente a las plantas de reciclaje de envases ligeros para su procesamiento y transformación.

El llamado principio de responsabilidad ampliada del productor (SCRAP), ha sido establecido por la Unión Europea, en él se establece la obligación a los fabricantes de aceptar y eliminar los productos devueltos tras haber sido utilizados, para ello todos los productores que utilizan envases están obligados a incorporar el llamado punto verde, que es un distintivo que identifica aquellos envases que han sido fabricados teniendo en cuenta que una vez utilizados deben pagar para ser reciclados y/o eliminados. La empresa envasadora o distribuidora del envase hace un pago al SCRAP para asegurar que ese envase se recicle al finalizar su vida útil, cumpliendo así con la legislación vigente.

El pago que hacen las empresas por cada unidad que ponen en el mercado supone una contribución económica para mantener una economía circular a través del reciclaje ya que el envasador ha contribuido económicamente para que este residuo se gestione correctamente y reduzca el impacto ambiental

Una vez que el material del contenedor amarillo ha sido trasladado hasta la planta de transformación comienzan una serie de procesos cuyo objetivo final será su vuelta al sistema productivo, siempre que sea posible. Aquí pueden existir 3 posibilidades: Reciclaje, Recuperación Energética y Vertedero. En algunas ocasiones el material plástico, ha sufrido determinadas operaciones que hacen inviable económicamente su recuperación. Es el caso de film alimentario que ha estado en contacto con productos pegajosos o difíciles de separar(geles, jaleas, mermeladas, purés...) si los sometemos a lavados y posteriores tratamientos podrían volver al punto de partida, pero dado el gran volumen de recursos(agua, energía...) para su recuperación, no tiene sentido desde un punto de vista económica incidir en su recuperación, en estos casos podemos desviarlos a la valorización energética, no debemos olvidar que la mayoría de los envases provienen de derivados del petróleo y presentan un gran poder calorífico.

Los residuos plásticos como fuente para la obtención de energía están probados en nuestros días tanto técnica, económica y medioambientalmente [34]. Es el caso de Dinamarca, país que obtiene de los residuos plásticos una tasa de recuperación del 98%, siendo utilizados 3,5 millones de toneladas de residuos plásticos para obtener hasta un 5% de la demanda de electricidad y un 20% de su demanda de calefacción.

Otro ejemplo lo tenemos en la ciudad austriaca de Viena, en el centro de la ciudad se encuentra Spittelau una planta recuperadora de energía de cogeneración que utiliza residuos para su funcionamiento siendo motivo de orgullo para los vieneses. Sus 60.000 toneladas de residuos tratadas anualmente proporcionan 66 MW, de los cuales el 90% se destinan al sistema de calefacción central, con lo que un tercio de la población de la ciudad tiene cubiertas sus necesidades, el 10% restante se vierten a la red eléctrica de la ciudad. Como dato curioso solo el 10% en peso son materiales plásticos, sin embargo, proporcionan más del 50% del poder calorífico [35].

Este es un claro ejemplo, cómo recuperar incluso los materiales plásticos que no pueden volver a sistema productivo por distintas causas, suciedad, mezcla, falta de homogeneidad, etc..., es por tanto un error que los plásticos una vez finalizada su vida útil son basura, siempre que acabamos enterrando un material plástico sabemos que la naturaleza tardara cientos de años en su degradación, es más útil por lo tanto darles una última opción aprovechando su capacidad para generar energía.

En la **Figura 1.10** podemos apreciar la evolución de los residuos sólidos urbanos recogidos en la UE en el año 2016 y en la **Figura 1.11** el mismo dato para España, el tratamiento y la recuperación energética van aumentando en detrimento del envío a vertedero, aunque el porcentaje sigue siendo de casi una tercera parte en el caso de la UE y de casi la mitad en el caso de España.

Las **Figura 1.12** y **Figura 1.13** muestran el uso que se les dio a los envases plásticos tanto en la UE como en España, siendo los porcentajes muy similares a los del total de residuos plásticos y por tanto el potencial para recuperar estos materiales tiene un gran recorrido.

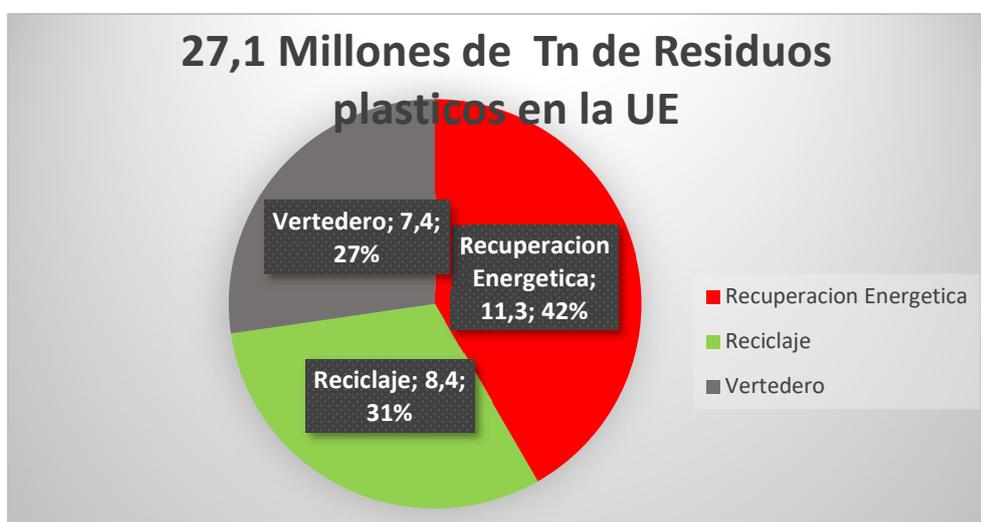


Figura 1.10. Utilización de los residuos plásticos en la UE en el año 2016. Fuente Plastics 2017.

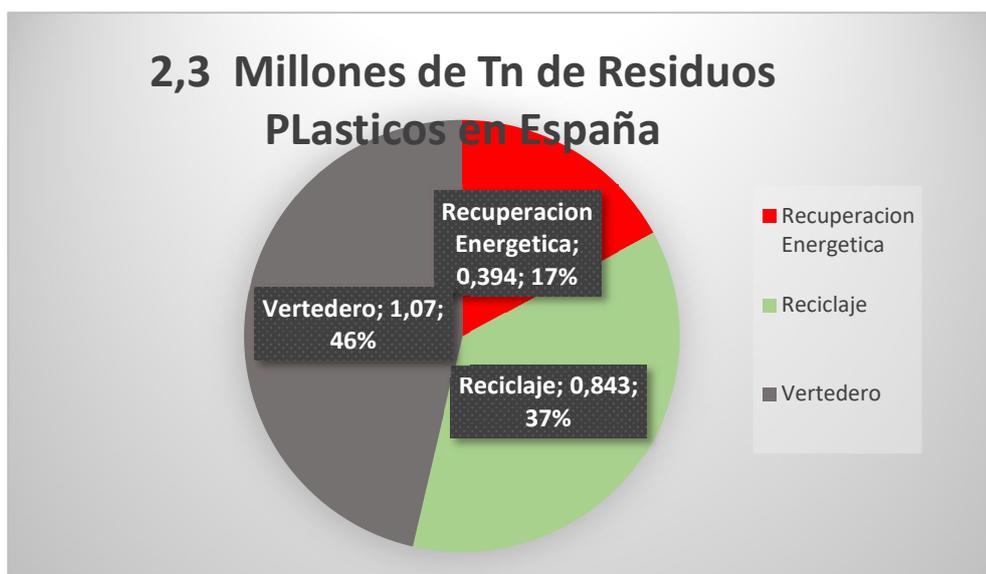


Figura 1.11. uso en España de los residuos plásticos en 2016. Fuente Plastics Europe 2017

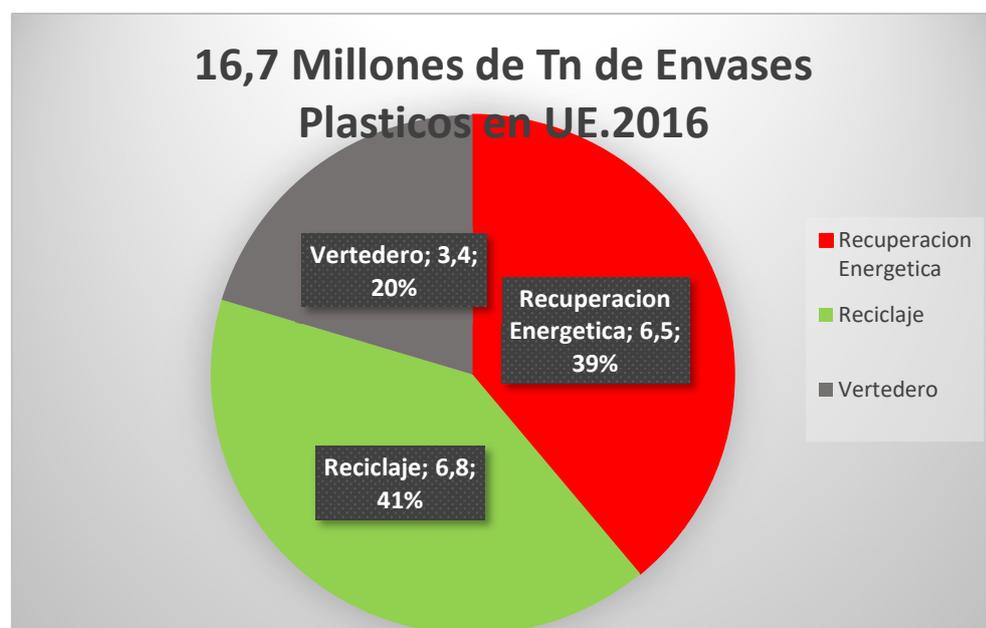


Figura 1.12. Distribución en la UE del uso de envases plásticos en 2016 procedentes de vertedero. Fuente Plastics Europe 2017.

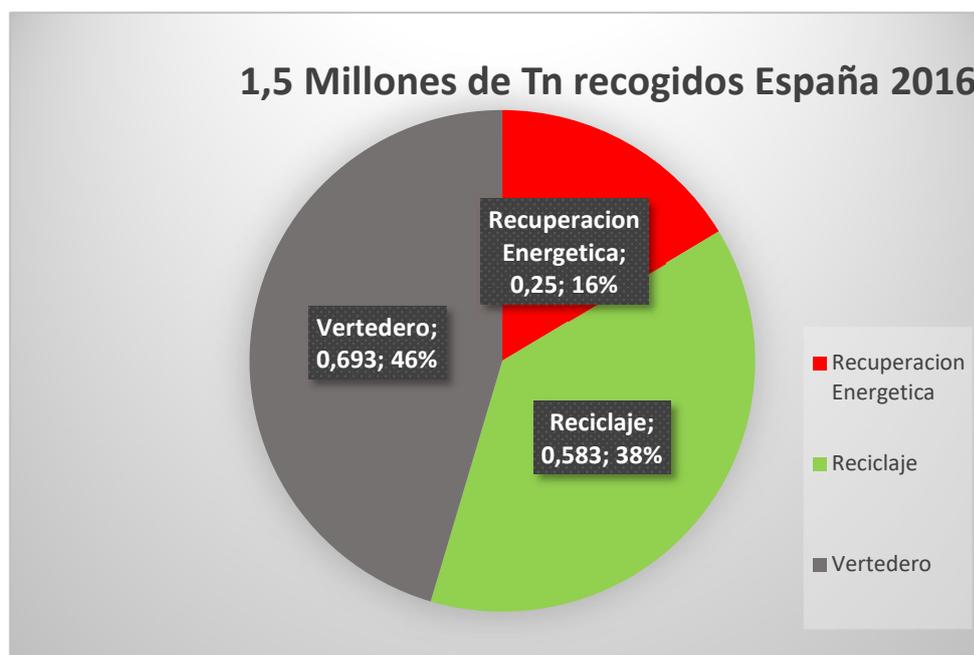


Figura 1.13. Distribución en España del uso de envases plásticos procedentes de vertedero. Fuente Plastics Europe 2017.

1.5.1 Sistema de Punto Verde

Este sistema establece un sistema modular en el cual, el productor de envases que pueden ser reciclados incorpora en su etiquetado el llamado PUNTO VERDE.



Figura 1.14. Símbolo del Punto Verde.

Este punto significa que el productor aplicará un sobrecoste al producto que será pagado por el cliente para que este producto se incluya en los procesos de reciclado, el dinero recaudado será entregado al responsable de recuperar y reciclar el envase, el cual tiene establecido una serie de tasas que cobra a cada uno de los productores de envases. En nuestro país este sistema está gestionado por Ecoembes que es la organización que se encarga de cobrar estas tasas y de pagar a los ayuntamientos por la recogida, transporte a la planta de reciclaje y el propio reciclaje del material.

En teoría este sistema hace recaer la carga de la recuperación del material en el consumidor y este dinero es gestionado para conseguir su reciclado y recuperación, sin embargo, en la práctica hay incluidos productos que aun siendo de materiales plásticos reciclables por distintos motivos no entran en la cadena de reciclado y van directamente a vertedero.

1.5.2 Sistema de depósito, devolución y retorno.

Un sistema para garantizar el principio de responsabilidad ampliada del productor consiste en un Sistema de Deposito, Devolución y Retorno (SDDR), este sistema utiliza la devolución de los envases al productor y la recompensa que el consumidor recibe por ello, presenta la ventaja en el caso de envases de plástico que el producto recuperado es prácticamente 100% puro sin ningún tipo de interferencias de otros materiales plásticos. Mas de 40 países ya lo utilizan y en la UE Alemania lo implanto con un éxito de más del 98% en la recuperación de envases. Es un sistema que ya antiguamente se usaba en nuestro país, sobre todo con la devolución al punto de venta de los envases de vidrio de las bebidas más habituales (Cerveza, refrescos, e incluso agua mineral)

1.5.3 Ecodiseño

El diseño de los materiales que componen un producto es esencial para minimizar la cantidad de residuo que acabara en el vertedero, los porcentajes de residuo que genera el sector del packaging es uno de los más alto en la serie de residuos plásticos que componen los RSU.

La cantidad de residuos producidos cuando compramos un producto también va a depender de la facilidad con que estos materiales que lo componen puedan separarse y depositarse en los contenedores adecuados, para ello es fundamental establecer un diseño adecuado sin renunciar por ello a ningún tipo de material.

Un ejemplo de cómo el ecodiseño puede ayudar a separar y reciclar residuos plasticos de una forma sencilla es expuesto a continuación:

Un producto muy habitual en la industria cosmética es el envase de 50 ml.

En la **Figura 1.15** podemos apreciar sus componentes por separado

Tarro de 50 ml+ Cubilete (PMMA+PP)

Precinto de Aluminio

Tapa 50 ml.+ Interior+ Disco (ABS Metalizado+POM+POREX)

Caja Venta (Cartón Poliéster)

Celofán de protección (PP)



Figura 1.15. Tapa de ABS metalizada, interior de POM y disco de PS, cubilete de PP pegado en el interior del tarro de PMMA.

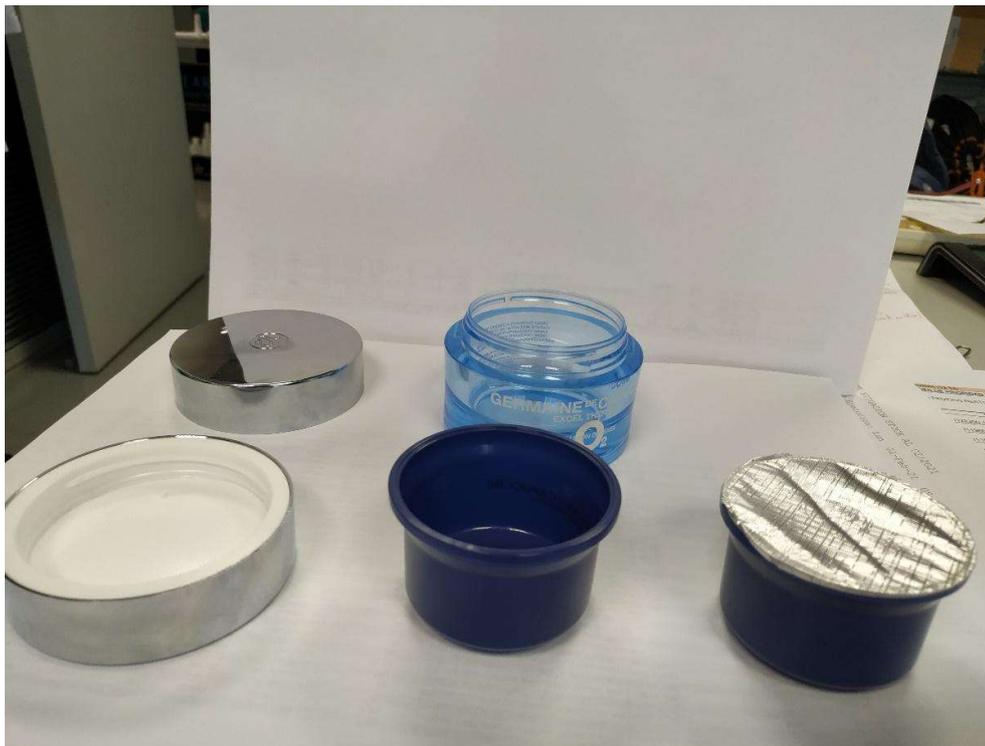


Figura 1.16. Nuevo ecodiseño con posibilidad de sustitución del cubilete interior de PP.

La **Figura 1.16** muestra los componentes del mismo producto, pero introduciendo algunas modificaciones para conseguir un producto más respetuoso con el medio ambiente sin renunciar a la misma calidad, para ello vamos a incluir un cubilete interior de PP que pueda ser sustituido por otra recarga cuando este se agote. El nuevo diseño del tarro de PMMA incluye un pequeño anclaje mecánico que al presionar deslice el cubilete de PP fuera del tarro y podamos introducir una nueva recarga, en el sistema anterior el tarro de PMMA llevaba el cubilete de PP pegado por lo que no podían ser separados y reciclados siendo dos polímeros diferentes, en el mejor de los casos una vez se terminaba se depositaba todo en el mismo contenedor, siendo tratados conjuntamente dos plásticos muy diferentes PMMA y PP.

Por otro lado, la tapa de ABS metalizada con un interior de POM y un disco de PS será considerado como material no reciclable, por lo que si se consigue un nuevo uso del mismo tarro también evitamos que se deseché la tapa que inevitablemente terminará en el vertedero.

Un nuevo diseño ha evitado la generación de residuos por un lado y una mayor facilidad de reciclado por separado en dos plásticos diferentes, considerando que este tipo de producto en el caso de esta empresa supone una venta de 1.000.000 de unidades al año es un ejemplo claro de la necesidad de incidir en el diseño para maximizar en la facilidad de separación y reutilización de algunos envases.

El ecodiseño es la herramienta necesaria para plantear diseños atractivos sin renunciar a ningún material, pero teniendo en cuenta la necesidad de recuperar y reutilizar los envases una vez cumplida la función para la que fueron diseñados.

1.6 Olores en materiales plásticos procedentes de vertederos

Tanto en las diferentes etapas de procesado como en la propia polimerización se pueden dar lugar a compuestos de bajo peso molecular que pueden afectar a la calidad de las piezas terminadas y a la aparición de olores no deseados [36]. Cuando nos referimos a material proveniente de reciclaje el problema se agrava ya que en algunos casos puede contener algún contaminante que pudiera ser incluso nocivo para la salud. [37].

La eliminación del mal olor representa un aspecto clave en el proceso de obtención tanto de productos como materiales reciclados, en cada caso se necesitará una técnica específica de eliminación dependiendo de la sustancia a eliminar y del polímero obtenido. [38,39]

1.6.1 Origen

La recepción de un estímulo por parte del sistema olfativo es la sensación que denominamos olor, puede ser debido a una única sustancia o al resultado de un conjunto de varias sustancias o productos que en principio son volátiles o semivolátiles, esto origina una gran dificultad para establecer la procedencia de los mismos en muchas ocasiones, usualmente se considera un aspecto negativo, ya que en la gran mayoría los olores registrados en la basura tienen una componente desagradable, por lo que suele provocar el rechazo por parte de los industriales de ese material.

En muchas ocasiones se ha asignado un olor característico con polímeros reciclados, esto no tiene por qué ser así, ya que existen diversas técnicas y tratamientos para solucionar este problema. El origen del mal olor en los polímeros reciclados es variado, pero podemos agruparlo según distintos orígenes:

- El propio proceso para darle la forma que tiene, implica en muchos casos aumento de temperaturas, aditivos, presiones, por lo que en algún proceso puede sufrir degradación. Además, si el material es reciclado puede haber sufrido doblemente todos esos procesos, incluyendo los tratamientos físicos para el triaje en las plantas de selección.
- Las sustancias y productos que hayan estado en contacto o que hayan contenido estos materiales plásticos, incluso durante el propio proceso de reciclado. Debemos considerar en este punto incluso fracciones de otros materiales plásticos diferentes al reciclado, pero que podrían degradarse al tener características de temperatura por ejemplo muy diferente al que queremos reciclar por una temperatura en el proceso inadecuada para poder tratar los dos conjuntamente.

Si podemos establecer cuál es el origen y las sustancias que provocan los malos olores, es más sencillo solucionar el problema. Sin embargo, al tratarse de productos reciclados, el número de variables se multiplica, resultando muy complejo conocer el origen de los materiales y encontrar la solución.

1.6.2 Efectos y Defectos

Una característica crítica en los materiales reciclados, es el olor, ya que puede permanecer incluso en el producto final, dando lugar a rechazos y descartes por este motivo.

Una vez el envase ha cumplido su función y es enviado a la planta de reciclaje todavía conserva en muchos casos restos del producto que contenía, restos de comida, bebida, grasa y/o aceites se combinan, provocando un mal olor típico de las plantas de reciclaje, esto supone un doble problema, por un lado están los inconvenientes para el personal que trabaja en la planta ya que se deben respetar los protocolos de seguridad e higiene(algunos compuestos volátiles son tóxicos e inflamables)y por otro lado estos restos de producto afectaran a la calidad del producto reciclado sino conseguimos eliminarlos totalmente ya que sus características se verán comprometidas cuando lo volvamos a incluir en la cadena de producción.

1.6.3 Tratamiento y Eliminación

Para abordar el problema del mal olor en el material reciclado, podemos aplicar distintas soluciones según el punto de la cadena de reciclado en el que se encuentre: preselección, trituración, lavado, secado y extrusión:

En la preselección, podemos eliminar distintos materiales que sabemos que pueden dar lugar a malos olores, es el caso de los residuos eléctrico-electrónicos que incluyen materiales bromados. Esto puede realizarse de un modo manual. También es posible actuar durante el proceso de trituración, por ejemplo, reduciendo temperaturas mediante refrigeración del molino.

El proceso de lavado y secado constituye uno de los procesos más importantes en el reciclado de material plástico, de forma habitual se utiliza agua y diversos agentes detergentes, así como tenso activos y sosa en distinta concentración para proceder a su limpieza.

Es muy importante que el agua sea renovada periódicamente, así como incluir determinados agentes específicos para atacar determinados olores como los del pescado en las cajas de Poliestireno. También podemos plantear un lavado en seco, muy útil cuando se tratan residuos provenientes del sector agrícola.

Durante la etapa de secado podemos aprovechar la utilización de contracorrientes y el efecto de la temperatura para la eliminación sustancias volátiles.

En la etapa de compounding y extrusión, podemos eliminar el olor de una forma importante. Se abre un abanico variado de posibilidades, actuando tanto sobre el equipamiento, instalando elementos de desgasificación, como mediante técnicas de aditivación, estos aditivos tienen una diferente naturaleza y actuación. En una clasificación sencilla podemos distinguir antioxidantes que evitan que el material plástico sufra degradación, fragancias y aromas que sirven para enmascarar el olor (principalmente aromas a cítricos, vainilla, etc.) y el grupo de materiales adsorbentes o materiales micro porosos tales como el carbón activado o los aluminosilicatos que sirven para retener las sustancias causantes del mal olor. Hay en el mercado un abanico muy amplio de estos aditivos que sirven de forma adecuada a cada una de las situaciones con mayor o menor efectividad. Un punto muy importante es el de fijar los parámetros de reciclado, temperatura, presión, aditivos son fundamentales para no provocar procesos de degradación que den lugar a malos olores y por tanto a una pérdida de valor económico.

En suma, el material reciclado puede ser rechazado y limitar su utilización debido al problema de los malos olores, llegando incluso a disminuir su precio con unas buenas características mecánicas. El estudio personalizado en cada caso permite analizar el problema de forma individualizada dando una respuesta en cada caso. [40]

1.7 Métodos de separación de Materiales plásticos de vertederos.

Se podría afirmar, que técnicamente es relativamente sencillo recuperar desperdicios procedentes de la transformación de plásticos idénticos y el reciclado en la propia fábrica ya se considera una práctica corriente y ahorrativa, en atención a esto la recuperación de plásticos usados de origen doméstico, tampoco debería presentar grandes problemas cuando el sistema de recogida y selección de éstos asegurara la homogeneidad de materiales a tratar.

Como ya se ha podido comprobar, existen en todos los países del ámbito europeo leyes y decretos que favorecen el reciclado y otras formas de recuperación y valorización de los residuos, por lo tanto, el reciclado de materias plásticas provenientes de una recogida selectiva por uno u otro sistema puede realizarse con relativa facilidad y los productos recuperados de esta forma, llegan a alcanzar valores de calidad y prestaciones similares a los de los plásticos vírgenes, pudiendo así competir con ellos.

Llegado este momento cabría hacerse la siguiente pregunta. ¿Cuál es el problema del reciclado de los plásticos?

El principal problema para recuperar grandes porcentajes de los residuos plásticos se debe a dos grandes propiedades de estos materiales, por un lado, el poco peso y por otro la gran cantidad de tipos diferentes que podemos encontrar en las basuras domésticas.

La baja densidad de los plásticos ha favorecido que proliferen como envases y en otros muchos usos cotidianos, incluso en contacto con alimentos. Esto genera residuos de plásticos altamente contaminados y con porcentajes de material recuperable muy bajos (la mayoría de los envases plásticos no superan los 10 g.), por lo que para su recuperación se hacen necesarias costosas operaciones de lavado y de clasificación, para reciclar pequeñas cantidades de material aprovechable.

El otro gran inconveniente de los residuos plásticos a la hora de recuperarlos es la diversidad de tipos de polímeros existentes en los residuos, incluso muchas veces dentro de un mismo producto o envase se pueden encontrar plásticos diferentes.

Esta diversidad hace imposible un reciclado directo, ya que la mayoría de los polímeros son incompatibles entre sí, con lo que para reciclar surge la necesidad de separar previamente los materiales plásticos según tipos.

Conociendo ya como son los residuos para reciclar parece claro que casi tan importantes como los sistemas de reciclado, serán los sistemas de separación y limpieza de los materiales, para que su reciclado sea factible y rentable y los productos obtenidos presenten unas propiedades y prestaciones lo suficientemente elevadas para poder competir en el mercado.

1.7.1 Métodos para la clasificación de residuos Plásticos

La separación de residuos plásticos se realiza por medio de las diferencias existentes en sus características químicas o físicas, por ejemplo, la densidad, el espectro de emisión IR, constantes dieléctricas, solubilidad, etc...

Tradicionalmente, la diferencia entre las densidades de los plásticos ha sido la característica diferenciadora más utilizada para la separación de estos, sin embargo, hoy en día y con los nuevos sistemas de detección por IR es posible una selección muy alta mediante este tipo de separadores.

La separación en balsas de flotación se basa en las diferencias gravimétricas de los plásticos más comúnmente utilizados y por tanto más presentes en los residuos sólidos urbanos.

Cuando nos encontramos con materiales que forman una mezcla de partículas con diferente peso específico, es posible recurrir a esta propiedad para realizar operaciones de separación por gravedad.

Si bien esas operaciones se aplican principalmente al tratamiento de minerales, los métodos que utilizan la gravedad, tanto húmedos como secos, se aplican, mucho a la separación de productos industriales y metalúrgicos; por ejemplo; en los aventadores mecánicos, concentradores de productos alimenticios, etc....

La separación por gravedad es el fin de la operación, que busca la concentración o separación de partículas de una clase en una parte relativamente pequeña de la cantidad total. El resultado es que las partículas separadas, que tal vez al principio se hallaban muy diluidas, se encuentran ahora en un estado relativamente concentrado, con mucha menor cantidad de partículas diluyentes. En la mayoría de los casos, el producto deseado representa la fracción más pequeña, aunque no es raro que ésta sea el desecho, mientras se retiene la mayor parte para su ulterior tratamiento, también es posible, como en el caso que nos ocupa que la fracción que interesa sean todas las presentes en la mezcla.

La importancia de esta separación es evidente cuando, como suele suceder, la especie deseada de partículas tiene que someterse después a un tratamiento químico o físico antes de poder utilizarse como producto industrial.

Cuando aplicamos los métodos de separación por gravedad necesitamos un fluido, puede ser aire, agua, un disolvente orgánico, etc., que nos proporciona la capacidad de suspensión total o parcial de las partículas que componen la mezcla. En todas las separaciones de este tipo es necesario triturar el material hasta un tamaño en el que consigamos un tamaño de partícula suficientemente pequeño, como para que la mayoría de las partículas no sean de más de un material.

Técnicamente el sistema más sencillo y eficaz para separar una mezcla de partículas de diferentes pesos específicos, consiste en suspenderlas en un líquido de densidad intermedia, en el que se hundan las partículas más pesadas y flotan las más ligeras. Después por métodos adecuados de drenaje y transporte se separan las dos fracciones así formadas.

En este tipo de operación industrial tiene una importancia capital el tamaño de partícula, ya que tamaños inferiores a 5 mm alteran la viscosidad del medio provocando problemas de separación a posteriori entre el líquido y el material sólido. Es por esto por lo que el método pierde eficacia para partículas inferiores a 5 mm

En ambos casos, hay que separar los finos antes del método de flotación - hundimiento y concentrarlos por algún otro sistema o desecharlos.

El método consiste en verter de un modo continuo el material que queremos separa en un líquido con una densidad que tiene un valor intermedio entre los dos valores de la mezcla a separar, de esta manera un material flotará y el otro se hundirá, el que flota lo retiraremos de la corriente mediante rebosamiento y el que pesa más lo sacaremos por el fondo. Es un método que tiene la ventaja que permite tratar grandes cantidades de material con recipientes relativamente pequeños. Para utilizar este método de separación es necesario una diferencia de al menos 0.1-0.2 unidades de diferencia entre los materiales que componen la mezcla.

Los principales inconvenientes de los procesos de flotación - hundimiento son la imposibilidad de manejar materiales mucho más finos de un milímetro, la necesidad de lavar el material para separar los finos antes del tratamiento y el equipo algo complicado que se necesita para regenerar el medio.

Para realizar este tipo de clasificación a escala industrial deben existir dispositivos para introducir la mezcla a separar, para retirar las corrientes superior e inferior una vez separadas, y para recuperar el fluido de separación utilizado en el proceso.

Durante el proceso las partículas caen o ascienden con sus velocidades terminales y se utiliza la sedimentación impedida, las aplicaciones más frecuentes hasta el momento de hundimiento y flotación, han sido la limpieza del carbón y la concentración de minerales. De esta forma se consigue, tras la adición de compuestos que eliminen la tensión superficial y de densantes, la separación de los residuos plásticos por su distinta densidad.

Los plásticos más frecuentes en los residuos sólidos urbanos y su densidad pueden observarse en la **Tabla 1.2**. valores muy próximos en densidad dificultan que se pueda obtener un grado de separación adecuado.

Tabla 1.2. Densidades y % en los RSU de los principales plásticos.

TIPO DE PLÁSTICO.	DENSIDAD. (gr./cc)	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%

Las pequeñas diferencias en los valores de densidad que en muchas ocasiones tienen los distintos materiales plásticos, provocan que la separación por flotación sea una técnica que no nos proporcione materiales con una pureza aceptable, por eso, este sistema de clasificación se combina con otros que mejoran los porcentajes obtenidos.

El principal problema que suelen presentar este tipo de separaciones es el de la tensión superficial del líquido de separación, que en numerosas ocasiones entorpece la marcha normal de la separación.

Para evitar estos problemas, al líquido separador se le añaden tenso activos y densantes.

1.7.2 Principales Técnicas de aprovechamiento

El desarrollo industrial y las necesidades de nuevos materiales han provocado un gran problema de residuos en la gran mayoría de los países industrializados. Esta gran cantidad de residuos en algunos casos están compuestos de materiales plásticos que con un enfoque de economía circular se pueden considerar una nueva fuente de materia prima y energía, si se tiene en cuenta entre otras características, su elevado poder calorífico, ya que no debe olvidar que provienen del petróleo.

En los últimos años el envío a vertedero ha supuesto porcentajes aproximadamente del 35% del total de material plástico procedente de las plantas de tratamiento, tanto a nivel mundial como europeo, mediante el empleo de nuevos procesos y técnicas podemos conseguir que este porcentaje comience a disminuir.

Atendiendo a su metodología las técnicas para tratar los residuos plásticos procedentes de vertederos serán dos: Reciclar y Degradar, cada uno de ellos puede ser subdividido a su vez en varios subtipos atendiendo a sus características técnicas.

1.7.2.1 Reciclado y recuperación energética

La sociedad americana para ensayos y test de materiales (ASTM) D5033-2000 divide el reciclado en cuatro grandes categorías [28]:

- Reciclado Primario (ASTM I)
Corresponde al material procedente de los descartes de la propia fabricación, es un material prácticamente con las mismas propiedades y características que el material virgen.
- Reciclado secundario (ASTMII)
Corresponde al material usado y recuperado con sistemas de reproceso sencillos y con valores inferiores de calidad con respecto a los materiales vírgenes.
- Reciclado Terciario (ASTMIII)
Corresponde a material procedente de material reprocesado y recuperado en forma de gases, líquidos e incluso sólidos.
- Reciclado Cuaternario (ASTM IV)
Corresponde a la energía contenida en los materiales plásticos.

Los dos primeros corresponderían a recuperaciones con técnicas físicas que incluirían, reutilización, extrusión, segregación, etc... La tercera correspondería a técnicas de recuperación química y serían procesos como la termólisis, pirolisis, gasificación, hidrocrackeo y Chemo lisis. La última correspondería a la recuperación de energía y por tanto a la incineración

1.7.2.2 Degradación

La otra metodología sería la de degradar los materiales plásticos. Como ya hemos visto anteriormente, los materiales plásticos están constituidos mayoritariamente por cadenas hidrocarbonadas de gran tamaño. La degradación consistiría en reducir las cadenas poliméricas a agua y CO₂ sin necesidad de incinerarlas. La imposibilidad de degradación por medios naturales es lo que le ha conferido a muchos de los materiales plásticos las características únicas para su utilización, resulta cuando menos paradójico que ahora busquemos la manera de convertirlos en materiales degradables por la naturaleza y puedan considerarse biodegradables una vez que ha concluido su uso.

Diversos trabajos han concluido que es posible, mediante pretratamientos adecuados a cada material, transformar los residuos plásticos en materiales Biodegradables.

1.8 Conclusiones

A la vista de todo lo expuesto anteriormente, queda suficientemente claro que la principal reflexión que se puede realizar sobre el tratamiento de residuos sólidos en la actualidad es la siguiente.

- No existe un sistema universal para el tratamiento de residuos de materiales plásticos.

Únicamente la aceptación de esta premisa puede llevar a la sociedad y a la comunidad científica al establecimiento de un sistema integral de recogida y tratamiento de residuos, capaz de solucionar este importantísimo problema que azota nuestra sociedad.

Esta sociedad, tanto a nivel popular como desde los órganos de gobierno, debe crear la conciencia de la necesidad de reutilizar los materiales y evitar todo impacto que éstos puedan ocasionar al medio ambiente y no sólo esto, sino que ha de facilitar los medios oportunos para establecer planes de colaboración, investigación y desarrollo que estén encaminados a la resolución global del problema de los residuos plásticos.

Por su parte el colectivo científico (respaldado por la industria), tiene la responsabilidad de decidir cuáles son las técnicas de tratamiento más beneficiosas para la sociedad y el medio ambiente, así como las más viables económicamente, sin favoritismos acerca de unas técnicas sobre otras.

Todo esto debe lograrse desde un punto de vista racional, es decir utilizando los mecanismos adecuados (como el análisis del ciclo de vida), para que cada residuo y cada material tengan un tratamiento acorde con sus características y posibilidades, de forma que se consiga, para cada caso, el sistema con mayor rendimiento económico y menor impacto ecológico posible.

El estudio, desarrollo y conocimiento de los materiales plásticos, así como su tratamiento en los residuos de todo tipo debe ser un objetivo ineludible por parte de la comunidad científica con el objetivo de aportar soluciones a un problema muy grave y que necesita soluciones con rapidez.

El camino hacia una sociedad libre de residuos plásticos es una tarea ardua y difícil, pero siguiendo un sistema lógico y equilibrado se puede avanzar rápidamente hacia un verdadero crecimiento sostenible de la sociedad industrial que es el fin real de todos estos esfuerzos.

1.9 Bibliografía

- 1 PlasticEurope Plastics-The facts 2017. Brussels, Belgium.2017
- 2 PlasticEurope Plastics-The facts 2018. Brussels, Belgium.2018
- 3 PlasticEurope Plastics-The facts 2019. Brussels, Belgium.2019
- 4 PlasticEurope Plastics-The facts 2020. Brussels, Belgium.2020
- 5 R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made.Sci. Adv. 3, e1700782 (2017).
- 6 J. R. Jambeck, R. Geyer, C. Wilcox, T. R. Siegler, M. Perryman, A. Andrady, R. Narayan,K. L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean. Science 347, 768–771 (2015).
- 7 K. L. Law, Plastic waste inputs from land into the ocean. Science 347, 768–771 (2015).
- 8 Christopher Blair Crawford Brian Quinn 1 - The emergence of plastics Microplastic Pollutants (2017) Pages 1-17
- 9 Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)2017, Pages 1-18Chapter 1 - Plastics Materials: Introduction and Historical Development. Professor Marianne Gilbert
- 10 Comunicación de la Comisión al Parlamento europeo. "Una estrategia europea para el plástico en una economía circular".2018
- 11 R. Balart, J.Lopez ,L. Sanchez, A. Nadal. Introducción a la ingeniería de los polimeros.2001
- 12 Laurence W. McKeen. Permeability Properties of Plastics and elastomers 2017
- 13 O. Horodytska, F.J. Valdés, A. Fullana.Plastic flexible films waste management – A state of art review. Waste Management 77 (2018) 413–425
- 14 Adrian Merrington. 9 - Recycling of Plastics.Applied Plastics Engineering Handbook (Second Edition) Processing, Materials, and Applications Plastics Design Library 2017, Pages 167-189
- 15 S. Albrecht, T. Beck, L. Barthel, F. Matthias, S. Deimling, and M. Baitz, "The Sustainability of Packaging Systems for Fruit and Vegetable Transport in Europe based on Life Cycle Analysis," Mar. 2009.
- 16 Ecoembes miente.Greenpeace
- 17 Circular Claims Fall Flat again 2022 Update Greenpace. Greenpeace.org/usa/wp-content/uploads/2022/10/GPUS_FinalReport_2022.pdf
- 18 La economía circular de los plásticos. Una visión europea. PlasticsEurope 2019
- 19 Isabell Schmidt,Emergence and recycling of PET beverage bottles in Germany 2019.German Association for Plastics Packaging and Films
- 20 Giuseppe Bonanno, Martina Orlando-Bona.Ten inconvenient questions about plastics in the sea.Environmental Science and Policy 85 (2018) 146–154

- 21 Narinder Singha, David Huib, Rupinder Singha, I.P.S. Ahujac, Luciano Feo, Fernando Fraternali Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications. *Composites Part B* 115 (2017) 409 - 422
- 22 Sathish Paulraj Gundupalli , Subrata Hait , Atul Thakur .A review on automated sorting of source-separated municipal solid waste for recycling. *Waste Management* 60 (2017) 56–74
- 23 Grady BP. Waste plastics in asphalt concrete: A review. *SPE Polymers*. 2021;1–15. <https://doi.org/10.1002/pls2.10034>
- 24 Paul, S.C.; Šavija, B.; Babafemi, A.J. A comprehensive review on mechanical and durability properties of cement-based materials containing waste recycled glass. *J. Clean. Prod.* 2018, 198, 891–906.
- 25 Ahmadiania, E., Zargar, M., Karim, M. R., Abdelaziz, M. and Shafigh, P. 2011. Using waste plastic bottles as additive for stone mastic asphalt. *Materials & Design*, 32, pp.4844-4849. 2011
- 26 White, G. & Hall, F. 2020. ‘Comparing wet mixed and dry mixed binder modification with recycled waste plastic’, RILEM International Symposium on Bituminous Materials, Lyon, France, 14-16 December, article-in-press.
- 27 Hall, F. and White, G. 2021 ‘Using local waste plastics in asphalt modification to improve engineering properties of roads’, 36th International Conference on Solid Waste Annapolis, Maryland, USA, 14-16 March Technology and Management,
- 28 Fan Zhang a, Yuting Zhao , Dandan Wang , Mengqin Yan , Jing Zhang ,Pengyan Zhang , Tonggui Ding , Lei Chen , Chao Chen. Review Current technologies for plastic waste . *Journal of Cleaner Production* 282 (2021) 124523
- 29 Fu Gu , Jianfeng Guob,Wujie Zhang , Peter A. Summers , Philip Hal.From waste plastics to industrial rawmaterials: A life cycle assessment of mechanical plastic recycling practice based on a real-world case study. *Science of the Total Environment* 601–602 (2017) 1192–1207
- 30 Kim Ragaert , Laurens Delva , Kevin Van Geem.Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste.*Waste Management* 69 (2017) 24–58
- 31 Yi-Bo Zhao , Xu-Dong Lv , Hong-Gang Ni.Solvent-based separation and recycling of waste plastics: A review.*Chemosphere* 209 (2018) 707e720
- 32 Narinder Singh , David Hui , Rupinder Singh , I.P.S. Ahuja , Luciano Feo,Fernando Fraternali.Recycling of plastic solid waste: A state of art review and future applications.*Composites Part B* 115 (2017) 409e422
- 33 Divya Rajasekaran, Pradip K. Maji.Recycling of plastic wastes with poly (ethylene-co-methacrylic acid) copolymer as compatibilizer and their conversion into high-end product.*Waste Management* . 2018 Apr; 74:135-143treatment: A review *Journal of Cleaner Production* 282 (2021) 124523
- 34 Paraskevi Chaliki,Constantinos S. Psomopoulos,Nickolas J. Themelis.WTE plants installed in European cities: a review of success stories.July 2016 *Management of Environmental Quality An International Journal* 27(5):606 – 620

-
- 35 Wienenergie, (2014). "Spittelau - The thermal waste treatment plant", Technical Brochure, available at http://www.wienenergie.at/eportal2/ep/downloadTracker.do/path/media/files/2014/brosch%C3%BCre_spittelau_12772.pdf?oid=76111&type=pdf (accessed 8 February 2014)
- 36 Zhigui Hea, Guiying Lia, Jiangyao Chena, Yong Huang, Taicheng Ana, Chaosheng Zhang. Pollution characteristics and health risk assessment of volatile organic compounds emitted from different plastic solid wasterecycling workshops. *Environment International* 77 (2015) 85–94
- 37 M.A. Capanema, H. Cabana, A.R. Cabral. Reduction of odours in pilot-scale landfill biocovers. *Waste Management* 34 (2014) 770–780
- 38 Andrzej K. Bledzki, Andreas Kessler, Jurgen Lieser. Odour reduction on plastics and its measurement. *Polymer Testing* 18 (1999) 63–71
- 39 Anders Höglunda, Anna Lindqvistb, AnnChristine Albertssona, Birgitta Berglund. Odour perception. A rapid and easy method to detect early degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability* 97 (2012) 481-487
- 40 Chung-Jung Tsaia, Mei-Lien Chena, Keng-Fu Changa, Fu-Kuei Chang, I-Fang Mao. The pollution characteristics of odor, volatile organochlorinated compound and polycyclic aromatic hydrocarbons emitted from plastic waste recycling plants. *Chemosphere* 74 (2009) 1104–1110
- 41 Brandon C. Knotta, Erika Ericksona, Mark D. Allenb, Japheth E. Gadoa, Rosie Graham, Fiona L. Kearns, Isabel Pardo, Ece Topuzlu, Jared J. Anderson, Harry P. Austin, Graham Dominick, Christopher W. Johnson, Nicholas A. Rorrera, Caralyn J. Szostkiewicz, Valérie Copié, Christina M. Payne, H. Lee Woodcock, Bryon S. Donohoe, Gregg T. Beckham, and John E. McGeehan, Characterization and engineering of a two-enzyme system for plastics depolymerization. *PNAS* 2020 Oct 13; 117(41):25476-25485.
- 42 A. Sanluis-Verdes, P. Colomer-Vidal, F. Rodriguez-Ventura, M. Bello-Villarino, M. Spinola-Amilibia, E. Ruiz-Lopez, R. Illanes-Vicioso, P. Castroviejo, R. Aiese Cigliano, M. Montoya, P. Falabella, C. Pesquera, L. Gonzalez-Legarreta, E. Arias-Palomo, M. Solà, T. Torroba, C. F. Arias & F. Bertocchini. Wax worm saliva and the enzymes therein are the key to polyethylene degradation by *Galleria mellonella*. *Nature Communications* volume 13, Article number: 5568 (2022)

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es la reutilización y aprovechamiento de los materiales poliméricos utilizados habitualmente en el sector de los envases y packaging y que se encuentran en porcentajes significativos en los Residuos sólidos urbanos.

La cantidad ingente de materiales plásticos que utiliza nuestra sociedad en la actualidad, y su conversión en residuos una vez finalizado el objeto por el que fueron producidos, hace necesario un enfoque global para conocer las dimensiones del problema y establecer los mecanismos para avanzar en la solución al problema de los residuos plásticos que en los últimos 50 años ha alcanzado una dimensión desconocida. El conocimiento que la sociedad científica y técnica pone al servicio del tratamiento y gestión de los residuos plásticos y como mejorar y valorar correctamente los circuitos que para su recogida y selección se han establecido en el todo el planeta

El cambio de una economía lineal a una economía circular en la que los residuos generados vuelvan a la cadena productiva dándole un nuevo uso es otro de los objetivos, además de la divulgación y concienciación de la dimensión de un problema que no conoce de fronteras, y por lo tanto concierne a la humanidad en su conjunto como puede visualizarse claramente en las islas de residuos de materiales plásticos que se han ido formando en todos los océanos de planeta

2.2 Objetivos específicos

Para conseguir estos objetivos generales se han establecido una serie de objetivos específicos:

- Caracterización por diversas técnicas de laboratorio de los distintos materiales que podemos encontrar habitualmente en nuestros residuos para poder determinar sus porcentajes y composición y determinar su influencia en la calidad del material recuperado y su posibilidad de incorporación de nuevo en la cadena productiva sin alterar las características de los nuevos materiales incorporando material reciclado
- Análisis de los distintos factores que afectan a la calidad de los materiales a recuperar y que van asociados directamente con los sistemas de recogidas utilizados, tales como olores, degradabilidad por temperatura y/o radiación solar, etc. Además de la adición de determinados compuestos o tratamientos previos para minimizar estos inconvenientes.
- Los materiales estudiados son tres de los polímeros que se encuentran presentes en los mayores porcentajes en los materiales procedentes de los Residuos Sólidos Urbanos: Poliestireno, Polietileno de alta densidad y Polipropileno, cada uno de ellos ha sido tratado con un enfoque diferente conducente a su reutilización e incorporación a la cadena productiva.

3 RECICLADO DE LA FRACCIÓN ESTIRÉNICA EN RESIDUOS POSCONSUMOS

3.1 Introducción

Se ha estudiado la recuperación de materiales estirénicos mediante el reciclado mecánico de materiales procedentes de residuos domésticos de diferente naturaleza, con el fin de conocer la posibilidad de obtener un material capaz de competir en algunos usos con el material virgen. Se revisa de una manera inicial los dos principales problemas que nos vamos a encontrar a la hora de realizar el proceso de recuperación. De una parte, la presencia de impurezas de otros materiales plásticos, como pueden ser PVC o Polipropileno, y en otras ocasiones la degradación que sobre el material se ha producido en anteriores procesos o por acción de agentes externos como puede ser la luz solar. Por último, se ha analizado la posibilidad de la recuperación del poliestireno expandido, que es un polímero muy utilizado en el sector del embalaje y el envase, con un ciclo de vida muy corto, pero con un enorme volumen debido a sus excelentes cualidades para la protección frente al impacto.

En los dos primeros casos encontraremos que el material recuperado presenta una disminución de sus propiedades mecánicas y además dificultades en el proceso de recuperación, mientras que el caso del poliestireno expandido las dificultades son debidas a la baja rentabilidad del proceso. La utilización de técnicas de análisis instrumental como la calorimetría diferencial, entre otras, serán las herramientas utilizadas para predecir la calidad del material recuperado a partir de las características del residuo.

La utilización de los materiales plásticos es motivo de discusión todos los días en nuestra sociedad debido a la repercusión que sobre el medio ambiente tienen sus residuos. La generación de residuos plásticos entre los años 1950-2015 supero los 380.000 millones de Tn [1] y las estimaciones para la próxima década es que continúe creciendo. De esta ingente cantidad de material plástico producido, el 80% continua como residuo y no ha sido tratado ni por supuesto reciclado. Es cierto que en nuestros días la concienciación sobre la necesidad de revertir estas cifras ha aumentado de forma clara y prueba de ello es la implicación que a todos los niveles de la sociedad se está produciendo.

Los materiales plásticos procedentes de los residuos sólidos urbanos (RSU) son los más difíciles de recuperar y reciclar, cuando analizamos la proporción de material plástico en el RSU encontramos que representan un 14% en peso dentro del RSU, que corresponde con un 40% en volumen debido a su baja densidad. Según los datos del estudio "Plastic Pollution" de H. Ritchie y M. Roxer [2] el sector del envase y embalaje es el responsable del mayor porcentaje de residuos tal como se puede observar en la **Tabla 3.1** obtenida de dicho estudio.

Tabla 3.1. Generación porcentual de residuos por sectores estimada en 302 millones de Tn en el año 2015.

Sector Económico	Porcentaje
Envase y Embalaje	46,7%
Varios	13,9%
Textil	12,6%
Productos de Consumo	12,3%
Transporte	5,6%
Construcción	4,3%
Sector Eléctrico y Electrónico	4,3%
Maquinaria Industrial	0,3%

El principal problema estriba en que, aunque los países desarrollados sean los mayores generadores de residuos son sin embargo los países que mejor abordan el problema [3] siendo los países menos desarrollados los que menor control ejercen sobre estos residuos [4]. Esto se puede apreciar en la estimación sobre residuos plásticos sin gestionar según regiones que extraído del estudio “Pollution Plastics” **Figura 3.1**, pero independientemente de la región donde se produzca el residuo, la contaminación es un problema sin fronteras tal como se ve en la contaminación por micro plásticos en el mar [5].

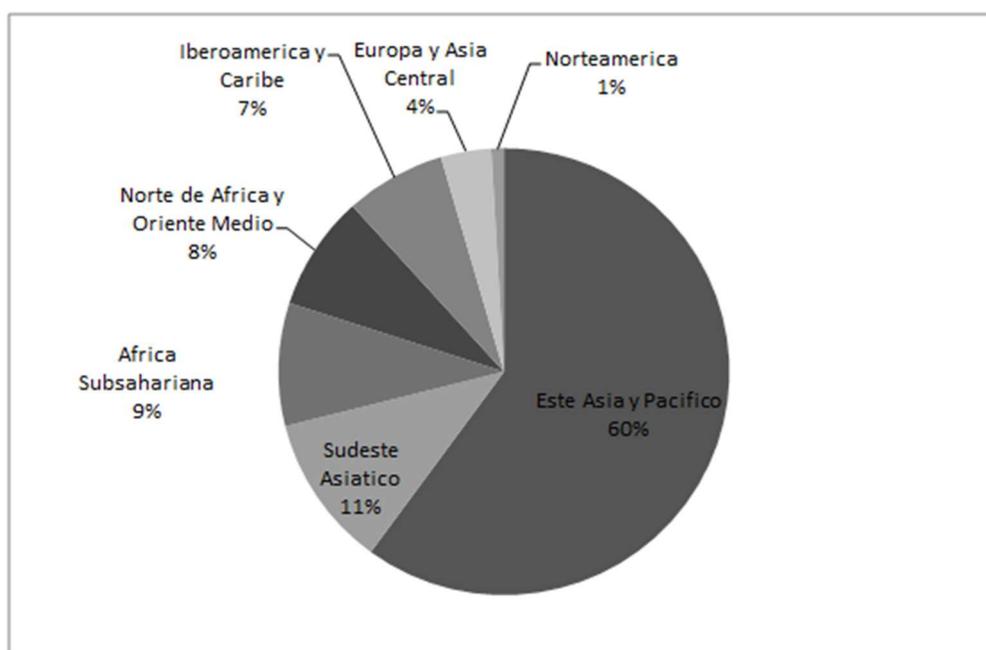


Figura 3.1. Porcentaje de residuos plásticos no gestionados por regiones en el año 2015[2]

Por tanto, este problema de residuos plásticos puede abordarse desde el reciclado de materiales [6], la incineración de los residuos [7] y el uso de materiales biodegradables [8]. De estas posibilidades, es la mejora de la tecnología de reciclado de materiales la planteada en este trabajo. Dentro de los diferentes tipos de plásticos, la recuperación de materiales poliestirénicos constituye una importante línea de investigación, ya que tras las poliolefinas y PVC son los materiales poliméricos más consumidos, representando aproximadamente un 7,5 % del consumo total. Dentro de este grupo encontramos desde materiales de uso comunes (PS, SB) hasta plásticos considerados técnicos (SAN, ASA, ABS), incluso EPS, que se caracteriza por un elevado volumen frente a un ciclo de vida muy corto siendo el objeto de este trabajo mejorar el reprocesado de este tipo de material que en muchos casos ya está presente en su uso en cementos para mejorar la porosidad y permeabilidad [9-10], recuperado en forma de fibras para crear sistemas de filtración [11-12] y la reintroducción para fabricar EPS [13] .

3.2 Recuperación de restos diversos de poliestireno

Se ha analizado la recuperación de los residuos domésticos de Poliestireno. El Poliestireno es un material presente en envases y embalajes, así como en numerosos objetos de uso cotidiano (juguetes, perchas, material de papelería, etc...). Dentro de los materiales plásticos, el Poliestireno es responsable de un 6% de los residuos generados, superado tan solo por las poliolefinas y el PET, según podemos observar en la **Tabla 3.2.** [1]. Se sitúa en el sexto puesto en el ranking de esta lista.

Tabla 3.2. Generación Porcentual de residuos por tipo de material plástico estimada en el año 2015.

Plástico	Porcentaje
Poliétileno Baja Densidad	20,0%
Polipropileno	19,3%
Polipropileno con Fibra	14,7%
Poliétileno Alta Densidad	14,0%
Poliétilenterfetalato	11,2%
Poliestireno	6,0%
Poliuretano	5,6%
Polivinilcloruro	5,3%
Otros tipos	3,9%

Cuando analizamos las posibilidades de recuperación, el Poliestireno presenta varios problemas a la hora de su revalorización [14]. Debido a lo variado de su uso, es difícil de separar visualmente en el flujo de residuos. Esto representa una diferencia con respecto al Poliétileno y PET, cuyos envases son fáciles de identificar. También en flotación, con una densidad de 1,05 gr/cm³, su separación no es perfecta. [15]

En aquellos casos que la separación del flujo de residuos es sencilla, obtenemos materiales reciclados de excelente calidad. Esto ocurre en la revalorización de residuos procedentes de espumas de Poliestireno [16]. Pero esta situación no se puede extrapolar en aquellos casos que aparezcan impurezas. La existencia de los anillos aromáticos hace que el Poliestireno presente una baja compatibilidad incluso con polímeros derivados del estireno, como es el caso del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), donde es recomendable el uso de compatibilizantes para sus mezclas [17]. Para comprobar este extremo hemos comprobado cómo influye la presencia de un 5% en las propiedades mecánicas del Poliestireno reciclado.

Como impurezas hemos seleccionado materiales que pueden encontrarse en residuos de envases (Polietileno, PET y PVC) [18], materiales existentes en residuos electrónicos (POM, ABS y Policarbonato) [19] y por último hemos incluido los materiales biodegradables que van incorporándose sobre todo al sector del envase y embalaje. [20]

3.3 Recuperación de Espumas de Poliestireno

Las espumas de poliestireno (EPS) son materiales muy usados tanto en el sector del envase como en el del embalaje. Sus excelentes cualidades para proteger contra golpes además de su magnífico aislamiento térmico junto a un peso reducido y su facilidad para el conformado le proporcionan una versatilidad enorme para adaptarse a cualquier forma y tamaño. Se utiliza tanto en la protección de pequeños electrodomésticos, microondas, por ejemplo, como de gran tamaño, frigoríficos, lavadoras, etc...El ciclo de vida de estas EPS son relativamente cortas si las comparamos con otros productos y sectores donde también se emplean como por ejemplo el sector de la construcción utilizado como material aislante.

Este material utilizado con ciclos de vida tan cortos genera una gran cantidad de residuos debido a su poco peso y su gran volumen, la recuperación de estos materiales debe ser prioritario para evitar la incineración y el landfilling que provocan severas consecuencias medioambientales, por lo que en los últimos años la reutilización de estos materiales ha aumentado de forma considerable.

Entre las diversas propuestas de reciclado de estas EPS hay propuestas de regeneración con cementos para su uso como aislantes en placas, [22-23], regeneración del monómero mediante catálisis [24-25], aprovechamiento de sus propiedades de porosidad y permeabilidad [26-27] y por supuesto para volver a utilizarlo en la producción de EPS. [28]

La baja densidad del material es su principal inconveniente, el valor oscila entre 10-25 kg/m³, de tal manera que un camión lleno de este tipo de residuos solo pueda transportar 1000-1500 kilos hasta los centros de tratamiento, lo que ocasiona un encarecimiento de los costes muy elevado. Por lo tanto, un objetivo prioritario debe ser reducir el volumen de estos residuos y de paso sus costes de transporte y recuperación.

Las EPS deben su baja densidad a su forma de obtención, la adición de alrededor de entre el 5-7% de un agente expansor (pentano o butano) en el proceso de polimerización es lo que da origen al material en forma de perlas que después se tratan térmicamente para que estas perlas aumenten de volumen y el polímero plastifique.[29]

La reducción de este volumen es el objetivo de este trabajo, para una vez tratado poderle dar una segunda vida. Como sistema de reducción trabajamos este residuo introduciéndolo entre dos rodillos giratorios calientes a 110°C que consiguen desgasificar el material sin producir deterioros de este ya que este residuo mecánico que se produce es el que luego pasaremos a un molino y reutilizaremos en las cadenas de producción, bien para volver a producir EPS bien para producir otros productos.

El precio de este material recuperado oscila alrededor del 75% del valor de mercado del poliestireno virgen, por lo que este material tiene una gran demanda en el mercado. La Figura 3.2 es un esquema del proceso para la disminución del volumen y su posterior recuperación en los procesos normales de extrusión e inyección de termoplásticos.

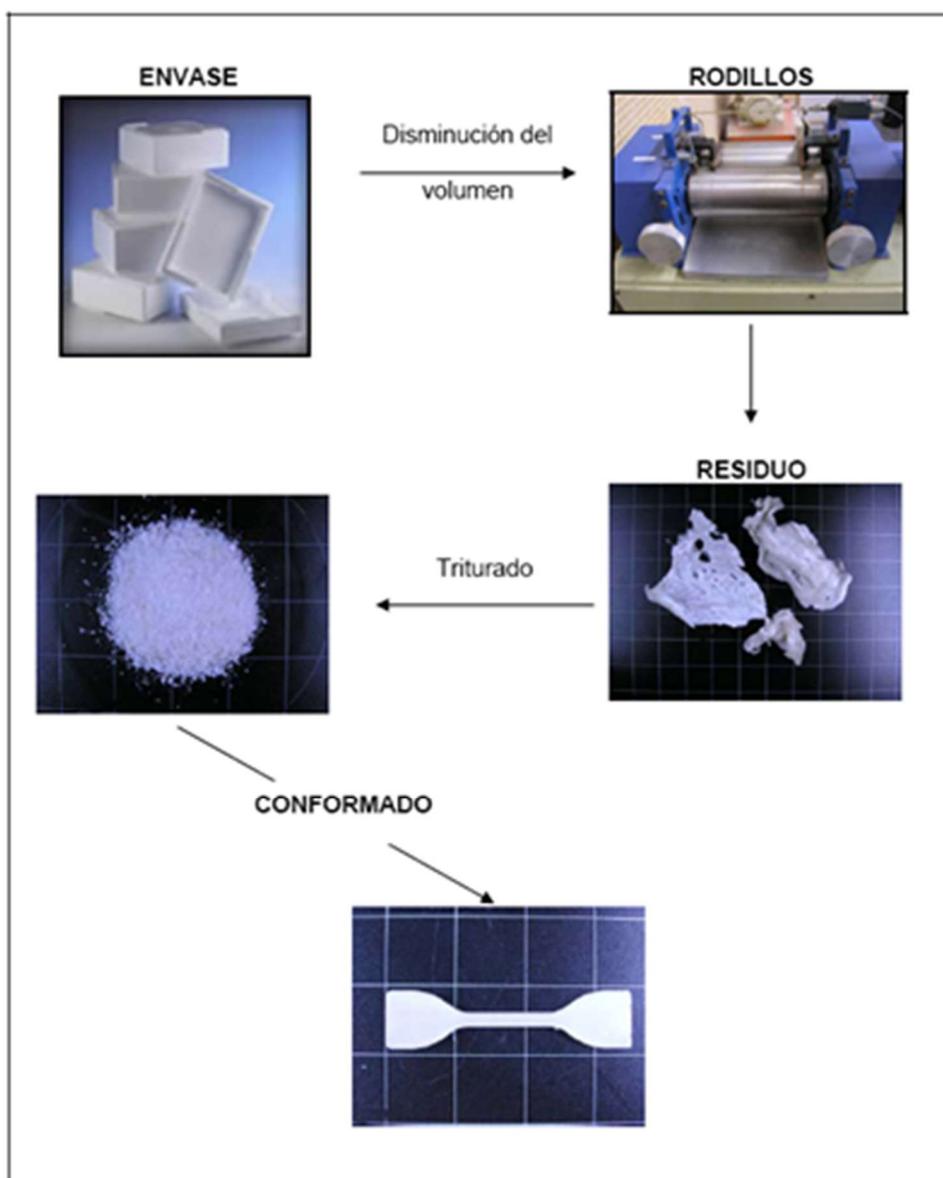


Figura 3.2. sistema de reducción de volumen para el reciclaje

3.4 Equipos y métodos de material estirenico

El recorte de poliestireno (PS) fue proporcionado por ACTECO S.A. (Ibi, España) procedente de envases alimentarios. El PP reciclado, con referencia PP1B, ha sido suministrado por Acteco (Ibi, España). Las mezclas de PS se realizaron mediante una extrusora de tornillo (Dupra S.L., Castalla, España) a una velocidad de rotor de 30 rpm con una temperatura de 180 - 200 °C. Posteriormente se prepararon muestras para diferentes ensayos mecánicos mediante un proceso de moldeo por inyección en una Babyplast estándar 6/6 (Cronoplast S.L., Abrera, España). Utilizamos un molde con dimensiones de muestra normalizadas para la prueba de tracción según ISO-527.

Propiedades mecánicas. La caracterización mecánica se realizó mediante ensayos de tracción y dureza. Los ensayos de tracción se realizaron con una ELIB 30 universal (S.A.E Ibertest, Madrid, España) siguiendo la norma ISO-527. Todos los ensayos se realizaron a temperatura ambiente a una velocidad de 10 mm min⁻¹ y con una celda de carga de 5 KN. Se utilizaron al menos cinco piezas de prueba de cada muestra.

Los ensayos de dureza se realizaron con un durómetro Shore D, tal y como indica la norma UNE-EN ISO 868. El equipo utilizado fue un mod. Durómetro 673-D (Instrumentos J. Bot S.A., Barcelona, España) utilizando muestras de 4 mm de espesor. Se tomaron un mínimo de cinco medidas y se calcularon los valores medios.

Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) Las medidas de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro infrarrojo Perkin-Elmer Spectrum BX (Perkin-Elmer España S.L., Madrid, España).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con un equipo Mettler Toledo 821 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza) utilizando muestras de 4–6 mg. Los programas de calentamiento y enfriamiento se realizaron a una velocidad de 20 C/min en atmósfera de nitrógeno (60 ml/min).

3.5 Equipos y métodos material espuma de poliestireno

En este trabajo la Espuma de Poliestireno (EPS) ha sido obtenida a partir de embalaje de ordenadores, como material de referencia usamos STYRONTM 678 E(PS cristal), debido a su similar índice de fluidez.

Para reducir el volumen de EPS introducimos el material entre dos rodillos giratorios a una temperatura de 110°C dando lugar a un residuo mecánico que posteriormente trituramos en un molino para obtener una granza similar y homogénea que será el material que vamos a conformar mediante una inyectora tipo Babyplast 6/6 Cronoplast S.L. Barcelona.

El índice de fluidez en la EPS fue medido mediante el medidor ATS FAAS de Metrotec. S.A. San Sebastián, siguiendo la norma de ensayo ISO 1133:1997 que indica valores de temperatura de ensayo a 200°C y carga nominal de 5.00 Kg.

Las características mecánicas fueron determinadas con una maquina ELIB 30, maquina universal de ensayos IBERTEST, Madrid, con una célula de carga de 5.0 KN, según la norma de ensayo UNE_EN ISO 527 aplicando una velocidad de 20 mm/min.

Utilizando un equipo Mettler-Toledo 821 DSC aplicando una velocidad de 10°C/min. Con condiciones de atmosfera de nitrógeno de 60 ml/min. Se obtuvieron las curvas DSC sobre unas muestras de 9 gramos aproximadamente.

Las termogravimetrías se realizaron utilizando un equipo Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 con una temperatura de inicio de 30°C y alcanzando 800°C como valor de temperatura final, la velocidad de calentamiento fue de 20°C/min. En atmosfera de nitrógeno, 60ml/min. El peso de las muestras de ensayo era de unos 9 gramos aproximadamente.

El equipo Deflex 687-A2 Metrotec fue el utilizado para la determinación de la temperatura de reblandecimiento Vicat. Se utilizó aceite del tipo Dow Corning 200 fluid 100. El ensayo se realizó de acuerdo con la norma ISO 306, utilizando el método B50, fuerza de 50 N y velocidad de calentamiento de 50°C/hr.

Para la caracterización por infrarrojos se utilizó un equipo Spectrum BX by Perkin-Elmer con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. El espectro IR fue obtenido con 20 barridos entre 600 y 4000 cm⁻¹ y una resolución de 4 cm⁻¹

3.6 Resultados y Discusión material estirénico

Podemos observar diferentes comportamientos según el material. Al analizar un porcentaje relativamente bajo, tan solo un 5% la disminución es también pequeña, aunque con algunos materiales esta disminución alcanza el 80%, como es el caso del polioximetileno. Materiales técnicos como el PET y PC parece que afectan más al Poliestireno, ya que además de la incompatibilidad química existen problemas derivados de las altas temperaturas de transformación necesarias para estos materiales.

Con respecto a la energía de impacto encontramos es el análisis de esta propiedad permite diferenciar con mejor calidad el efecto de diferentes impurezas. Así la disminución de la resiliencia es relativamente aceptable con algunas impurezas, como en el caso de las poliolefinas, pero es muy importante en otros materiales como son los técnicos. Caso especial es el Polioximetileno, que debido a su fácil degradación representa un importante hándicap en la recuperación del Poliestireno. En el caso de los materiales biodegradables no hay un comportamiento común, y los resultados son muy diferentes en el caso de PLA apenas se ve afectado, sin embargo, en el caso de PHB el efecto negativo incluso en porcentajes del 5% es muy acusado provocando una gran pérdida de propiedades mecánicas.

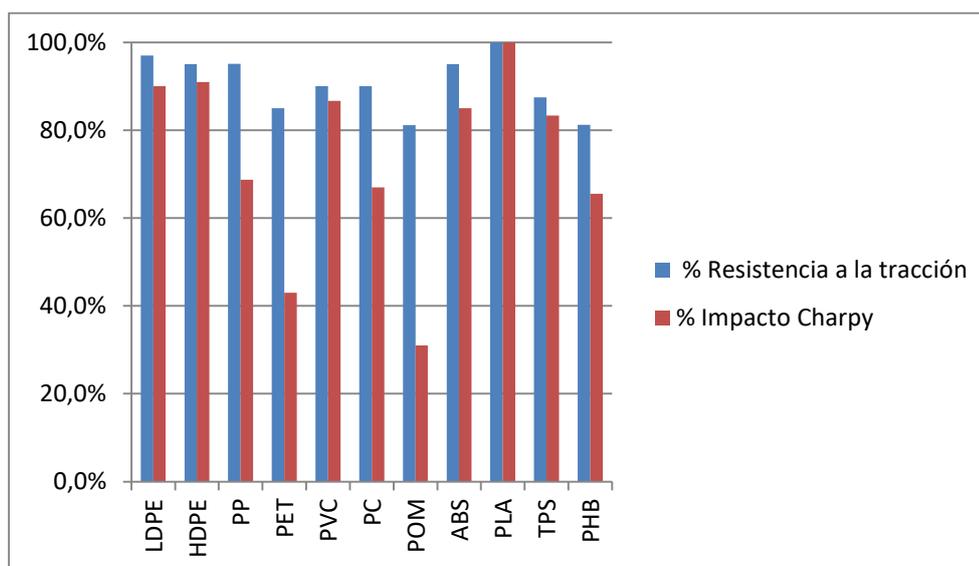


Figura 3.3. Efecto de la presencia de un 5% de impurezas en las propiedades mecánicas del Poliestireno reciclado.

Por tanto, si deseamos recuperar el Poliestireno debemos controlar el grado de impurezas y establecer unos límites de tolerancia. En el caso de determinados materiales hay que establecer que la presencia de impurezas sea nula, siendo la espectroscopia de infrarrojos una buena herramienta de control. El espectro de infrarrojos del Poliestireno es muy característico y permite identificar la presencia de impurezas, como se puede observar en la **Figura 3.3** para el caso del polioximetileno.

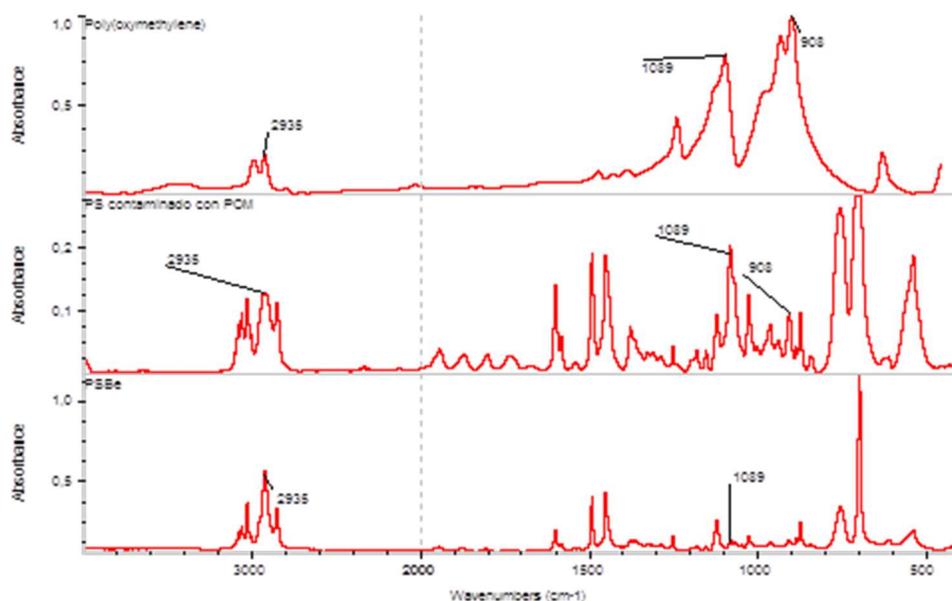


Figura 3.4. Espectros comparativos de POM, PS recuperado contaminado y sin contaminación.

En el caso de las poliolefinas debido a la sencillez del espectro, la calorimetría diferencial es una técnica más eficaz para evaluar las impurezas. Aunque más lenta, debido al carácter amorfo del Poliestireno las entalpías de fusión de las poliolefinas se detectan de manera clara. Además, dependiendo de la temperatura donde el pico de fusión aparezca podemos diferenciar el tipo de poliolefina (PP, HDPE, LDPE).

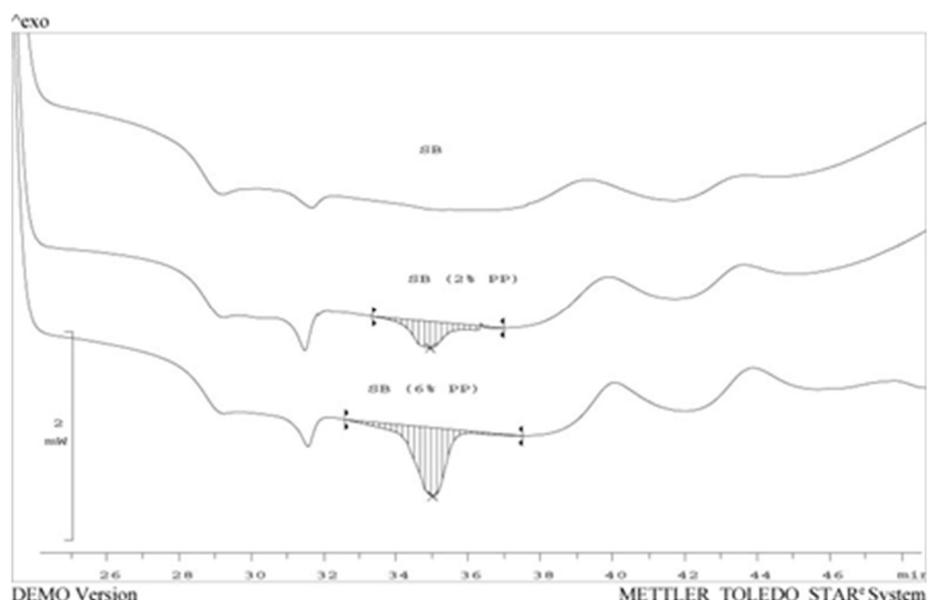


Figura 3.5. Curvas calorimétricas de PS recuperado sin contaminación y contaminado con 2% y 6% de polipropileno.

Caso aparte sería el Polivinilcloruro. Su presencia es fácilmente cuantificable mediante termogravimetría diferencial. Ello es debido al salto que se produce entorno a los 200 °C por el desprendimiento de ácido clorhídrico. Además, dependiendo del porcentaje de pérdida podemos calcular el porcentaje de PVC presente, ya que en un material de PVC puro este salto representaría el 64% del total [16].

En el caso de mezclas de Poliestireno y Polivinilcloruro, ambos materiales presentan cierta compatibilidad, pero a efectos prácticos la presencia de PVC disminuye rápidamente la resiliencia del Poliestireno. Existe una forma muy sencilla de predecir la compatibilidad de dos materiales poliméricos y es comparando su parámetro de solubilidad (δ). Este parámetro está documentado en la bibliografía (Hansen Solubility Parameters) [17] pero también puede calcularse a través del método propuesto por Small. Cada grupo presente en la composición de los compuestos orgánicos representa un valor de atracción molar. El sumatorio ϵ de todas las aportaciones, dividido por la masa molecular y multiplicada por la densidad nos daría un valor teórico de este parámetro [18]. Hemos optado por este método para calcular el valor de solubilidad, mostrando en la tabla 3 los valores de la atracción molar de los grupos empleados y los resultados obtenidos para Poliestireno y PVC.

Tabla 3.3. Valores de los parámetros de solubilidad calculados a partir de Small molar attraction constants.

Group	F* (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})	Group	F* (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
-CH ₃	214	-C ₆ H ₅	735
-CH ₂ -	133	-O-	70
-CH<	28	-H	80-100
>C<	-93	-OH	83
>C=O	275	-Cl	270

Polymer	Structure	$\delta_{(cal)}$ (cal ^{1/2} c.c. ^{1/2})
Polystyrene	(C ₈ H ₈) _n	8,7
PVC	(C ₂ H ₃ Cl) _n	9,7
DEHP	(C ₆ H ₄ (COOC ₈ H ₁₇) ₂)	9,5

Un residuo que incorpore los derivados estirénicos y el cloruro de vinilo, nos originara problemas en el proceso de reciclado, así como fenómenos de incompatibilidad conducente a unas propiedades mecánicas relativamente bajas. Es pues poco viable una recuperación directa de estos materiales, debiéndose recurrir a una separación previa más eficiente, aunque la utilización de compatibilizantes puede ser una solución. Los compatibilizantes pueden ser productos reactivos o productos que favorezcan la mezcla, como es la utilización de plastificantes, que pueden ser de carácter natural [19]. En este caso hemos optado por el uso de un plastificante muy compatible con el Polivinilcloruro como es el bis (2-ethylhexyl) benzene-1,2-dicarboxylate, más conocido como Di(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP), que presenta una compatibilidad elevada con el PVC [20]. Con un parámetro de solubilidad próximo a ambos polímeros, presenta los grupos polares debidos al éster y apolares por las cadenas olefinicas lo que lo hace un excelente agente compatibilizante.

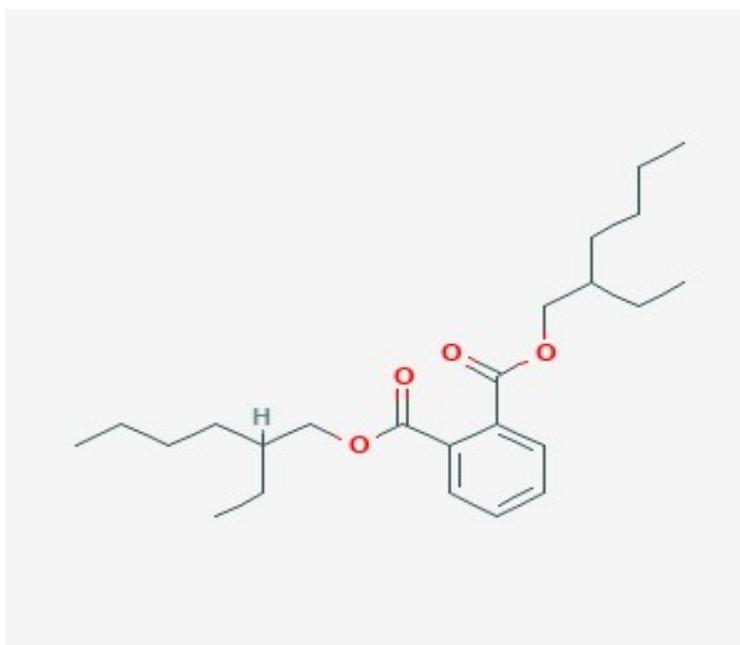


Figura 3.6. Estructura bidimensional del Di(2-ethylhexyl) phthalate. $C_{24}H_{38}O_4$ o $C_6H_4(COOC_8H_{17})_2$

Así la incorporación de DEHP mejora el proceso, actuando en dos aspectos, como lubricante y como compatibilizador de los dos materiales. Tenemos que dos materiales que presentan unos resultados de incompatibilidad clara, como puede verse en la evolución del valor de la resiliencia en mezclas sin compatibilizante es muy negativo. Este comportamiento mejora con la incorporación del plastificante. Sin embargo, el DEHP debe utilizarse de manera restringida, ya que un exceso con respecto al PVC produciría una pérdida por migración. Por ello se añadió a las mezclas 30 phr de plastificante por cada 70 phr de Polivinilcloruro, ya que estequiométricamente es un porcentaje aceptable [21].

Para una relación PVC: DEHP del 70:30 los resultados muestran una mejoría tanto en las propiedades finales como en la compatibilidad de la mezcla, sobre todo en las propiedades de impacto para porcentajes altos de presencia de PVC.

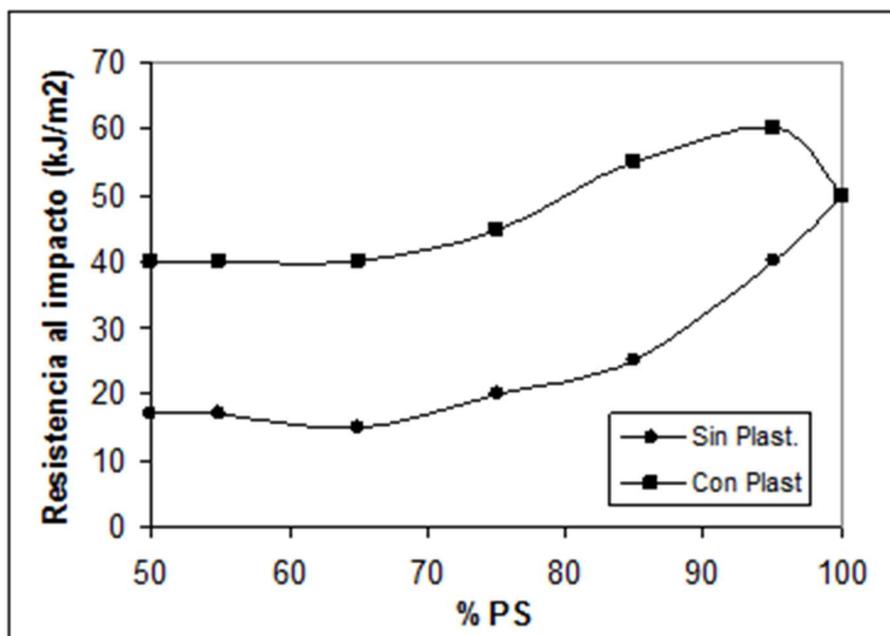


Figura 3.7. Variación de la energía de rotura para mezclas HIPS/PVC con y sin plastificante.

La incorporación de plastificantes nos mejora tanto el proceso de recuperación como la propia compatibilidad de las mezclas, de manera suficiente para hacer que un proceso de recuperación de mezclas sea interesante desde el punto de vista industrial. Los materiales así obtenidos presentan unas propiedades aceptables, que se reflejan tanto a nivel de propiedades macroscópicas como microscópicas.

La recuperación de materiales estirénicos es muy interesante en estas condiciones ya que este material es el responsable del 6% de los residuos posconsumo generados. Sin embargo, su recuperación es nula en algunos tipos de residuos, como son los envases y embalajes. El principal problema para la recuperación de este material es la presencia de impurezas. En aquellos casos que el residuo es industrial o fácilmente separable no hay ningún problema de recuperación.

Con respecto a las impurezas presentes hay que destacar que si son poliolefinas el Poliestireno no se ve perjudicado en gran medida, y admite porcentajes de impurezas del 5%. Este contenido se puede controlar fácilmente por calorimetría diferencial. Este tipo de impurezas pueden darse en residuos procedentes del sector envase y embalaje.

Por lo contrario, impurezas de materiales técnicos, como PET, PC o POM dificultan la recuperación del Poliestireno incluso en porcentajes bajos. Su detección puede hacerse fácilmente mediante infrarrojos y en caso de estar presente se debe realizar una separación más eficiente. La presencia de estas impurezas puede darse en aquellos residuos procedentes de residuos eléctricos y electrónicos.

Con respecto a los nuevos materiales biodegradables, cuyo uso se incrementará, el comportamiento es variables, teniendo el Poliestireno un comportamiento bastante tolerante frente a la presencia del PLA, pero no frente a otros materiales como el PHB.

Caso aparte es la presencia de PVC, donde, aunque existe una compatibilidad química se producen problemas debido al proceso. Esto produce que la recuperación directa es poco viable, pero la incorporación de compatibilizantes puede permitir una recuperación rentable tanto técnicamente como económicamente.

3.7 Resultados y Discusión espuma de Poliestireno EPS

La EPS recuperada proporciona un valor de índice de fluidez MFI de 11.3 g/10 min, por lo que buscamos un PS virgen en el mercado con un índice de fluidez similar. El STYRON™ 678E tiene un índice de Fluidez de 10g/10 min y además se utiliza habitualmente en inyección.

Antes de comenzar el estudio, debemos comprobar que el proceso de conformado, los tratamientos aplicados para obtener el residuo, así como su almacenamiento no han producido foto degradación en el material recuperado, ni han alterado sus características principales [30-31-32], sin embargo, en este caso los espectros IR muestran una concordancia prácticamente total entre la EPS antes y después de su recuperación, siendo además muy similar al espectro de PS de referencia **Figura 3.8**. Por lo tanto, ni los aditivos añadidos para la espumación han provocado ningún deterioro significativo, ni se ha producido foto degradación durante su almacenamiento.

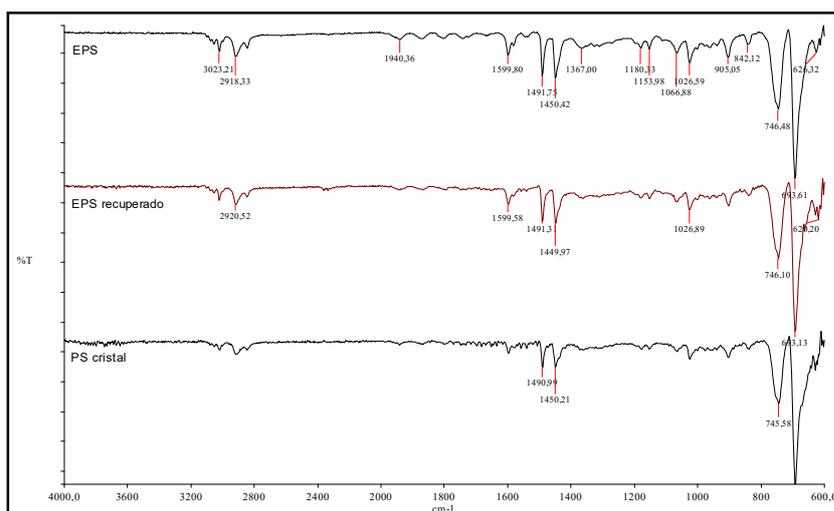


Figura 3.8. Espectro de IR del EPS, EPS recuperado y PS cristal.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) ofrece información acerca de las transiciones que se producen en el material a causa de la temperatura. Los cambios que se producen en la estructura quedan reflejados en las variaciones de las transiciones.

En el caso de la EPS y de la EPS recuperada los valores obtenidos mediante esta técnica indica que la temperatura de transición vítrea de ambos materiales es muy similar, además en el caso de la EPS hay un pico a una temperatura de 136.17°C que corresponde con la etapa de pérdida de gas que se haya contenido en el interior del material. Además, el valor de temperatura correspondiente a la temperatura de transición vítrea de la EPS recuperada es mayor (100.95°C), que el del PS cristal (82.93°C), por lo que se puede esperar mejores propiedades térmicas y mecánicas en el material recuperado que en el material virgen PS cristal, aun teniendo un índice de fluidez muy parecido **Figura 3.9**.

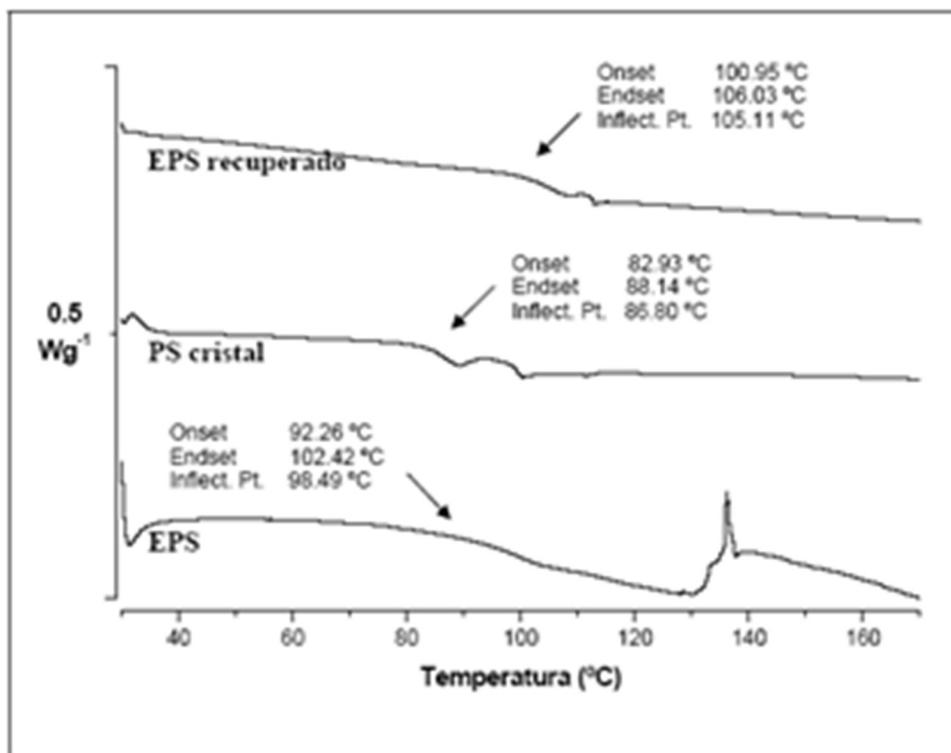


Figura 3.9. Curvas normalizadas DSC del EPS, EPS recuperado y PS cristal.

El análisis TGA nos ha proporcionado información adicional sobre el estado de degradación del material, tanto la EPS como la EPS recuperada, presentan una temperatura de comienzo en la degradación sobre los 407 °C, **Figura 3.10**. Eso nos indica que el material no ha sufrido degradación mediante las técnicas aplicadas para su recuperación.

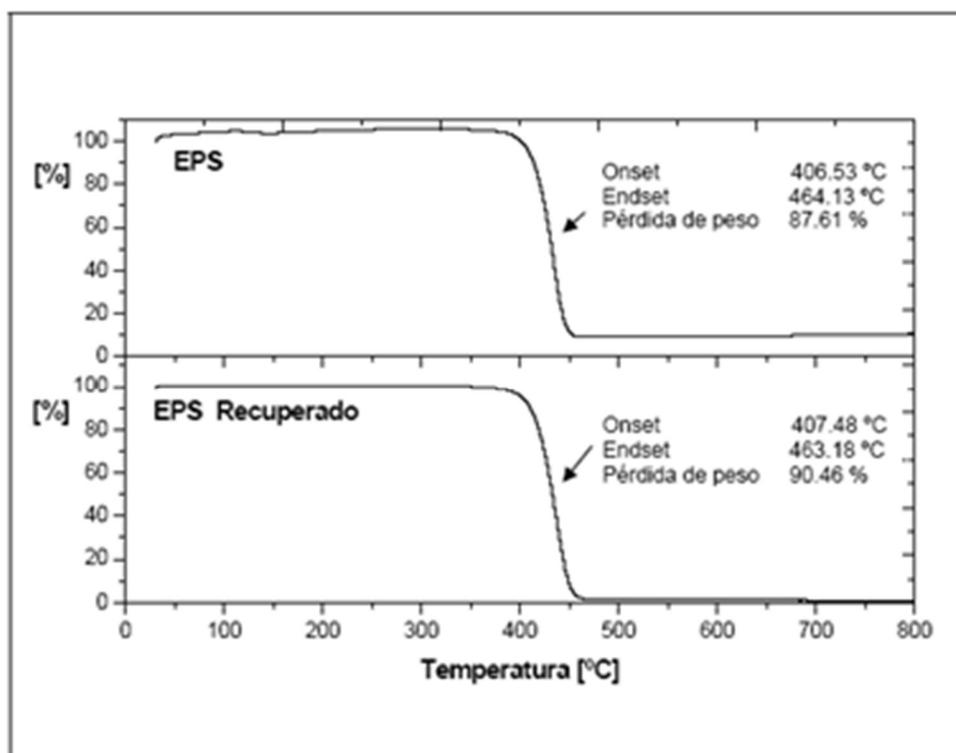


Figura 3.10. curvas normalizadas TGA del EPS y del EPS recuperado

Además, observando el TGA se puede apreciar que la degradación térmica del material recuperado EPS empieza a 407.48°C mientras que la de la muestra de referencia PS empieza a 391.62°C. La EPS recuperada tiene mejor comportamiento a la degradación térmica **Figura 3.10**, que el material virgen, ya que la pérdida de peso empieza a menor temperatura en esta última.

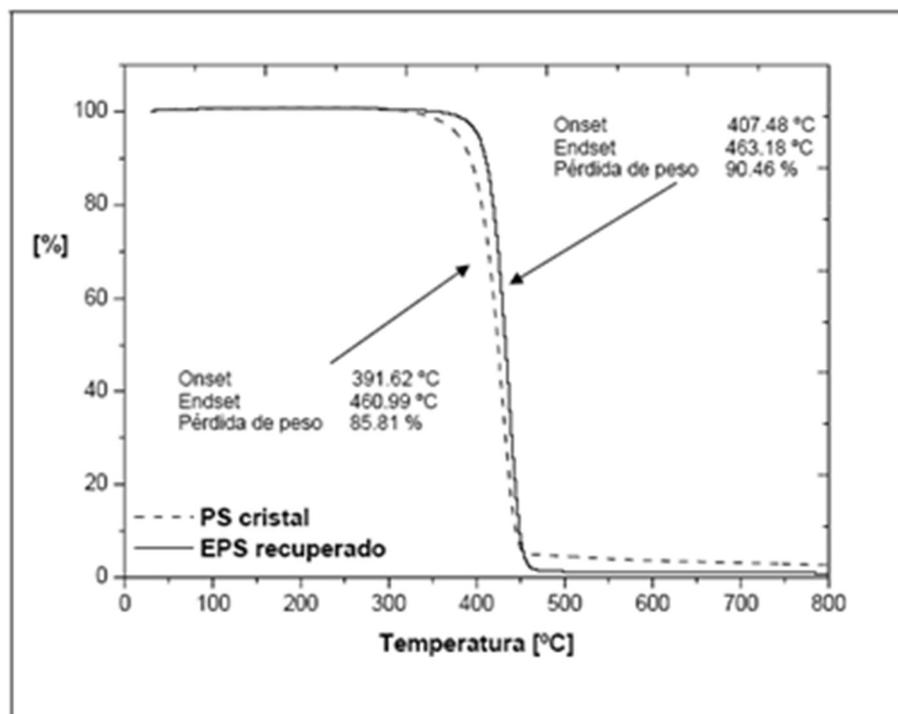


Figura 3.11. Curvas normalizadas TGA del EPS recuperado y del PS cristal.

Mediante el ensayo Vicat corroboramos lo anteriormente mencionado, la temperatura de reblandecimiento para el EPS recuperada era de 106.2°C, siendo de 86° en el caso del PS virgen.

La pirolisis Masas de las muestras nos ha servido para completar la caracterización del material recuperado, en sus diferentes pasos de recuperación. Esta caracterización tiene un doble objetivo, por un lado, nos sirve para determinar la calidad del poliestireno, la relación de especies producidas, monómero, dímero y trímero, está relacionado con el peso molecular del polímero y por lo tanto nos servirá para conocer el número de escisiones que se han producido, en segundo lugar, esta técnica nos va a permitir identificar trazas de aditivos, factor muy importante ya que el material ha sido aditivado para obtener espumas.

Los resultados obtenidos tras la pirolisis no presentan diferencias significativas entre el material triturado y sin triturar, en los dos casos se puede observar que aparecen 3 grandes señales que corresponden con la formación del monómero a unos tiempos de retención $R_t=10.42$ min, el dímero $R_t=33.75$ min y el trímero $R_t=47.07$ min.

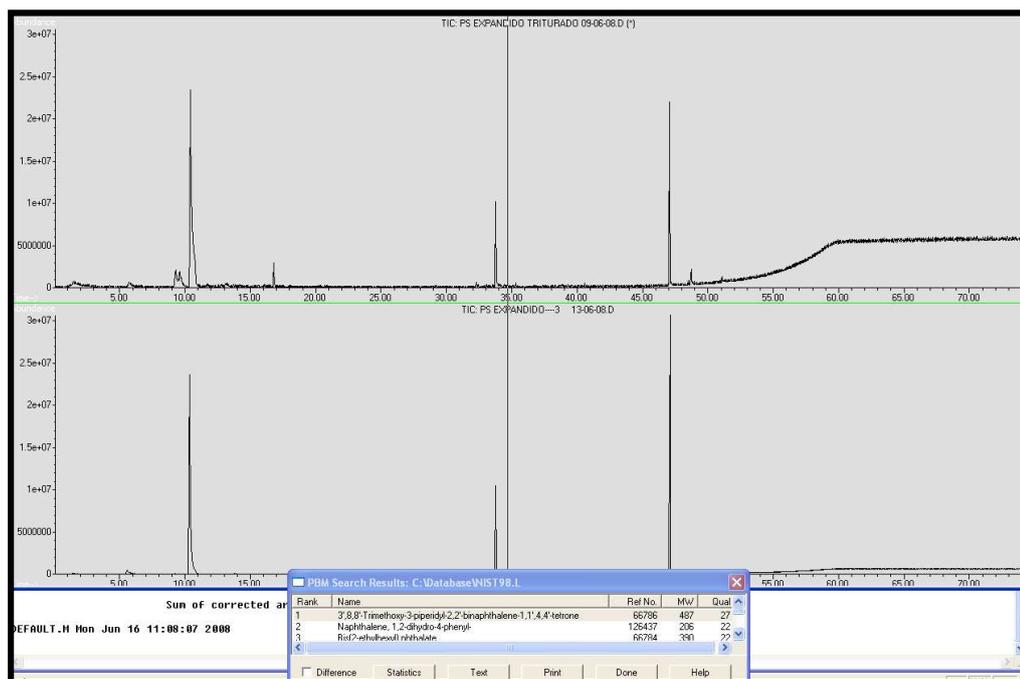


Figura 3.12. Gráfico de la Pirolisis con detección Masas del EPS recuperado y del PS cristal.

En el análisis solo se observan pequeñas diferencias cuando se analizan los picos minoritarios, la muestra de EPS triturada refleja la aparición de compuestos con un único anillo bencénico para distintos tiempos de retención.

Tabla 3.4. Valores de tiempos de retención para las tres sustancias.

Retention Time (R_t), min	Compound
9.30	Benzene, ethyl-
9.60	Benzene, 1,4 – dimethyl-
16.80	Benzene, (1,1-dimethylethoxy)

Para poder valorar la posibilidad de introducir el material recuperado en los procesos de producción realizamos ensayos de tracción sobre probetas tanto de material recuperado como de PS cristal. Los resultados indican valores de resistencia mecánicos superiores en el caso de la EPS recuperada (32.57 MPa) frente al PS cristal (30.42 MPa) con un alargamiento similar en ambos casos de 2,75 mm. La norma Une-EN ISO 527 fue la empleada para la realización de este ensayo.

La **Tabla 3. 5.** muestra un resumen de todos los resultados obtenidos.

Tabla 3.5. resumen de resultados para EPS recuperado y PS virgen.

	EPS recuperado	PS virgen (STYRON™ 678 E)
MFI (g/10min)	11.3	10
Tg (°C)	100.95	82.93
Tª degradación (°C)	407.48	391.62
Tª Vicat (°C)	106.2	86
Resistencia mecánica (MPa)	32.57	30.42
Alargamiento a la rotura (mm)	2.75	2.75

3.8 Conclusiones

La recuperación y reciclado de Estireno es muy interesante ya que este material es responsable del 6% de la basura doméstica generada. Sin embargo, su recuperación es casi nula para algunos tipos de residuos, tales como la generada por los productos de packaging. El principal problema para la recuperación de los Estirenos es la presencia de impurezas de otros residuos plásticos.

El material que más afecta a sus propiedades mecánicas es el PET, en cambio las poliolefinas apenas les afectan si los valores no superan el 5%. Revisando estas impurezas, se observa que cuando las impurezas alcanzan valores alrededor del 5% en el caso de poliolefinas, el material reciclado de PS apenas se ve afectado, esta cantidad puede ser fácilmente visualizada y controlada mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido que resulta muy eficaz para detectar polímeros semicristalinos, como el PE y el PP, en el PS reciclado. Por el contrario, impurezas de materiales técnicos como pueden ser PET hacen que la recuperación y reciclaje del PS sea muy difícil incluso en porcentajes muy bajos.

Mediante el análisis térmico se ha determinado que el material recuperado en las Espumas de Poliestireno no ha sufrido ningún tipo de degradación durante el proceso de recuperación, el valor de la temperatura de transición vítrea en la espuma de Poliestireno recuperada y la del material virgen tienen valores similares, además en el PS Cristal el valor de la temperatura de transición vítrea es inferior. A partir del análisis térmico podemos concluir que la espuma de poliestireno recuperada tiene mejor resistencia a la degradación térmica que el poliestireno cristal, lo mismo sucede con las características mecánicas, la EPS presenta mejores valores que el PS cristal.

Por lo tanto, las características tanto térmicas como mecánicas para la EPS son mejores que para el PS cristal y es por ello por lo que puede acompañar y/o sustituir a este material en los procesos productivos.

Una ventaja adicional la encontramos en el precio, ya que, si comparamos los precios por kg de cada material, el precio de EPS es de 0.94 euros/kg mientras que el PS cristal es de 1.30 euros/kg, lo que va a suponer un ahorro de un 27%, o lo que es lo mismo 0.36 euros por kilogramo.

3.9 Bibliografía

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
2. Ritchie, H., & Roser, M. (2018). Plastic Pollution. Our World in Data. <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
3. Maklawe Essonanawe Edjabou, Giorgia Faraca, Alessio Boldrin, Thomas Fruergaard Astrup. Temporal and geographical patterns of solid waste collected at recycling centres. *Journal of Environmental Management*(2019), 245, 384-397
4. B. Gwada, G. Ogendi, S.M. Makindi, S. Trott. Composition of plastic waste discarded by households and its management approaches. *Global Journal of Environmental Science and Management*. 2019. 83-94
5. Alicia Herrera; Paloma Garrido-Amador; Ico Martínez; María Dolores Samper; Juan López-Martínez; May Gómez; Theodore T. Packard. (2018) Novel methodology to isolate microplastics from vegetal-rich samples. *Marine Pollution Bulletin* (129)61 - 69.
6. Taufiq, M. J.; Mustafa, Z.; Mansor, M. R. Utilisation of recycled thermoplastics sourced from rejected-unused disposable diapers as polymer blends. 2017 *JOURNAL OF MECHANICAL ENGINEERING AND SCIENCES* Volumen: 11 Número: 4 Páginas: 3137-3143
7. José A. Poletto , Celso L. Da silva. Influencia de la separación de residuos sólidos urbanos para reciclaje en el proceso de incineración con generación de energía. *Universidad Estadual Paulista, Departamento de Ingeniería Mecánica*, Vol. 20(2), 105-112 (2009)
8. Marina Patricia Arrieta; María Dolores Samper Madrigal; Miguel Fernando Aldas Carrasco ; Juan López Martínez. On the Use of PLA-PHB Blends for Sustainable Food Packaging Applications. *Materials*. 10, pp. 1- 26. 2017.
9. Wagner, F.; Peeters, J.; De Keyzer, J.; et ál.. Evaluation of the quality of postconsumer plastics obtained from disassembly-based recycling strategies. 2018. *Polymer Engineering And Science* Volumen: 58 Número: 4. 485-492
10. Wang, Chongqing; Wang, Hui; Liu, Younian; et ál.. Optimization of surface treatment for flotation separation of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate waste plastics using response surface methodology. 2016. *Journal Of Cleaner Production* Volumen: 139 . 866-872
11. M.D. Samper; D. Garcia-Sanoguera; F. Parres; J. Lopez. (2010) Recycling of Expanded Polystyrene from Packaging. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2 (26), 52 - 60
12. Vazquez, Yamila V.; Barbosa, Silvia E. Compatibilization Strategies for Recycling Applications of High Impact Polystyrene/Acrylonitrile Butadiene Blends. 2017 *JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT* Volumen: 25 Número: 3 Páginas: 903-912
13. Francisco José Parres García; Rafael Antonio Balart Gimeno; Juan López Martínez; David García Sanoguera. Changes in the mechanical and thermal properties of high impact

- polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. *Journal of Materials Science*. 43, pp. 3203 - 3209. 2008.
14. Rafael Balart; David García; Juan López; M. Dolores Salvador. (2005) Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *European Polymer Journal* (41)2150 - 2160
 15. M.D. Samper; D. Bertomeu; M.P. Arrieta; J. M. Ferri; J. López-Martínez Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. (2018) *Materials* (11)1 - 18.
 16. Pedro E. Sanchez Jimenez; Luis Perez-Maqueda; Jose E. Crespo-Amoros; Juan Lopez; Antonio Perejon; Jose M. Criado. (2010) Quantitative Characterization of Multicomponent Polymers by Sample-Controlled Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 21 (82), 8875 - 8880.
 17. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition 2nd Edition Charles M. Hansen [http://polymerdatabase.com/polymer %20 physics/delta% 20Table.html](http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/delta%20Table.html)
 18. Arrieta, Marina Patricia; Ferrándiz Bou, Santiago; M.D. Samper; López Martínez, Juan. (2013) Prediction of properties value in thermoplastic mixtures applying box equivalent model incompatibility in recycled polymer blends. *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* , 7 (15), 662 - 666.
 19. M.P. Arrieta; M.D. Samper; M. Jiménez-López; M. Aldas; J. López. (2017) Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Industrial Crops and Products*, 99, 196 - 204
 20. J. López; R. Balart; A. Jimenez. (2004) Influence of Crystallinity in the Curing Mechanism of PVC Plastics. *Journal of Applied Polymer Science* (91)538 - 544.
 21. A. Jimenez; V. Berenguer; J. Lopez; J. Vilaplana. (1996) New Mathematical model on the thermal Degradation of Industrials Plastisol. *Journal of Applied Polymer Science* (6)2041 - 2048.
 22. Laukaitis A., Zurauskas R., Keriene J. (2005), The effect of foam polystyrene granules on cement composite properties, *Cement & Concrete composite*, 27: 41-47.
 23. Amianti M., Botaro V.R. (2008), Recycling of EPS: A new methodology for production of concrete impregnated with polystyrene (CIP), *Cement & Concrete composite*, 30: 23-28.
 24. Shin C. (2005), A New Recycling Method for Expanded Polystyrene, *Packaging technology and science*, 18: 331-335.
 25. Shin C. (2006), Filtration application from recycled expanded polystyrene, *Colloid and interface Science*, 302: 267-271.
 26. Teo M.Y., Yeong H. Y., Lye S. W. (1997), Microwave moulding of expandable polystyrene foam with recycled material, *Materials Processing technology*, 63: 514-518.
 27. Guoxi X., Rui L., Qinhu T., Jinghua L. (1999), Mechanism Studies on the Catalytic Degradation of Waste Polystyrene into Styrene in the Presence of Metal Powders, *Journal of applies polymer Science*, 73: 1139-1143.
 28. Karaduman A., Simsek E. H., Çiçek B., Bilgesü A. Y. (2002), Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 62: 273-280.

29. Kannan P., Biernacki J. J., Visco D. P. (2007), A review of physical and kinetic models of thermal degradation of expanded polystyrene foam and their application to the lost foam casting process, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78: 162-171.
30. Parres F., Balart R., Crespo J. E., Lopez J. (2007), Effects of the Injection-Molding Temperatures and Pyrolysis Cycles on the Butadiene Phase of High-Impact Polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci*, 106: 1903-1908.
31. Xu G., Qiao J., Kuswanti C., Koelling K., Stuart J. A. (2002), Characterization of Virgin and Postconsumer Blended High-Impact Polystyrene Resins for Injection Molding *J. Appl. Polym. Sci*, 84: 1-8.
32. Parres F., Sanchez L., Balart R., López J. (2007), Determination of the photo-degradation level of high impact polystyrene (HIPS) using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 78: 250-256
33. De Silva Meireles C., Filho G. R., de Assunção R. M. N., Zeni M., Mello K. (2007) Blend Compatibility of Waste Materials-Cellulose Acetate (from Sugaracane Bagasse) with Polystyrene (from Plastic Cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM Study, *J. Appl. Polym. Sci*, 104: 909-914.
34. *Revista Plasticos Modernos* (2008), 95, 620.

4 TRATAMIENTO DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD Y SEPIOLITA

4.1 Introducción

El consumo de materiales poliméricos en nuestra sociedad continúa incrementándose año tras año, sin embargo, este crecimiento de la producción de plásticos también se ve reflejado en la cantidad de residuos que acabamos generando sobre todo en las industrias que usan este material para envasar sus productos. [1-3]

La cantidad de residuos plásticos generados ha acabado siendo un problema de orden mundial, este tipo de contaminación no conoce fronteras[4-5] , por lo que el enfoque para solucionarlo debe ser global, una de las maneras en las que la sociedad está afrontando este problema de residuos es el tratamiento y reutilización de estos materiales , estamos ante el cambio de una economía lineal a una economía circular y para darles un segundo uso es fundamental establecer un mercado eficaz de los productos reciclados, estableciendo calidades asimilables a los materiales vírgenes que no vayan en detrimento de los productos que incorporan en su fabricación un porcentaje de material reciclado. [6]

Uno de los mayores inconvenientes para aceptar estos materiales reciclados en los procesos productivos, es su olor, más exactamente su indeseado olor que en algunos casos provoca el rechazo de materiales con unas características mecánicas comparables con las del material virgen, pero que debido a la presencia de este mal olor característico imposibilita su empleo en las líneas de producción[7-8-9].Las investigaciones sobre este tema conducen a que este mal olor no es provocado por una única sustancia, sino que es el conjunto de una compleja mezcla de sustancias la que lo provoca. [10]

En la literatura podemos encontrar artículos que tratan sobre distintos sistemas de lavado que consisten en agua y un detergente para tratar de eliminar el mal olor, sin embargo, como el número de compuestos es tan alto, es muy difícil tratar todos los polímeros con el mismo sistema, ya que el tipo de plástico condiciona el sistema de lavado y el detergente a utilizar [11].

El polietileno de alta densidad, HDPE, es uno de los polímeros más utilizados en la industria de los envases [12-13] y por tanto de gran interés para la industria de la recuperación y reutilización.

La sepiolita es un mineral de la familia de los filosilicatos, rico en magnesio y que destaca por su gran capacidad de absorción, incluso de material volátil por lo que también es utilizado como material desodorante. [14-15]

La determinación del olor es una variable ciertamente difícil de cuantificar dada la gran cantidad de sustancias que intervienen en el proceso.

4.2 Experimental

4.2.1 Materiales y métodos del material inicial

El polietileno de alta densidad procedente de residuos sólidos urbanos (HDPEw) ha sido aportado por ECOEMBES, este material estaba lavado y troceado, pero no se había homogeneizado mediante extrusión (Figura 1).



Figura 4.1 Muestra HDPEws suministrada por ACTECO

Para la caracterización del material de partida HDPEw se procedió a su extrusión en un extrusora de doble husillo L/D 24 de Dupra S.L. (Alicante, España) con un perfil de temperatura de 185-190-190-195 °C, para posteriormente inyectarlo con forma de probetas normalizadas en una inyectora Sprinter 11t de Erinca S.L. (Barcelona, España), usando un perfil de temperaturas de 185-190-195 °C.

Diferentes partículas de la muestra inicial de HDPEw, junto con el material después del proceso de extrusión-inyección fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier usando un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum BX (Perkin-Elmer España S.L., Madrid, España). Los diferentes ensayos se realizaron mediante 20 barridos entre 600 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 16 cm^{-1} utilizando un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), indicado para muestras con pobre transparencia.



Figura 4.2 Material HDEPw recuperado extrusión HDPEwr

El material recuperado, extruido (**Figura 4.2**) e inyectado (HDPEwr) (**Figura 4.3**), fue caracterizado mediante calorimetría diferencial de barrido con un equipo Mettler Toledo 821 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza) usando muestras de entre 5 - 10 mg. El primer ensayo se realizó en atmósfera de oxígeno, primero se realizó con una velocidad de calentamiento a 10 °C/min desde 30 a 190 °C, seguida de una isoterma a 190 °C durante 30 min utilizando atmósfera de aire, esta prueba permitió obtener el inicio de degradación mediante la determinación del tiempo de inducción a la oxidación (TIO). El segundo ensayo se realizó en atmósfera de nitrógeno, utilizando una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Primero se realizó un calentamiento desde 30 a 170 °C, seguido de un enfriamiento a 80 °C y seguida de un calentamiento hasta 270 °C, este ensayo DSC permitió eliminar el historial térmico de la muestra y obtener información sobre la fusión del material.

Por otro lado, con parte del material extruido también se procedió a analizar en índice de fluidez (MFI) con un plastómetro de AtsFarr S.p.A. (Vignate, Italia) a diferentes condiciones: a 190 °C y un peso de 10 kg, a 210 °C y un peso de 10 kg, a 220 °C y un peso de 10 kg, a 230 °C y un peso de 10 kg, a 240 kg y un peso de 10 kg.

Además, las muestras inyectadas fueron caracterizadas mediante ensayo de tracción en una máquina universal de ensayos Ibertest ELIB 30 (SAE Ibertest, Madrid, España) a temperatura ambiente, siguiendo la norma UNE-EN ISO 527. Los ensayos se realizaron con una célula de carga de 5 kN y una velocidad de 10 mm/min. También se evaluó la absorción de energía al impacto Charpy, se realizó en un péndulo Charpy de Metrotex S.A. (San Sebastián, España) siguiendo la norma UNE-EN ISO 179 con las muestras con entalla normalizada y utilizando el péndulo de 1J.



Figura 4.3. Material recuperado mediante extrusión y posterior inyectado.

4.2.2 Ensayo de Olor

La muestra HDPEw al provenir de vertedero presentar un olor muy intenso y desagradable, al realizar la extrusión e inyección el olor disminuye. Por ese motivo se ha realizado un análisis por cromatografía de gases-masas (GC-MS) para detectar los compuestos volátiles causantes de este mal olor de tres muestras, muestra vertedero (HDPEw), muestra extruida (HDPEwr solo homogeneizado mediante extrusión) y muestra inyectada (HDPEwr extruida e inyectada) sin limpiar y limpias con acetona durante 15 minutos con agitación magnética.

El equipo GC-MS utilizado fue un Espectrómetro de masas Agilent 5977A (Agilent Technologies Spain, Las Rozas de Madrid, España) con analizador cuadrupolar de baja resolución, con cromatógrafo de gases (Agilent 7890B) para columnas capilares (split/splitless, pulsed split y pulsed splitless) e interfase GC-MS. El flujo inicial fue de 1 ml/min, con una velocidad de agitación vial de 500 rpm, una temperatura de incubación de 80 °C y en modo de flujo constante. La temperatura de la interfase fue de 280 °C. El modo de inyección fue splitless 60 ml/min durante 1 minuto. El ciclo térmico fue de una temperatura inicial de 40 °C durante 5 minutos, seguido de una velocidad de 6 °C/min hasta alcanzar los 200 °C, posteriormente se aumentó la velocidad de calentamiento a 20 °C/min hasta los 300 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 4 minutos. Los resultados obtenidos se analizaron con el programa "Qualitative" de Agilent y con el programa deconvolución de "Unknowns Analysis".

4.3 Materiales y métodos de HDPEw con Sepiolita

Se han utilizado dos sepiolitas distintas con dos nombres comerciales distintos y suministrada por la empresa TOLSA S.A. (Madrid, España) : 1) la sepiolita PANSIL está compuesta por un 85% de sepiolita y un 15% de otras arcillas, presenta una densidad aparente de 60 g/l, unH de 8,7 y una absorción de DOP (Ftalato de Dioctilo) del 250%. Y 2) la Sepiolita Pangel B 20, que tiene una humedad del 11% y una densidad aparente de 250 g/l El contenido de sepiolita de los diferentes materiales, así como su codificación se pueden observar en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Codificación de las muestras HDPEw. sepiolita

Código	HDPEw (% en peso)	Sepiolita PANSIL (% en peso)	Sepiolita B20 (% en peso)
HDPEw	100	-	-
HDPEw-5P	95	5	-
HDPEw-10P	90	10	-
HDPEw-15P	85	15	-
HDPEw-5B20	95	-	5
HDPEw-10B20	90	-	10
HDPEw-15B20	85	-	15

La preparación de las muestras se realizó mediante una extrusora de doble husillo L/D 24 de Dupra S.L. (Alicante, España) con un perfil de temperatura de 180, 185 y 190 °C, el HDPEw fue mezclado con un 5, 10 y 15% de PANSIL y PANGEL B20 mediante agitación manual previa a la extrusión. Posteriormente, el material se inyectó para obtener muestras 1BA estandarizadas para los ensayos de tracción en una inyectora Sprinter 11t de Erinca S.L. (Barcelona, España), usando un perfil de temperaturas de 185-190-195 °C

La caracterización mecánica de las muestras se realizó mediante ensayos de tracción e impacto Charpy. Para la realización de los ensayos de tracción se ha utilizado una máquina universal de ensayos de la marca Ibertest modelo ELIB 30 (Madrid, España) con una célula de carga de 5 kN a una velocidad de 10 mm/min y se ensayaron 5 probetas de cada muestra, tal y como indica la norma UNE-EN ISO 527.

El ensayo de impacto Charpy se realizó con un Péndulo de Charpy de Metrotec S.A. (San Sebastián, España), usando un péndulo de 1J y a las probetas se les realizó una entalla con geometría tipo A siguiendo la norma UNE-EN ISO 179-1:2011.

La caracterización morfológica de las muestras tras el ensayo de impacto Charpy se realizó en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo Zeiss Ultra 55 (Oxford Instruments, Pleasanton, EEUU) operando con un voltaje de aceleración de 1kV. Antes de realizar en análisis las muestras fueron recubiertas con una capa de oro-paladio para mejorar la conductividad superficial en un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

La caracterización térmica de las muestras se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Los DSC se llevaron a cabo en un equipo Mettler-Toledo 821 en atmósfera de nitrógeno (30 ml/min). Las muestras, alrededor de 5 mg, se introdujeron en unos crisoles de aluminio de 40 µl de capacidad. Todos los test se realizaron primero con un calentamiento desde 30 a 180 °C, seguidos de un enfriamiento hasta 0 °C y por último un calentamiento hasta 300 °C para evaluar las transiciones térmicas después de eliminar la historia térmica de los diferentes materiales. La velocidad de enfriamiento/calentamiento fue de 10 °C/min para las tres etapas. La temperatura de fusión y la entalpía de fusión fue calculado en el segundo calentamiento. El grado de cristalización fue calculado con la ecuación:

$$X_c(\% \text{ cristalinidad}) = \frac{\Delta H_f}{w\Delta H_{f100}} \cdot 100 \quad (1)$$

Donde, ΔH_f es la entalpía de fusión de la muestra, ΔH_{f100} es el valor teórico de la entalpía de fusión de un HDPE 100% cristalino (293 J/g) y w es la fracción en peso de HDPE en la muestra. [16]

La estabilidad térmica de las muestras fue evaluada mediante TGA, los ensayos se realizaron en un equipo Linseis TGA PT1000 (Selb, Alemania) con un peso de muestra entre 15-20 mg en crisoles de alúmina de 70 µl de capacidad. Las muestras fueron calentadas desde 35 °C hasta 700 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y en atmósfera de nitrógeno (30 ml/min). La temperatura de inicio de degradación se ha tomado al 5% de degradación (T5%), además también se ha determinado la velocidad máxima de descomposición (TMAX) en el pico mínimo de la primera derivada de las curvas TGA (DTG).

4.4 Resultados

4.4.1 Resultados caracterización material inicial

4.4.1.1 Resultados Espectroscopía Infrarroja

Para la caracterización mediante FTIR se seleccionaron 2 grupos de muestras para su análisis, muestra A (**Figura 4.4**) y muestra B (**Figura 4. 11**), ambas muestras estaban compuestas por 6 fragmentos de plástico cada una de ellas. Para la selección de los diferentes fragmentos se realizó de forma arbitraria, pero intentando que cada fragmento fuese diferente, en forma y color, para obtener muestras lo más heterogéneas posibles.



Figura 4.4.. Muestra A del material HDPEw.

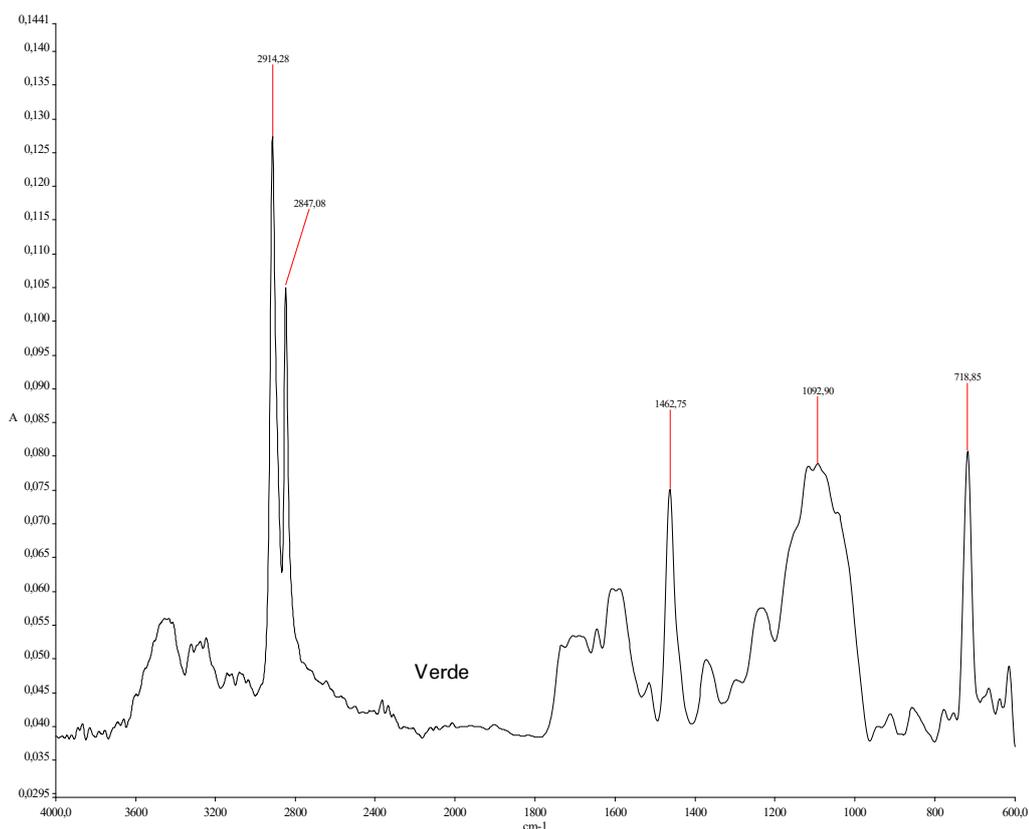


Figura 4.5. Espectro FTIR del fragmento verde de la muestra A.

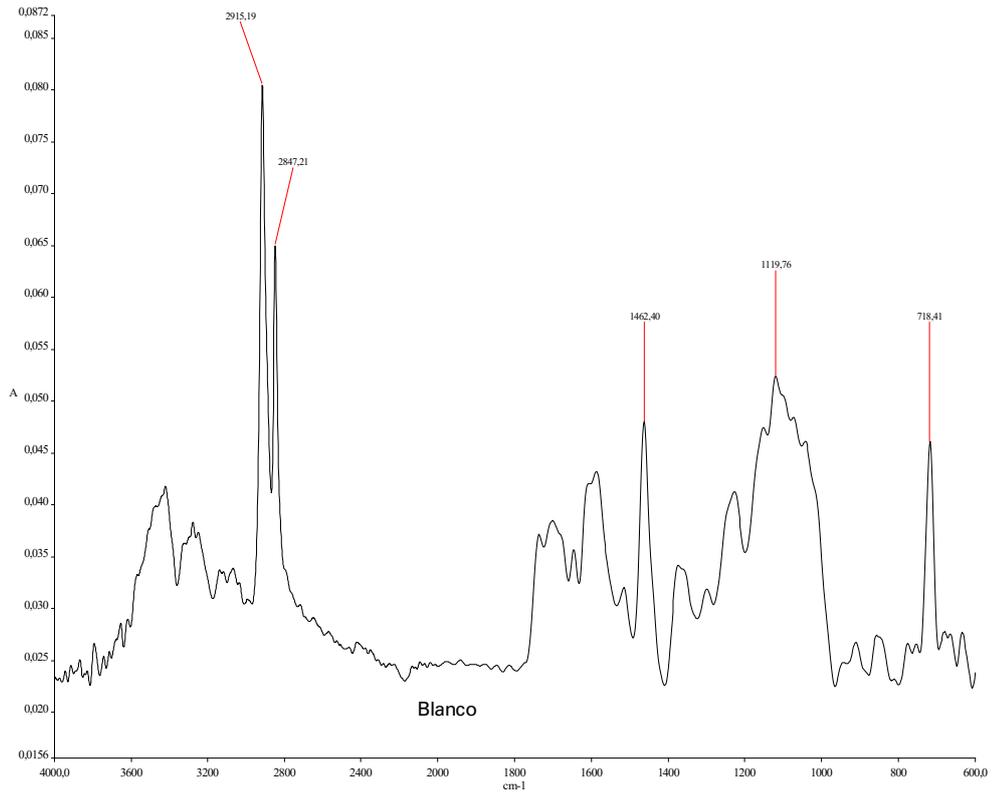


Figura 4.6.. Espectro FTIR del fragmento blanco triangular de la muestra A.

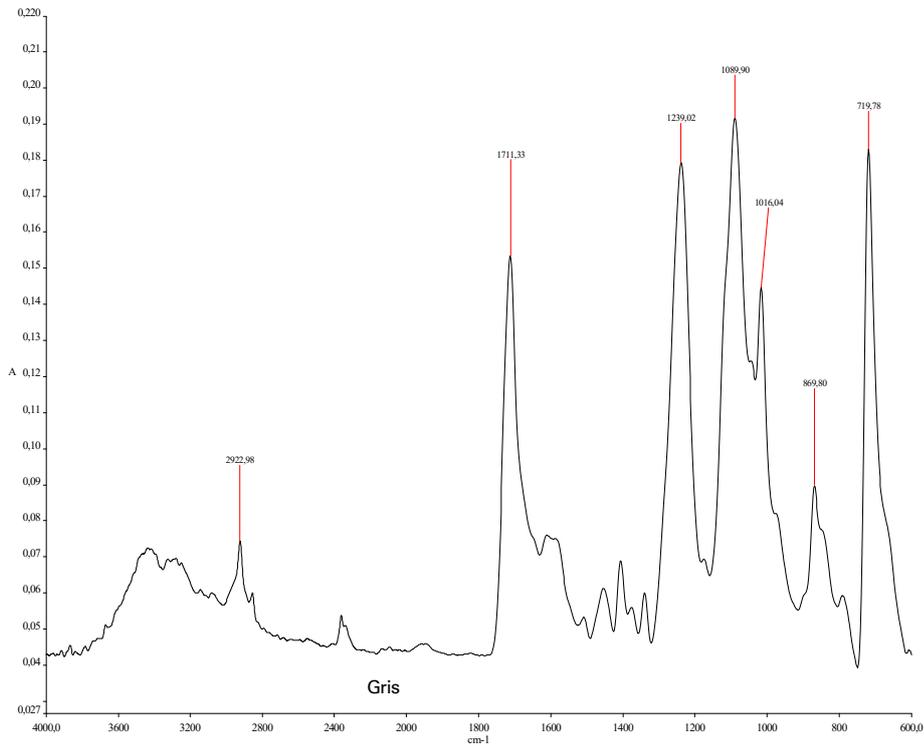


Figura 4.7. Espectro FTIR del fragmento gris de la muestra A.

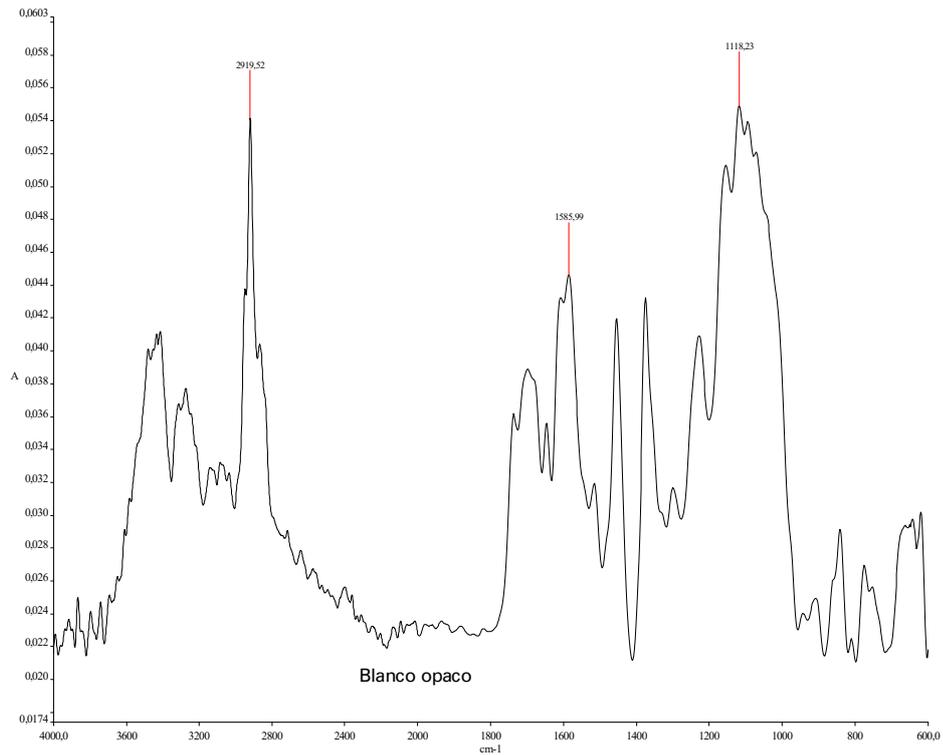


Figura 4.8. Espectro FTIR del fragmento blanco alargado de la muestra A.

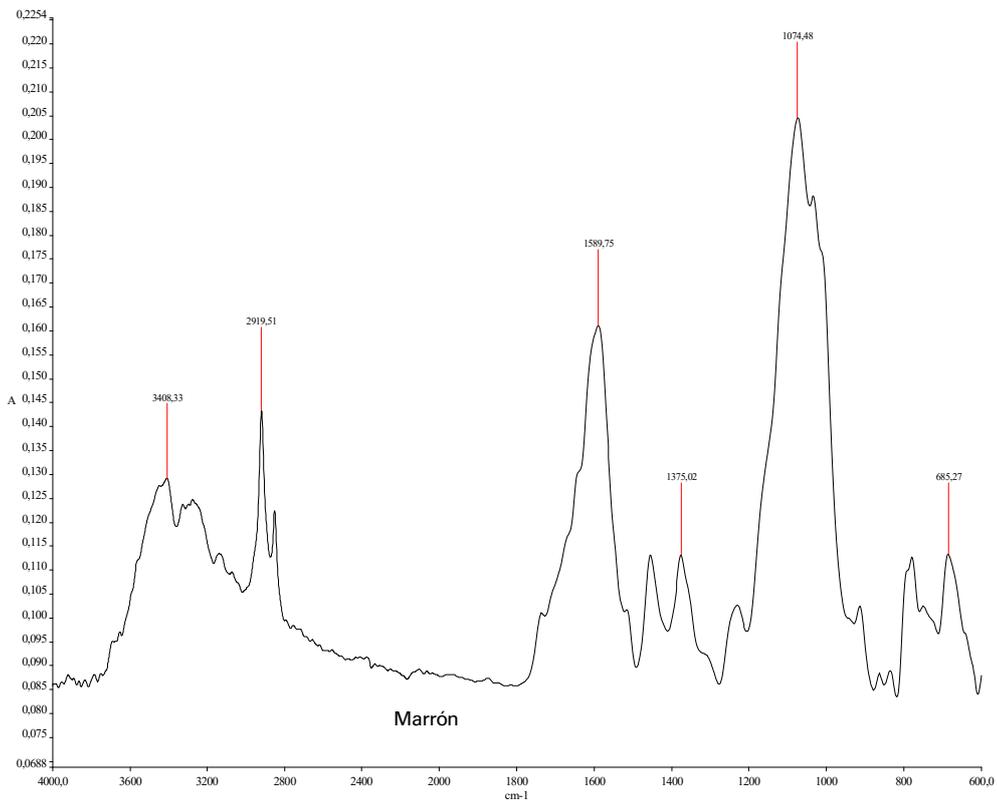


Figura 4.9. Espectro FTIR del fragmento marrón de la Muestra A.

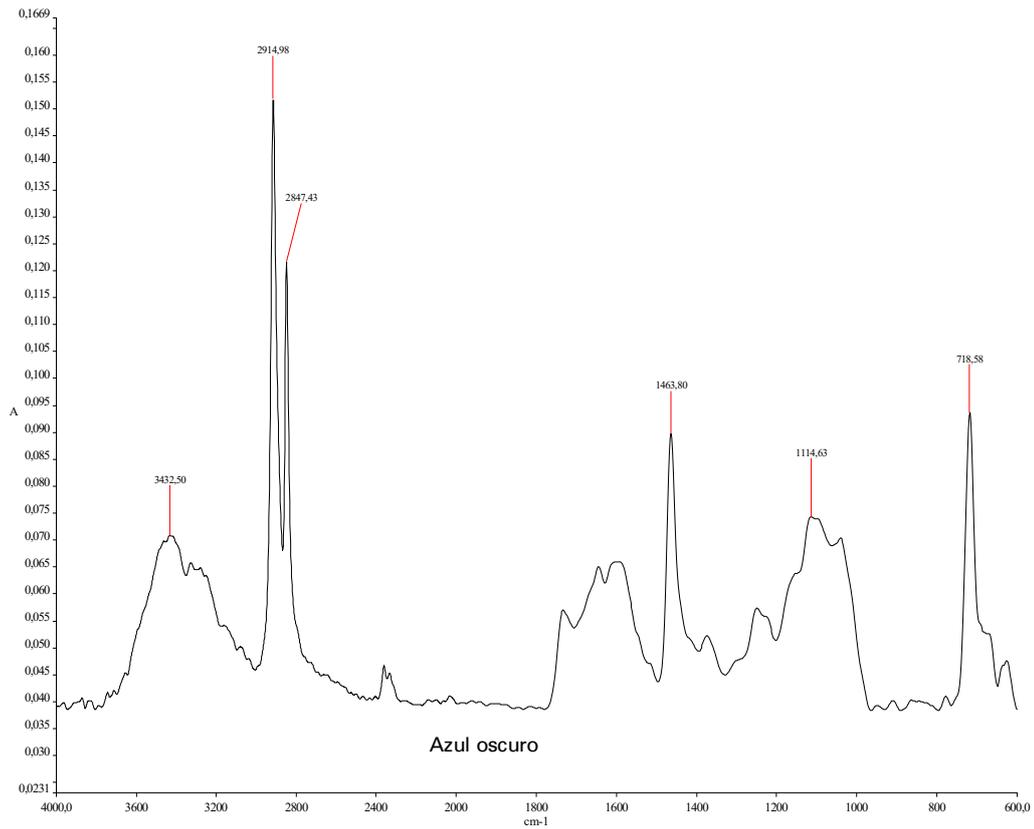


Figura 4.10. Espectro FTIR del fragmento azul de la Muestra A.



Figura 4.11. Muestra B del material HDPEw.

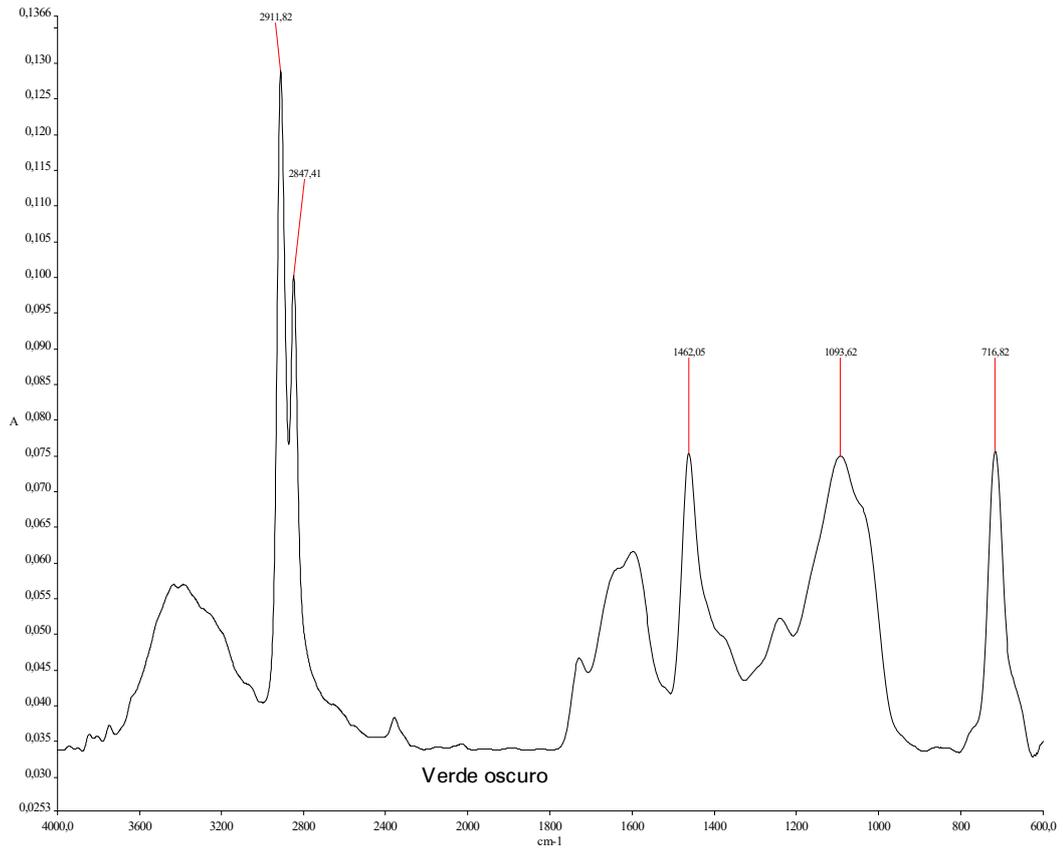


Figura 4.12.. Espectro FTIR del fragmento verde oscuro de la Muestra B.

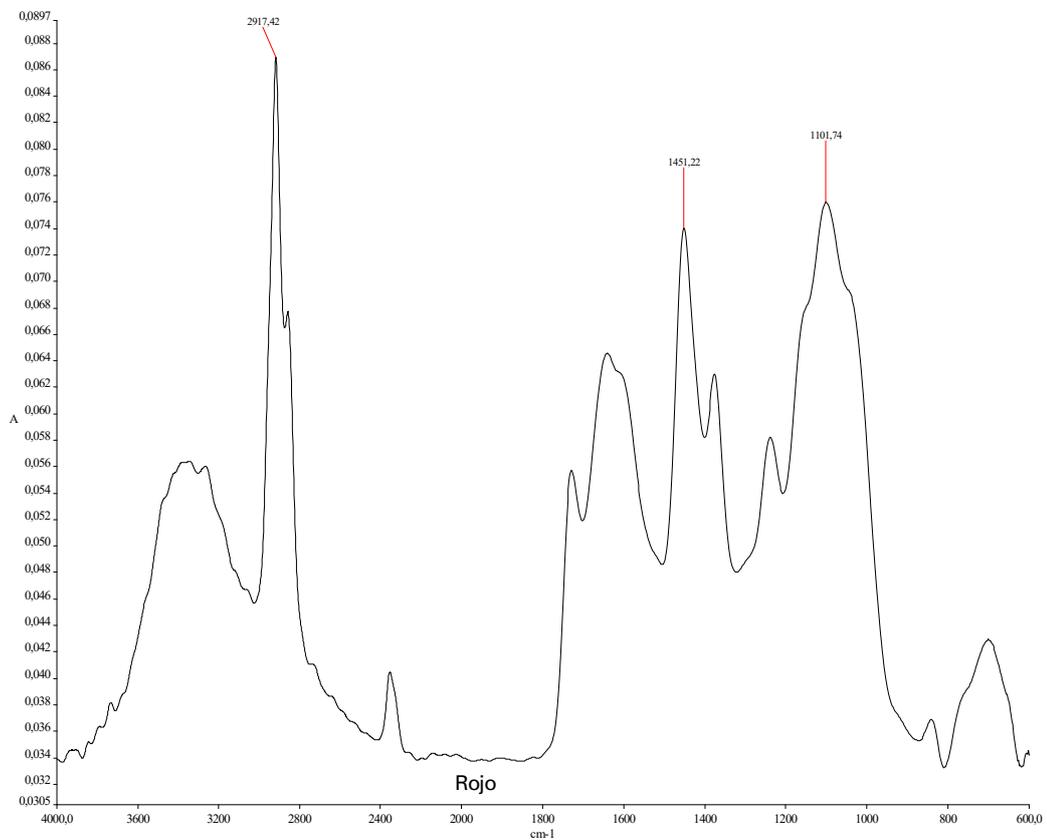


Figura 4.13. Espectro FTIR del fragmento rojo de la Muestra B.

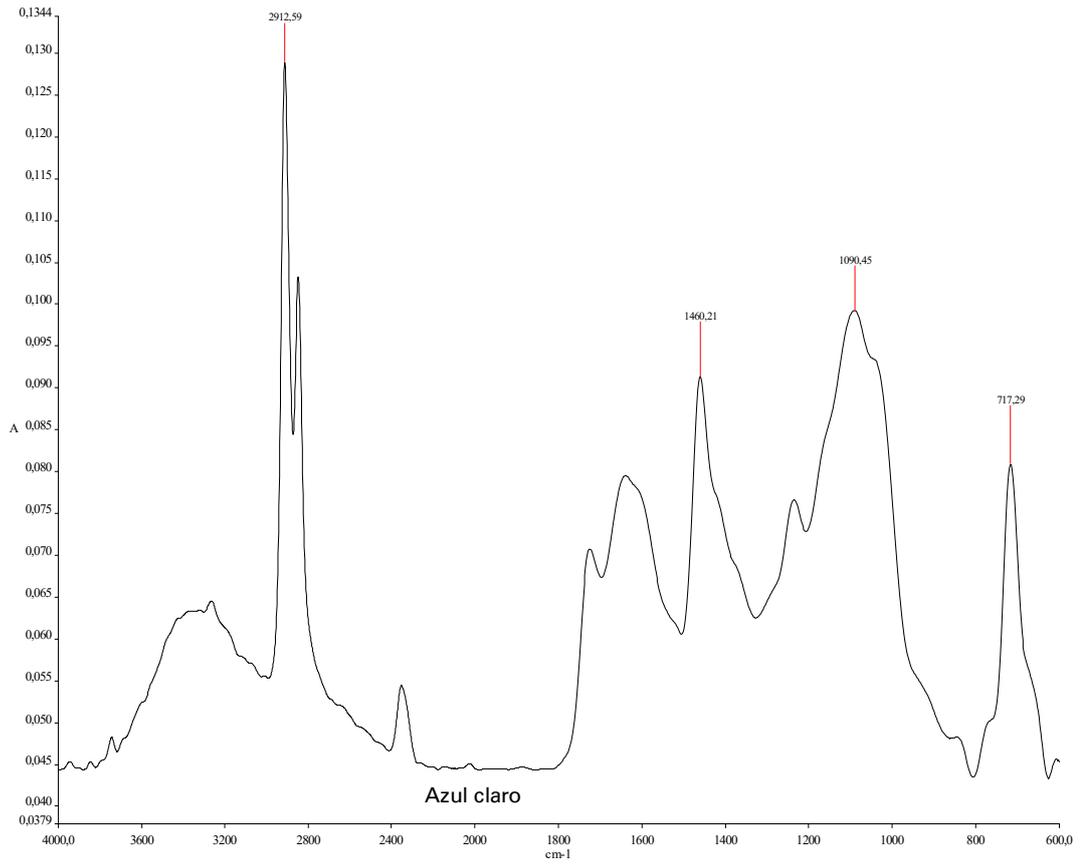


Figura 4.14.. Espectro FTIR del fragmento azul de la Muestra B.

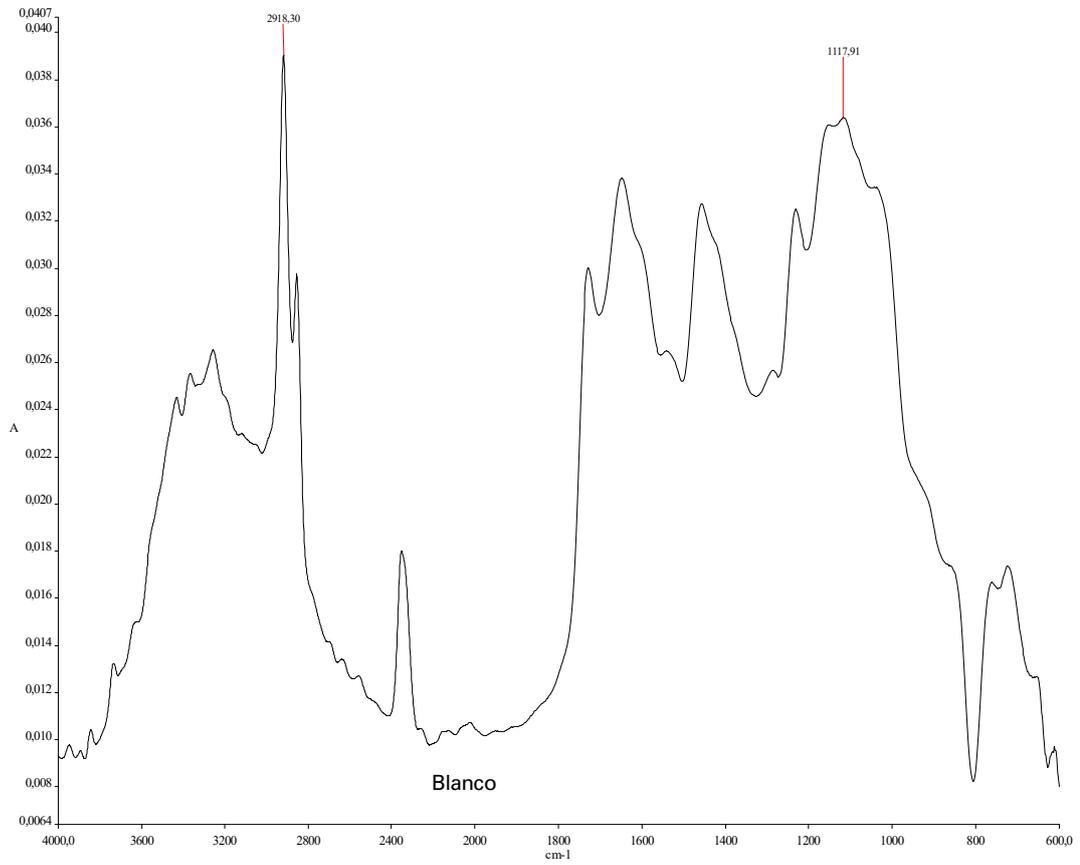


Figura 4.15.. Espectro FTIR del fragmento blanco de la Muestra B.

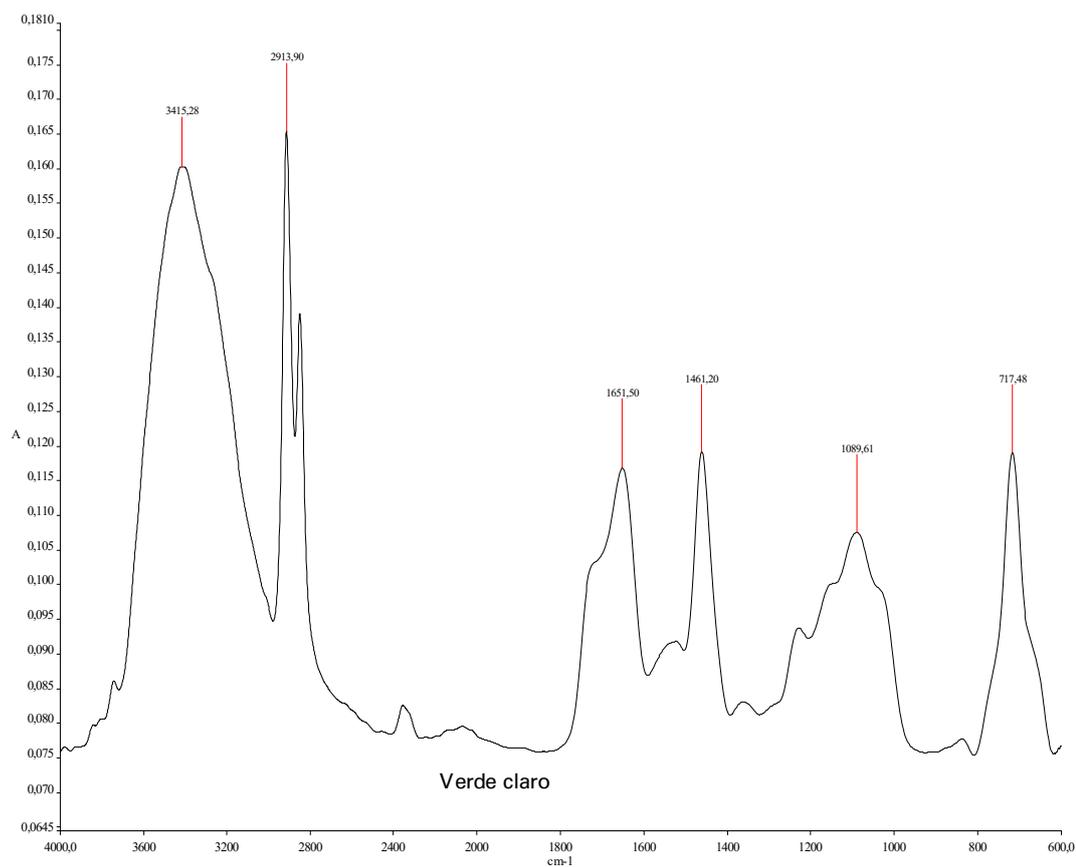


Figura 4.16.. Espectro FTIR del fragmento verde claro de la Muestra B.

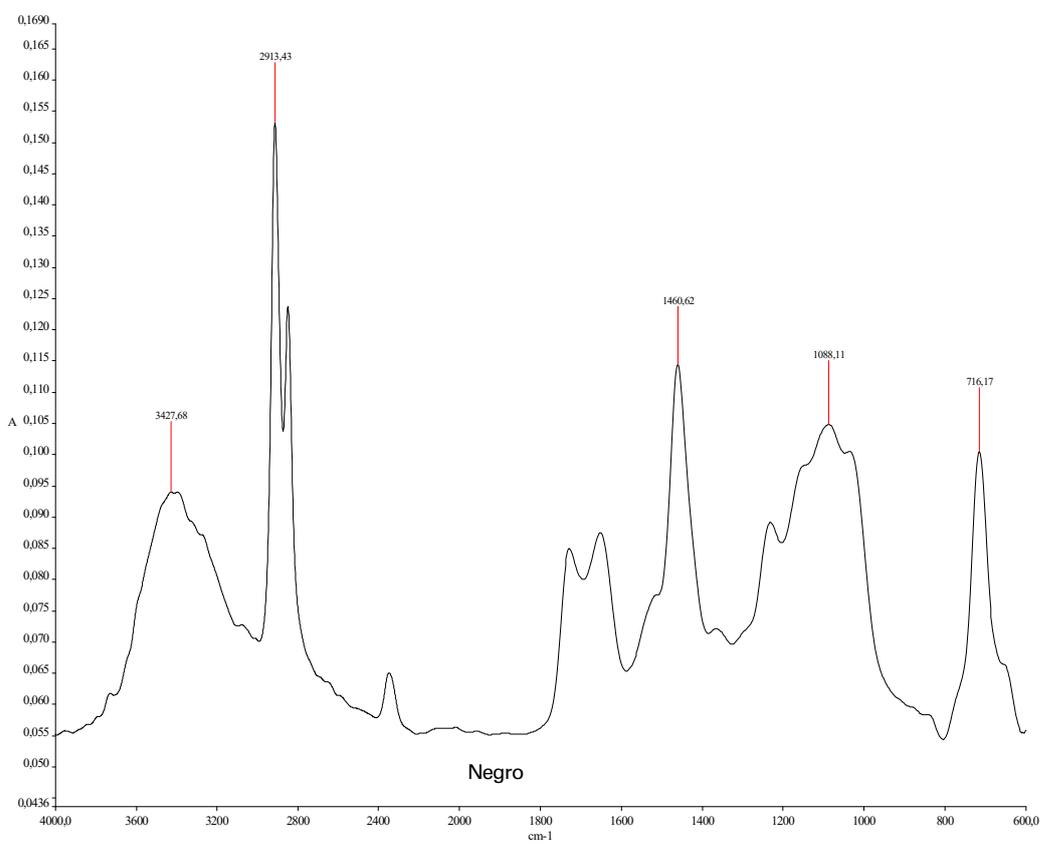


Figura 4.17.. Espectro FTIR del fragmento negro de la Muestra B.

Como se puede observar en los diferentes espectros obtenidos de los fragmentos A y B, se aprecia que mayoritariamente los fragmentos corresponden con material de polietileno. Sin embargo, aparecen otras bandas aproximadamente a 3500, 1600 y 1100 cm^{-1} que dificulta la identificación, estas bandas pueden ser debidas a suciedad o a procesos de degradación del polietileno. Por este motivo se decidió realizar de nuevo el ensayo FTIR después de la limpieza de los diferentes fragmentos.

Los fragmentos de ambas muestras, muestras A y B, se realizó introduciendo los fragmentos en cloroformo con agitación magnética durante 5 minutos, posteriormente se introdujeron en una solución con agua y jabón con agitación magnética durante 5 minutos más y, por último, se enjuagaron con agua destilada. Una vez limpios, se secaron en una estufa a 50 °C durante 10 horas.

En los espectros obtenidos después de la limpieza de los fragmentos, **Figura 4.18 - Figura 4.29**, se observan las bandas mejor definidas y ayuda a la identificación del material de los diferentes fragmentos.

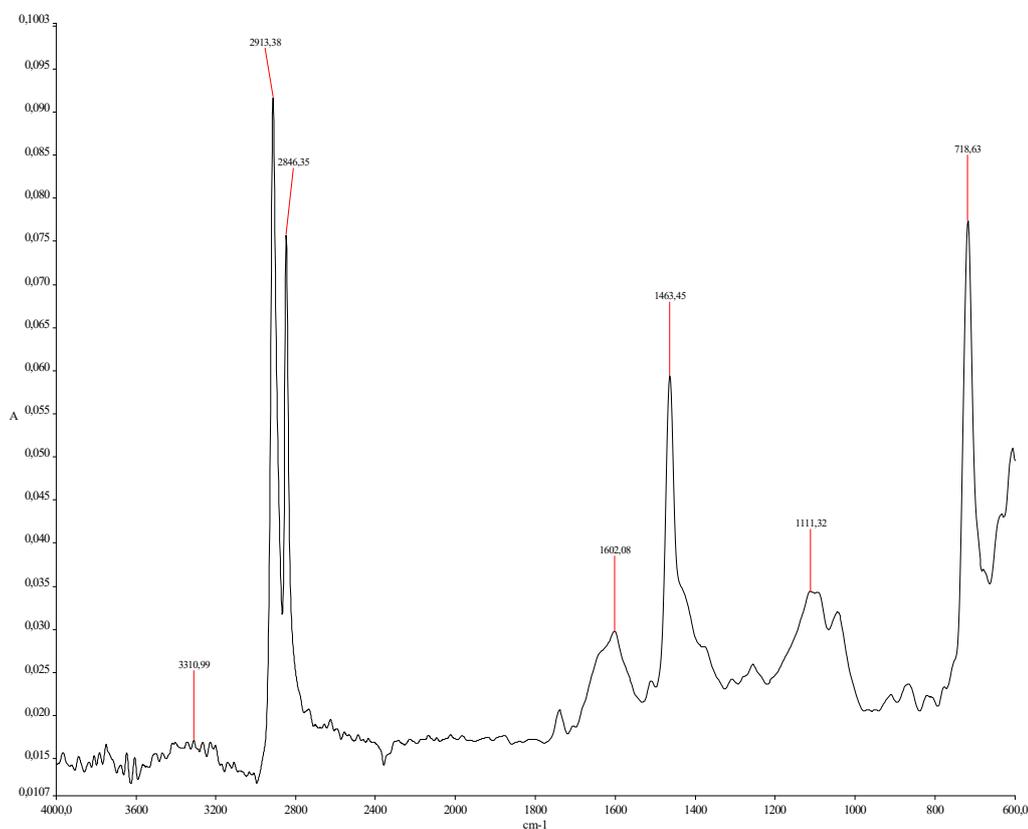


Figura 4.18.. Espectro FTIR del fragmento verde limpio de la Muestra A.

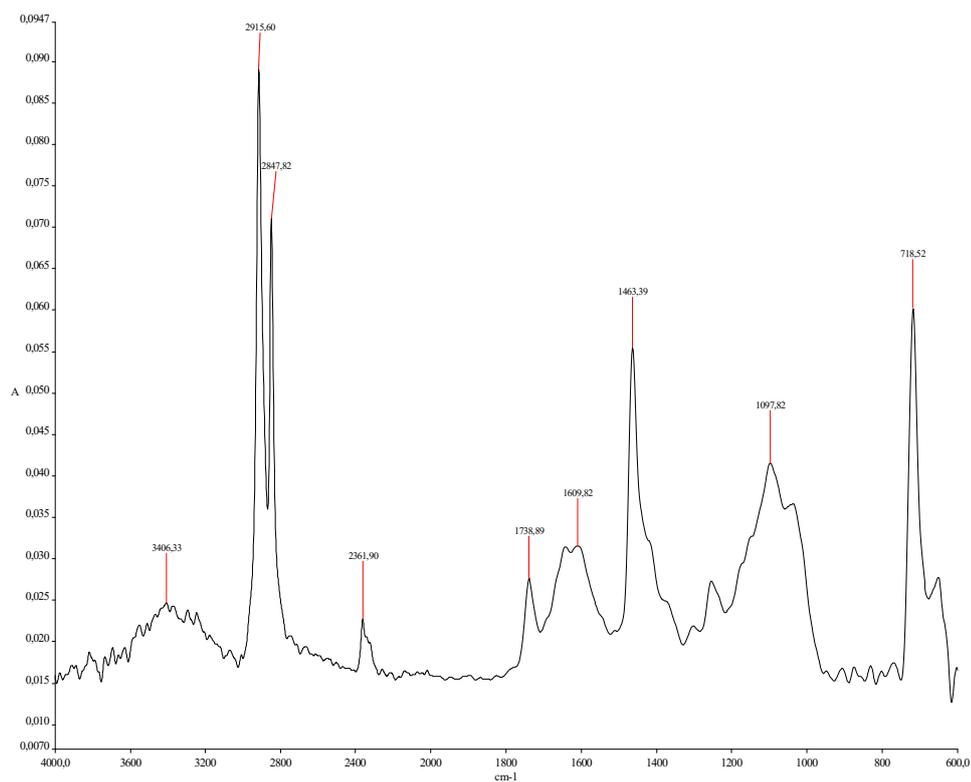


Figura 4.19.. Espectro FTIR del fragmento blanco-triangular limpio de la Muestra A.

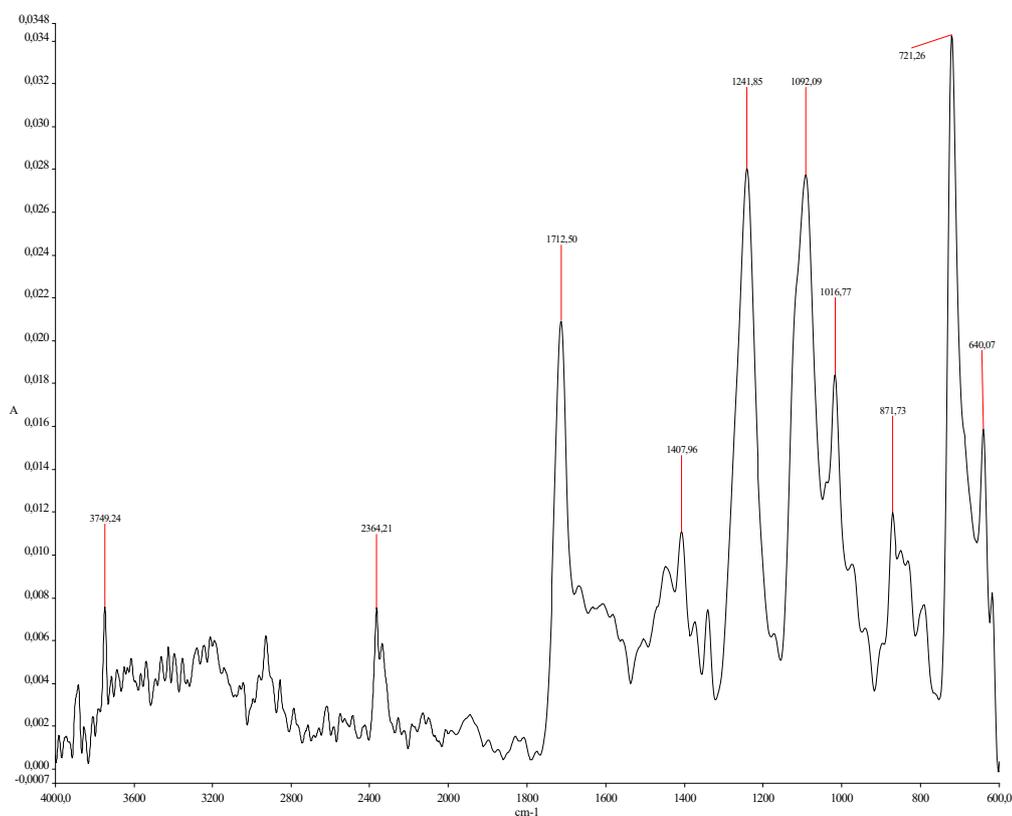


Figura 4.20.. Espectro FTIR del fragmento gris limpio de la Muestra A.

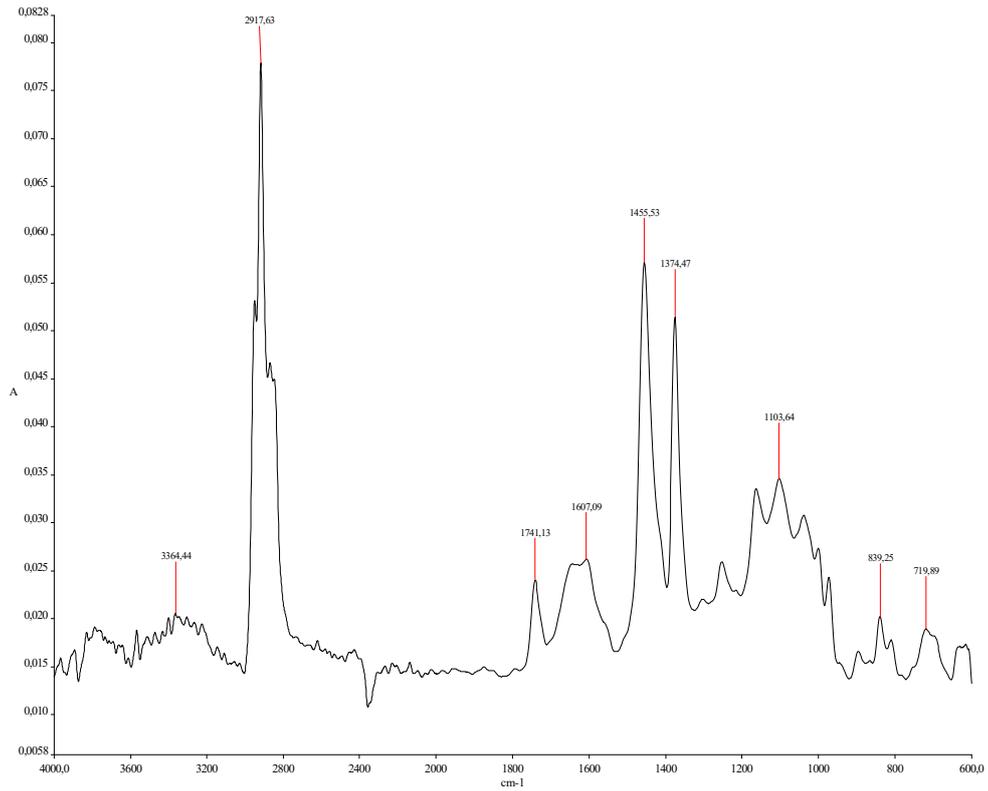


Figura 4.21.. Espectro FTIR del fragmento blanco alargado limpio de la Muestra A.

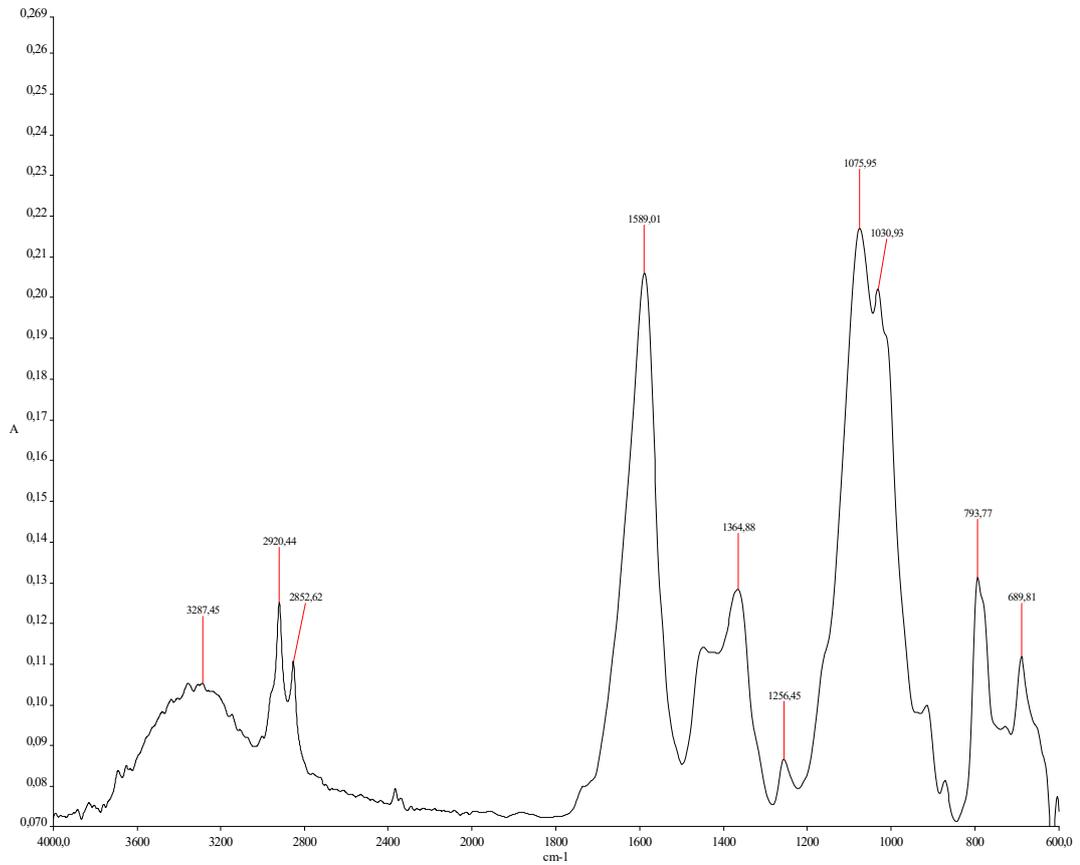


Figura 4.22.. Espectro FTIR del fragmento marrón limpio de la Muestra A.

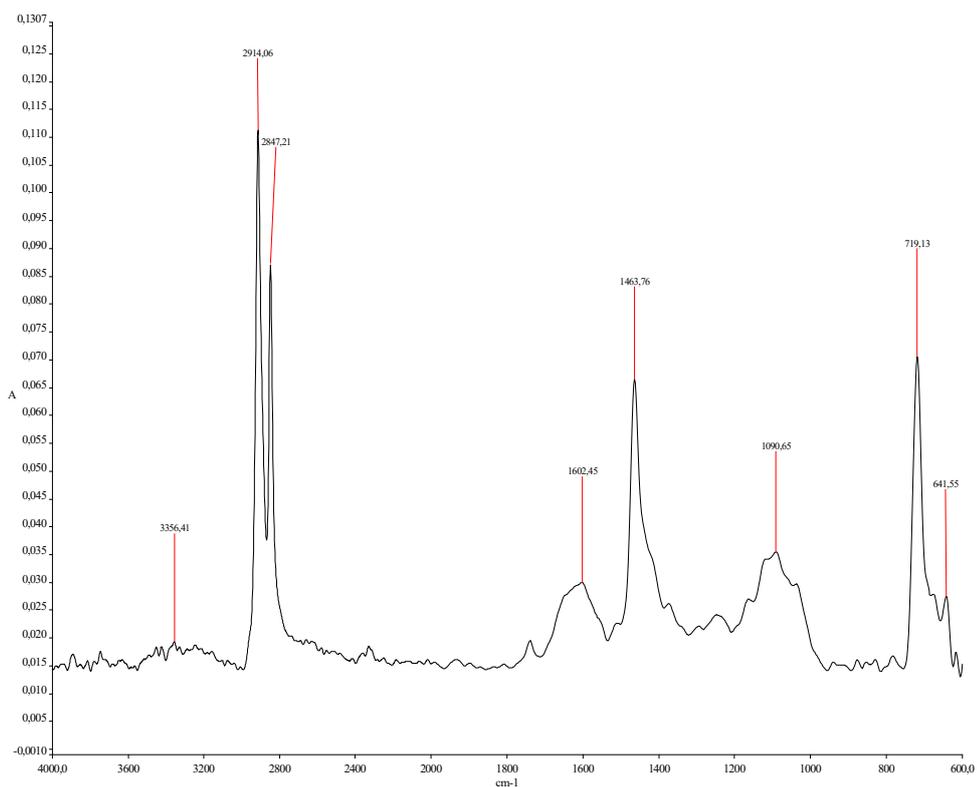


Figura 4.23. Espectro FTIR del fragmento azul limpio de la Muestra A.

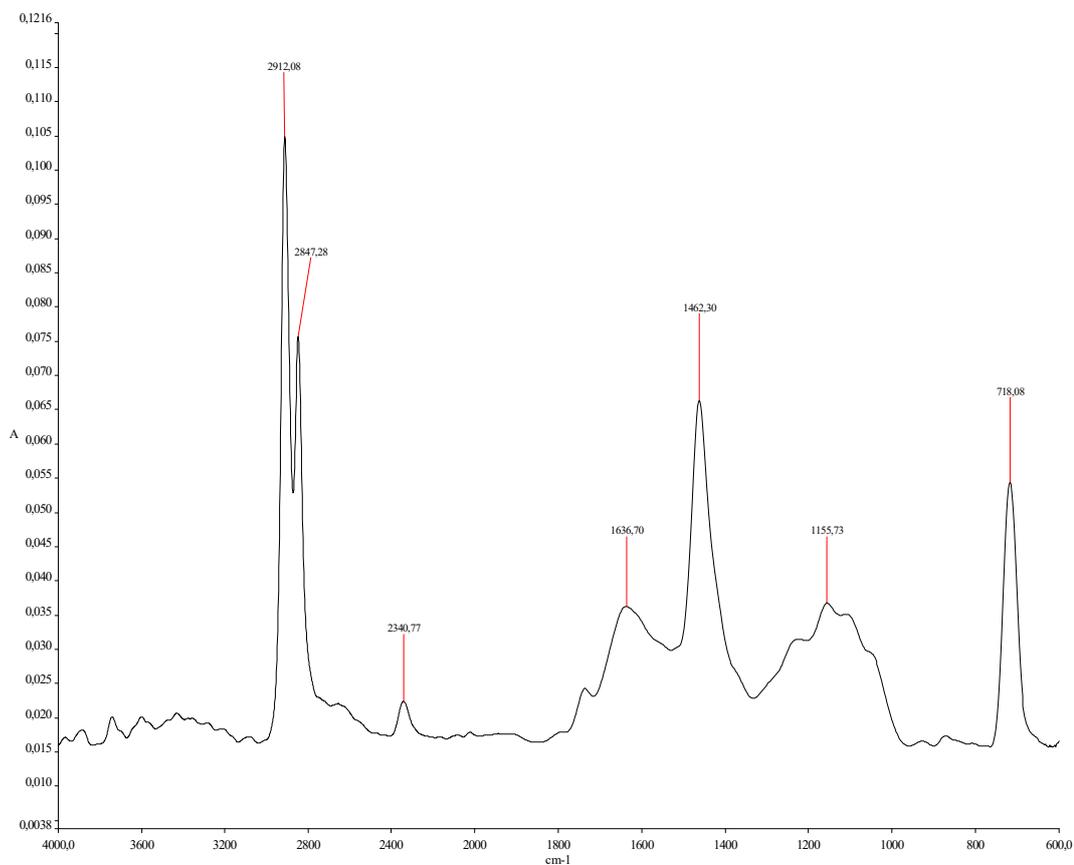


Figura 4.24. Espectro FTIR del fragmento verde oscuro limpio de la Muestra B.

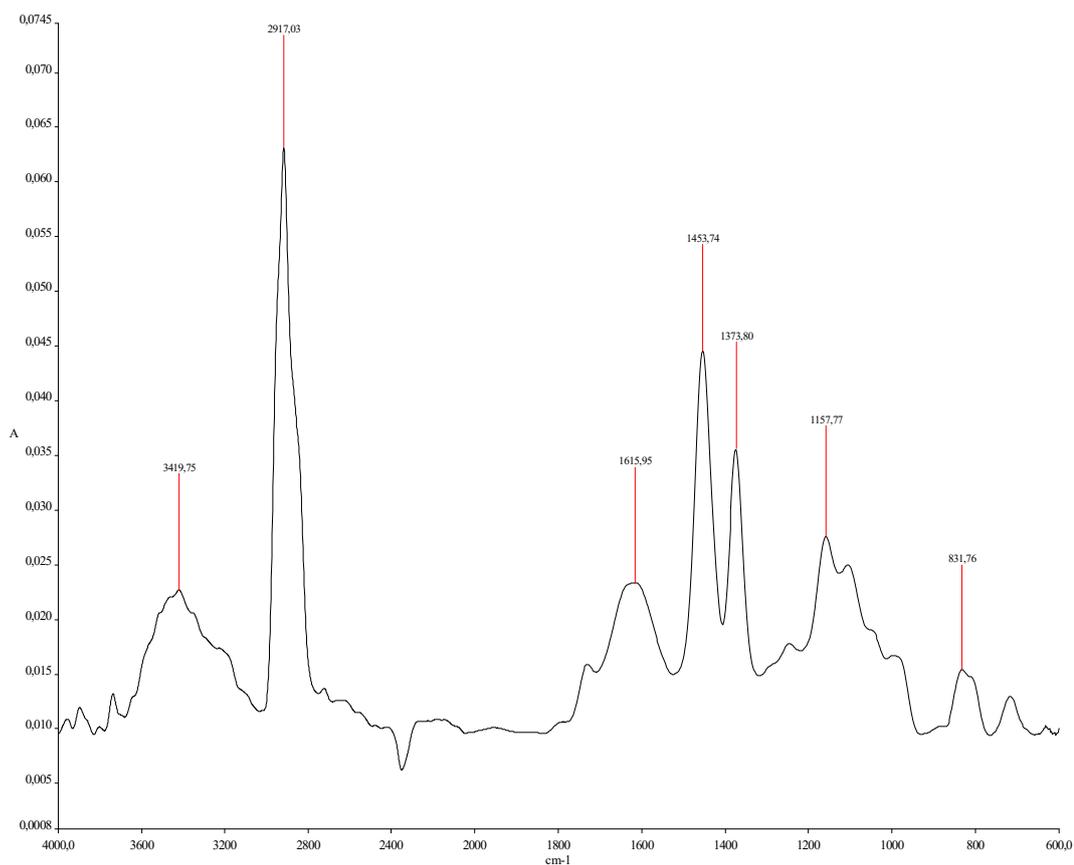


Figura 4.25. Espectro FTIR del fragmento rojo limpio de la Muestra B.

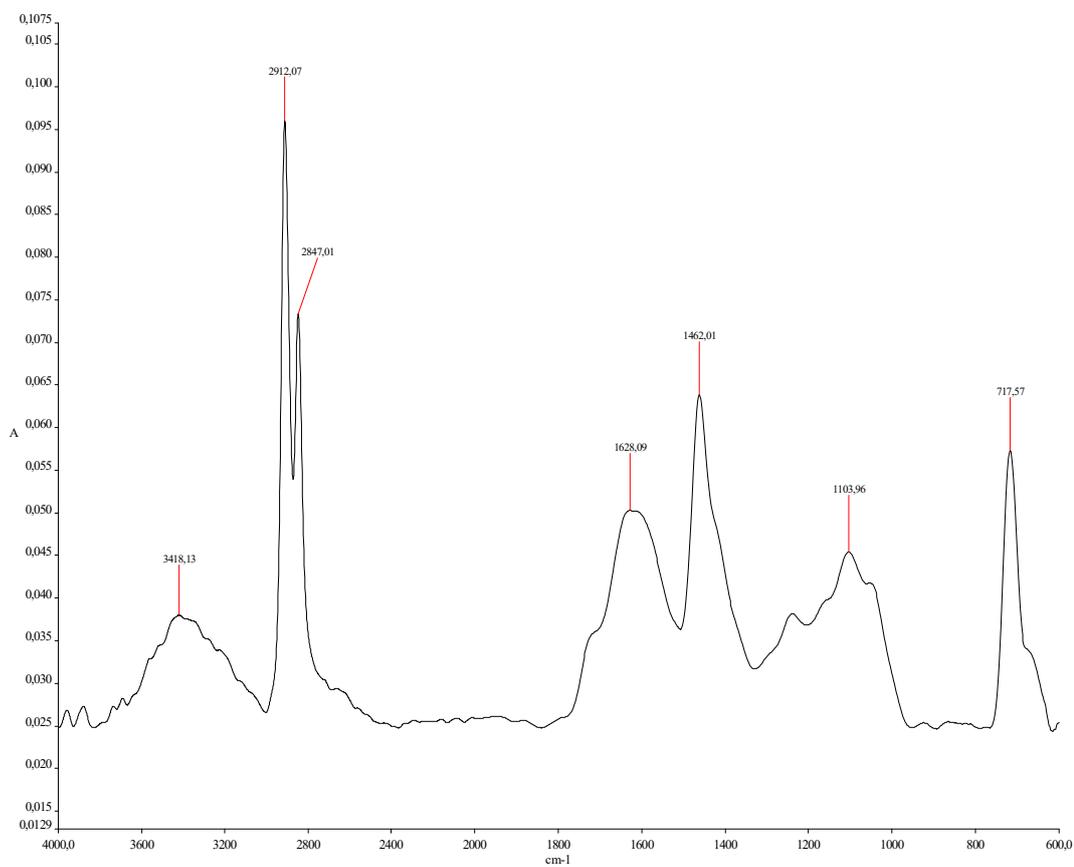


Figura 4.26. Espectro FTIR del fragmento azul limpio de la Muestra B.

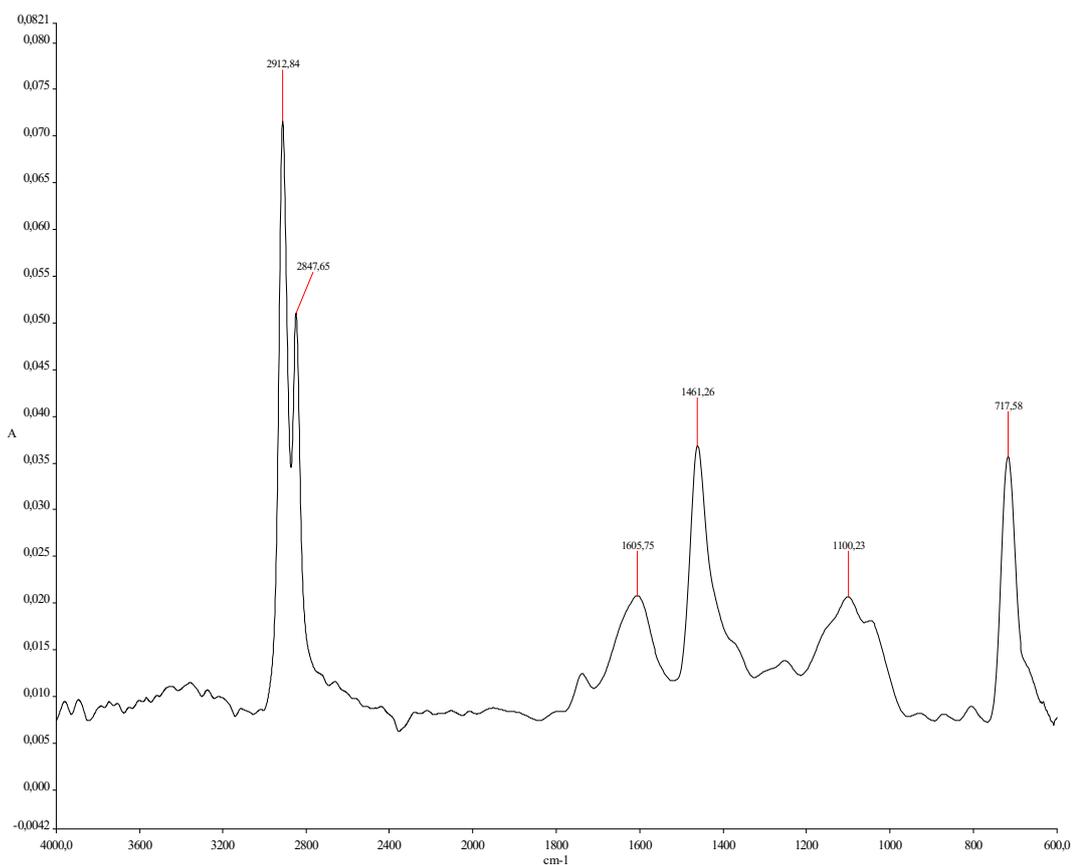


Figura 4.27. Espectro FTIR del fragmento blanco limpio de la Muestra B.

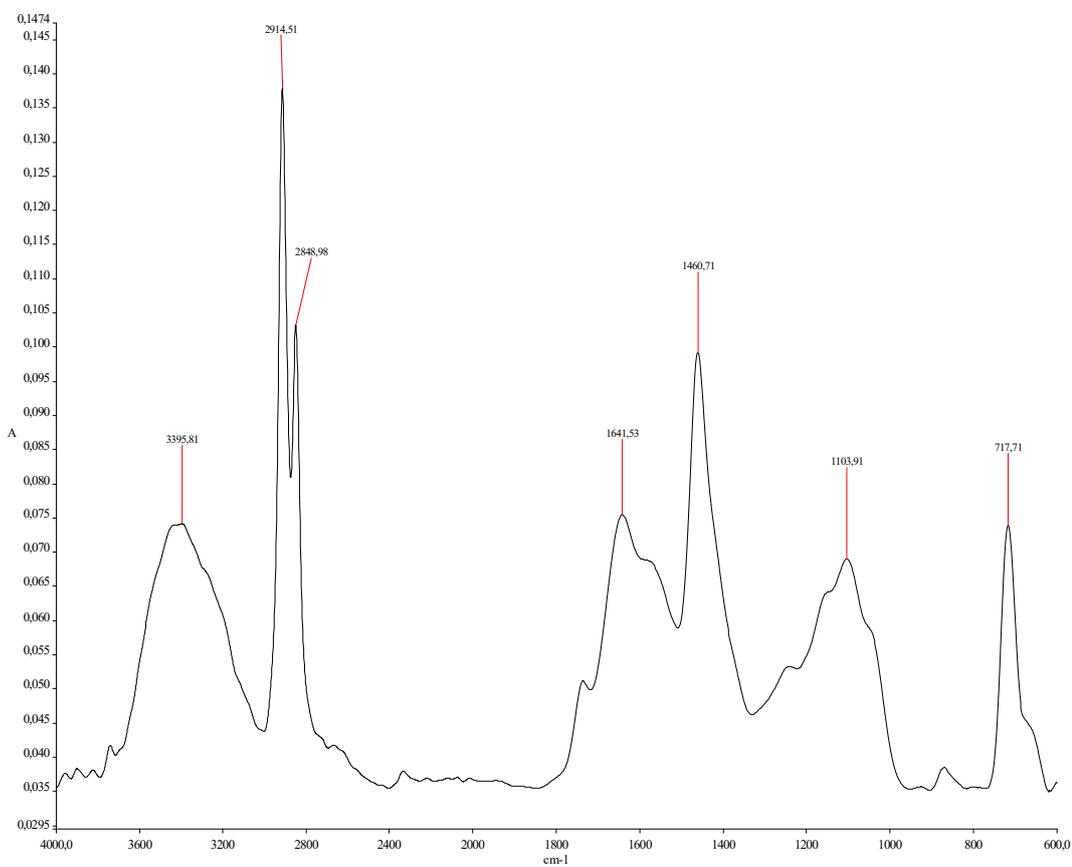


Figura 4.28. Espectro FTIR del fragmento verde claro limpio de la Muestra B.

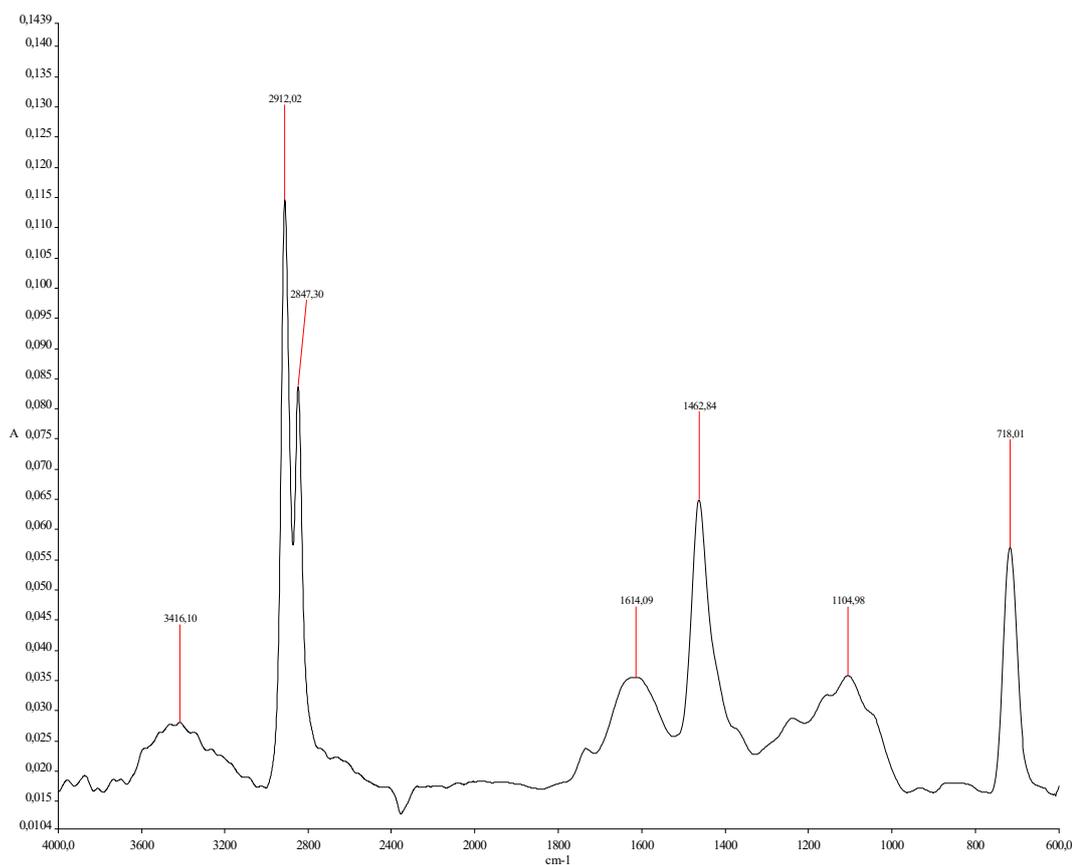


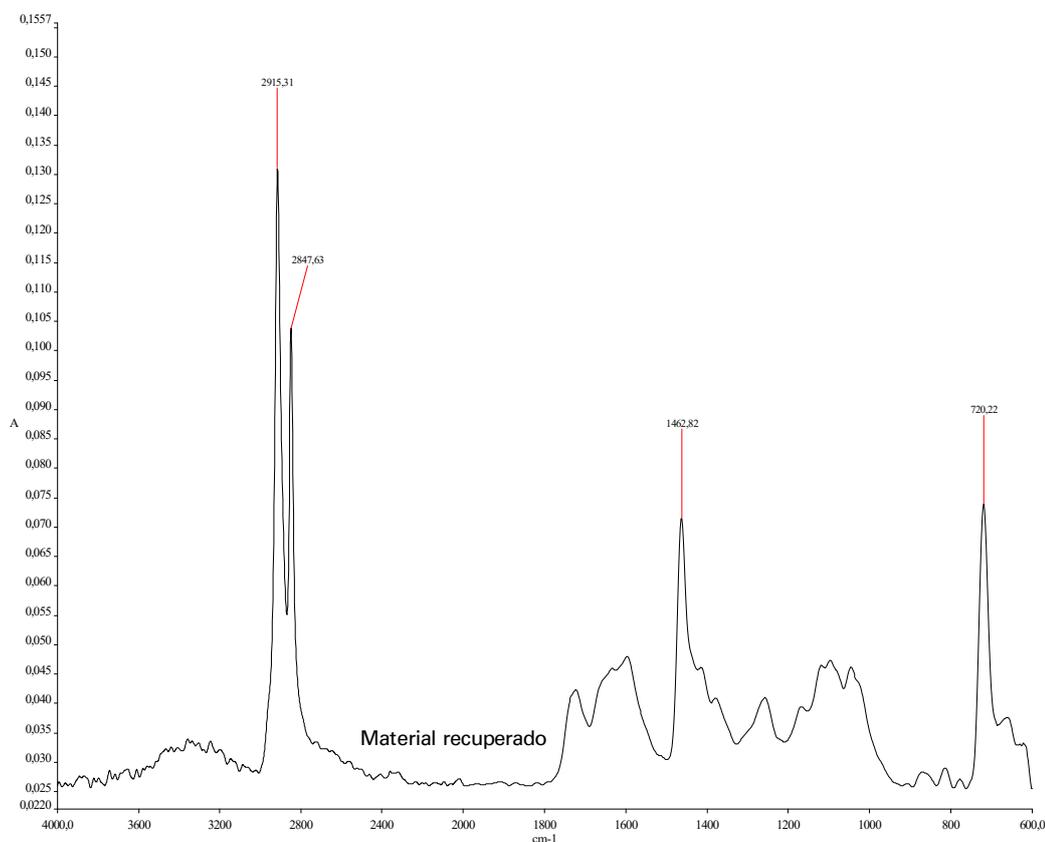
Figura 4.29. Espectro FTIR del fragmento negro limpio de la Muestra B.

Tras el análisis de los FTIR obtenidos se ha podido identificar el material de cada fragmento analizado y se puede observar el resultado en la **Tabla 4.2**, mayoritariamente los fragmentos analizados son de polietileno, concretamente 8 de 12 fragmentos, pero hay otros materiales como polipropileno (PP), 2 fragmentos, Polietilenterfetalato (PET), 1 fragmento, y espuma flexible de poliuretano, 1 fragmento. Estos resultados nos indican que el material HDPEw es principalmente mezcla de fragmentos de polietileno, pero con presencia de otros plásticos como PP o PET.

Tabla 4.2. Identificación del material mediante FTIR de los fragmentos de las muestras A y B analizadas.

Muestra	Fragmento	Material	Muestra	Fragmento	Material
A	Verde	Polietileno	B	Verde oscuro	Polietileno
	Blanco triangular	Polietileno		Rojo	Polipropileno
	Gris	Polietilenterfetalato		Azul	Polietileno
	Blanco alargado	Polipropileno		Blanco	Polietileno
	Marrón	Espuma flexible poliuretano		Verde claro	Polietileno
Azul	Polietileno	Negro		Polietileno	

Una vez analizada mediante FTIR la muestra de partida, HDPEw, también se analizó el material después de ser extruido e inyectado. El espectro infrarrojo se muestra en la **Figura 4.30**, se puede observar que se trata de un espectro típico de un polietileno, sin embargo, se observan bandas de baja intensidad a 1750, 1600, 1250, 1070 y 1020, que pueden ser debidas a la suciedad presente en la muestra de partida y la presencia de otros plásticos en la muestra, como se ha podido comprobar.


Figura 4.30. Espectro FTIR del material (HDPEwr) después de su homogeneización mediante extrusión e inyección.

4.4.2 Resultados Calorimetría Diferencial de Barrido

Mediante la técnica DSC se determinaron las transiciones térmicas más relevantes del material recuperado después de extruirlo e inyectarlo. El primer ensayo que se realizó fue en atmósfera de nitrógeno, **Figura 4.31**, y se hizo un ciclo para eliminar el historial térmico del material (calentamiento y enfriamiento) seguido de un calentamiento, se puede apreciar que el pico de fusión se encuentra en 137,0 °C, temperatura de fusión típica de un polietileno de alta densidad, además no se observa ningún otro pico de fusión, lo que nos indica que la muestra no presenta una gran cantidad de otros materiales plásticos semicristalinos. Por otro lado, presenta una entalpía de fusión de 96,70 J/g y, por tanto, una cristalinidad del 33,3%, que fue calculada con la ecuación 1.

$$X_c (\% \text{ cristalinidad}) = \frac{\Delta H_f}{w\Delta H_{f100}} \cdot 100 = \frac{96,70}{293} \cdot 100 = 33,0\%$$

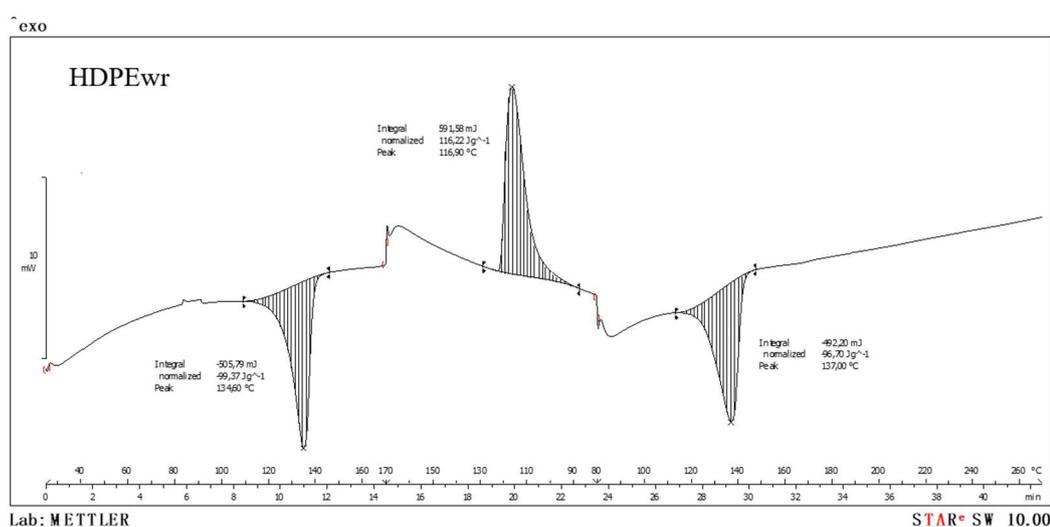


Figura 4.31. Gráfico calorimétrico dinámico y en atmósfera de N2 del material HDPEwr.

El segundo ensayo de DSC, **Figura 4.32**, permitió determinar el tiempo de inducción a la oxidación (TIO) del material recuperado (HDPEwr). Se puede observar que el TIO ocurre a los 2 minutos y 10 segundos a 190 °C.

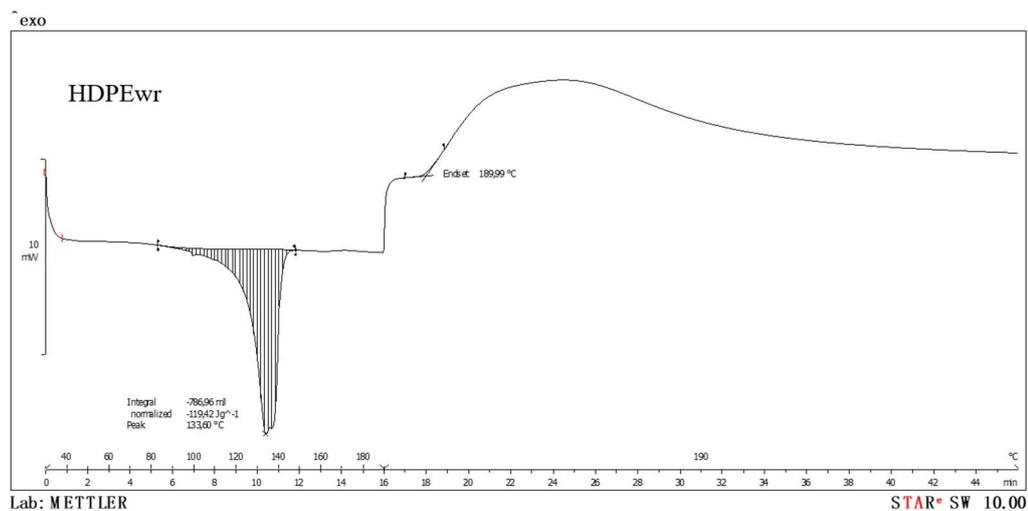


Figura 4.32. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.

4.4.3 Resultados Índice de Fluidéz

El índice de fluidez de la muestra recuperada, HDPEwr, después de que fuese extruida se realizó con diferentes condiciones de ensayos, variando la temperatura. Los valores obtenidos se pueden observar en la **Tabla 4.3**, se aprecia que al aumentar la temperatura el índice de fluidez aumenta, ya que es un material cuya viscosidad está muy influenciada por la temperatura. Además, también se observa que los valores son muy bajos, entre 1,0 y 3,6 g/10min, lo que nos indica que los desechos del material son de piezas que mayoritariamente se han obtenido mediante extrusión o extrusión-soplado.

Tabla 4.3. Valores de Índice de Fluidéz (MFI) del material HDPEw después del proceso de extrusión analizado a diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Peso (kg)	MFI (g/10min)
190	10	1,05
210	10	2,17
220	10	2,87
230	10	3,03
240	10	3,63

4.4.4 Caracterización mecánica

Los valores obtenidos en el ensayo de tracción nos indican que la muestra HDPEwr presenta una Resistencia máxima de $19,4 \pm 0,4$ MPa y un alargamiento de $177 \pm 28,7$. Estos valores son similares a otros HDPE reciclados [17], la energía que absorbe mediante el impacto Charpy es de $33,7$ kJ/m².

Tabla 4.4. Valores del ensayo de tracción del material HDPEwr.

Probeta	Resistencia (MPa)	Alargamiento (%)	Energía absorbida-Charpy (kJ/m ²)
1	19,0	149	36,5
2	21,7	131	30,2
3	19,1	155	29,6
4	21,4	115	32,1
5	22,6	97,5	40,1
Media	21,2	125	33,7
Desviación	1,49	24,4	4,49

4.5 Análisis del olor de las muestras

La muestra HDPEw presenta un fuerte olor desagradable debido a que proviene de vertedero, esto provoca que sea un material cuyas aplicaciones finales queden limitadas. Además, se ha observado que las muestras una vez extruidas y, posteriormente, inyectadas pierden parte de este olor. Por este motivo se decidió analizar las muestras mediante GC-MS, para comprobar si se aprecia la pérdida de olor, y sobre todo averiguar los compuestos que provocan el mal olor.

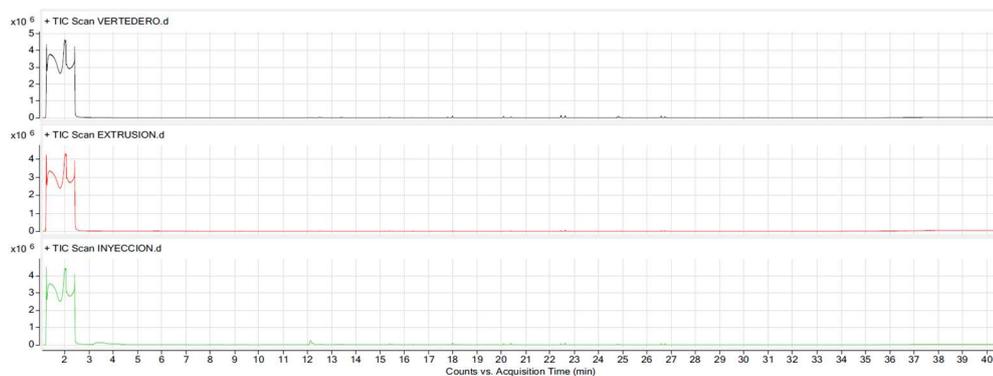


Figura 4.33. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.

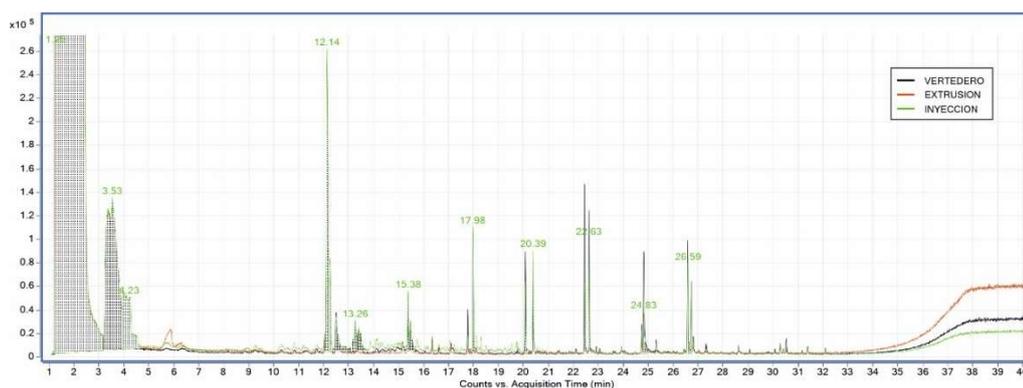


Figura 4.34. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.

Con los resultados obtenidos, se realizó una normalización los picos más representativos tomando como el valor de referencia el de la banda 20,39.

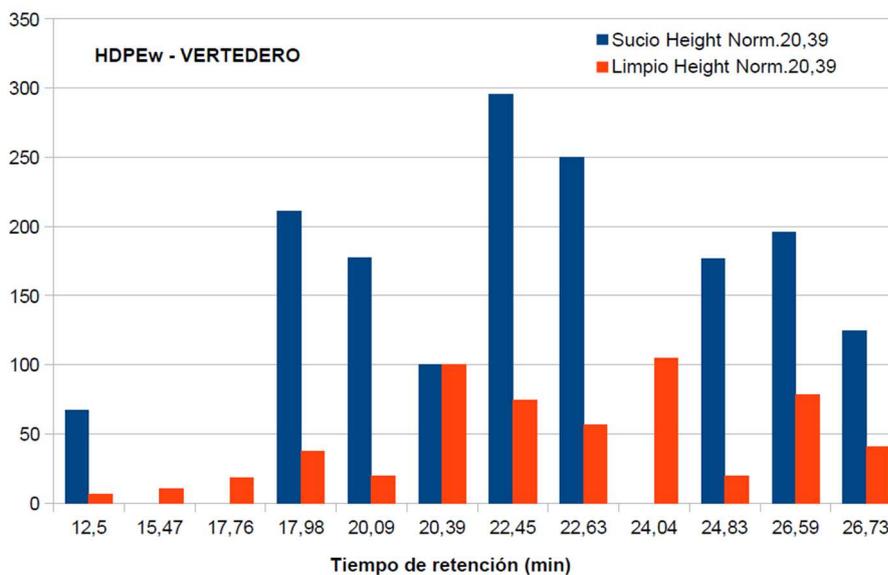


Figura 4.35. Normalización de los picos de Vertedero realizada a partir del valor 20.39.

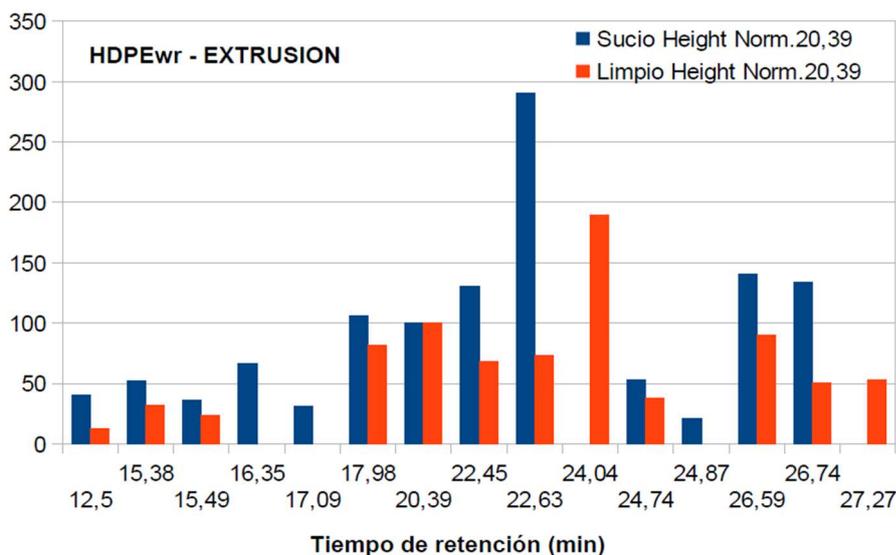


Figura 4.36. Normalización de los picos de Extrusión realizada a partir del valor 20.39.

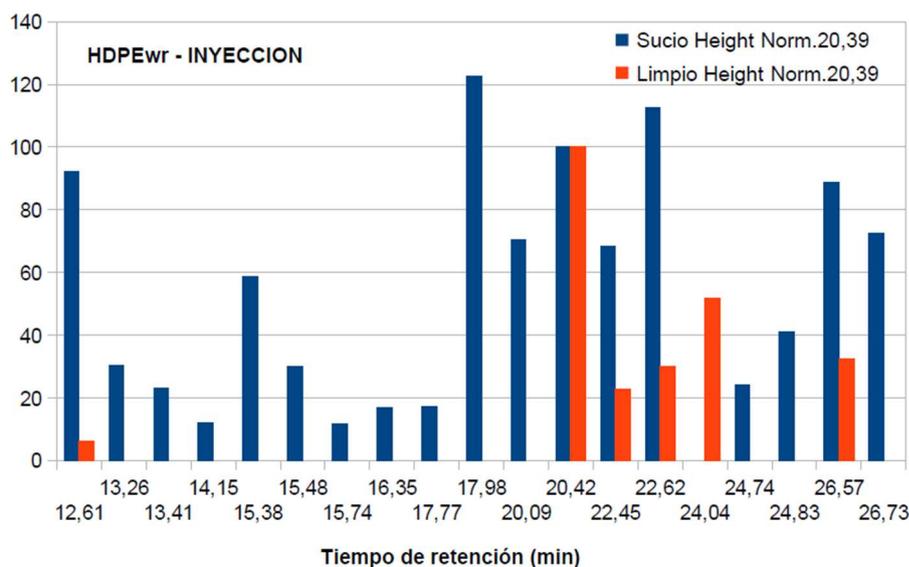


Figura 4.37. Normalización de los picos de Inyección realizada a partir del valor 20.39.

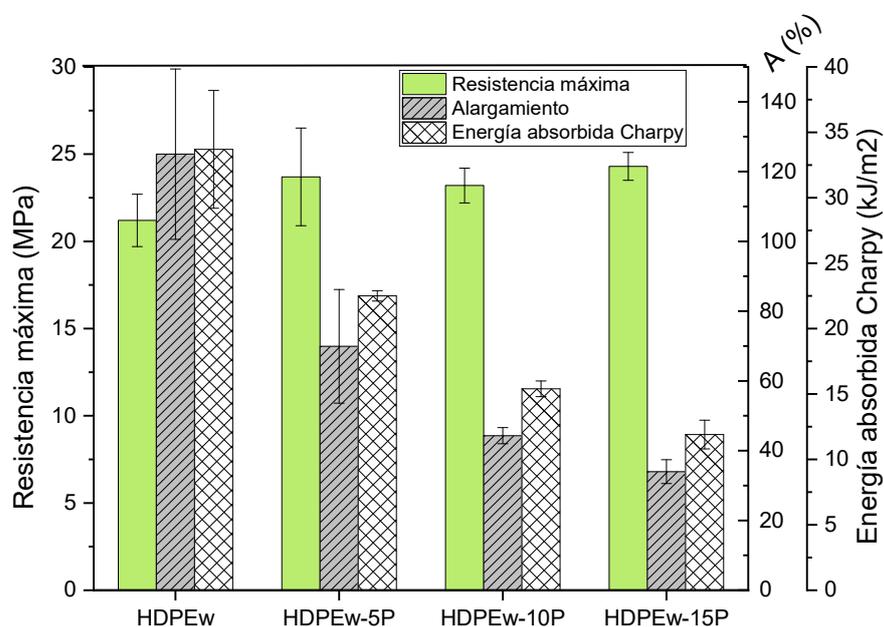
4.6 Resultados caracterización HDPEw con Sepiolita

4.6.1 Caracterización mecánica

Los valores de resistencia máxima a la tracción, alargamiento a la rotura y energía absorbida mediante impacto Charpy de las muestras HDPEw con sepiolita, PANSIL y B20; se pueden consultar en la **Tabla 4.5**. Además, dichos resultados se han representado en la Figura 33 para las muestras HDPEw que contienen sepiolita PANSIL y en la **Figura 4.34** para las muestras HDPEw que contienen sepiolita B20. En cuanto a la caracterización realizada mediante tracción, se puede apreciar que la resistencia máxima a tracción se mantiene prácticamente constante al incorporar las diferentes sepiolitas, PANSIL y B20, incrementando dicha resistencia respecto del material HDPEw alrededor de un 10% al incorporar PANSIL y un 5% al incorporar B20. Sin embargo, las propiedades dúctiles como el alargamiento a la rotura y la absorción de energía al impacto Charpy disminuyen significativamente a medida que aumenta el contenido de PANSIL y B20. La adición de un 5% en peso de PANSIL reduce el alargamiento un 44% y la absorción de energía al impacto un 33% y la adición de un 5% en peso de B20 tiene un comportamiento similar, reduciendo el alargamiento un 45% y la absorción de energía al impacto un 41%. La reducción de las propiedades dúctiles se incrementa con el aumento del contenido de sepiolita, obteniendo la mayor pérdida de estas propiedades con la adición de un 15% de sepiolita, concretamente un 15% en peso de PANSIL reduce un 73% el alargamiento a la rotura y un 65% la absorción de energía al impacto y la adición de un 15% en peso de B20 reduce un 69% el alargamiento a la rotura y un 76% la absorción de energía al impacto. La reducción de la energía de impacto está de acuerdo con la reducción de la tenacidad en las curvas de tensión-deformación (**Figura 4.35**), y se explica por el efecto de fragilización de las arcillas reportado en la literatura [18-23].

Tabla 4.5. Valores del comportamiento mecánico de los materiales HDPEw con sepiolita

Material	Resistencia Máxima (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Energía absorbida Charpy (kJ/m ²)
HDPEwr	21,2 ± 1,5	125 ± 24,4	33,7 ± 4,5
HDPEw-5P	23,7 ± 2,8	69,9 ± 16,3	22,5 ± 0,4
HDPEw-10P	23,2 ± 1,0	44,3 ± 2,3	15,4 ± 0,6
HDPEw-15P	24,3 ± 0,8	34,0 ± 3,4	11,9 ± 1,1
HDPEw-5B20	22,6 ± 2,0	69,3 ± 18,3	19,9 ± 0,3
HDPEw-10B20	22,9 ± 2,6	45,4 ± 12,8	14,1 ± 2,1
HDPEw-15B20	22,0 ± 1,5	41,5 ± 8,0	7,7 ± 0,7


Figura 4.38. Caracterización mecánica, resistencia máxima, alargamiento a la rotura y energía absorbida mediante impacto Charpy de las muestras HDPEw con sepiolita PANSIL.

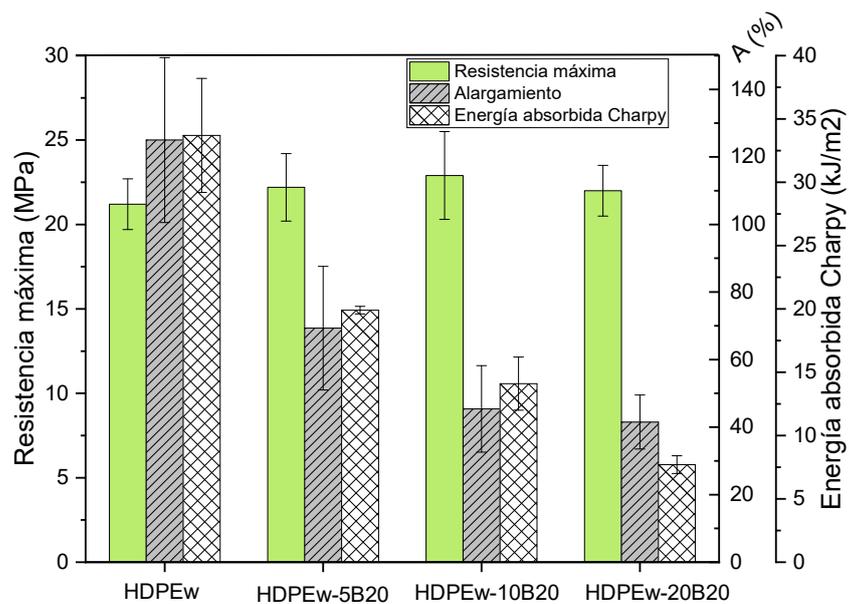


Figura 4.39. Caracterización mecánica, resistencia máxima, alargamiento a la rotura y energía absorbida mediante impacto Charpy de las muestras HDPEw con sepiolita B20.

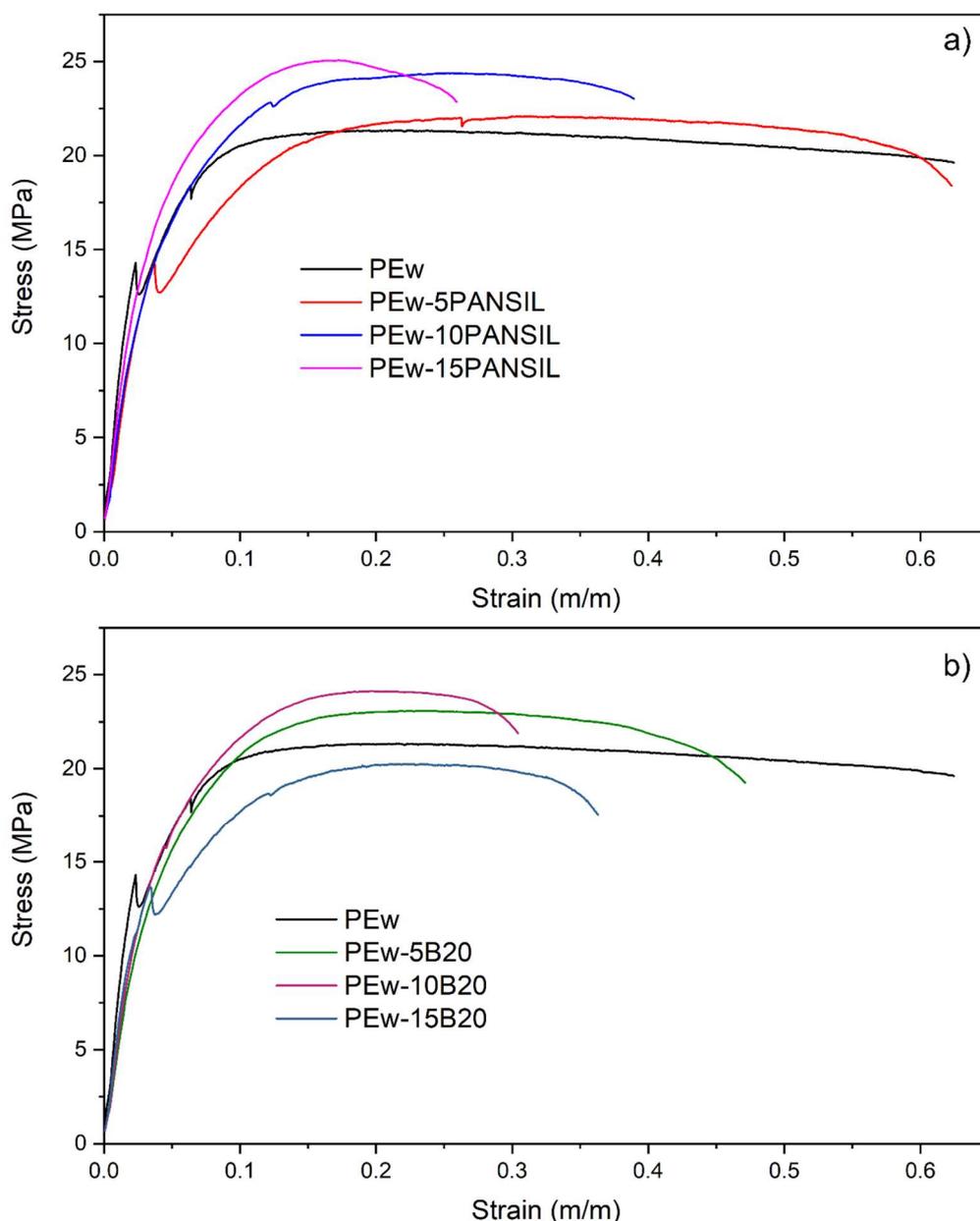


Figura 4.40. Curvas tensión-deformación de las muestras HDPEw con a) PANSIL al 5, 10 y 15% en peso y b) B20 al 5, 10 y 15% en peso.

4.6.2 Caracterización morfológica

La **Figura 4.41** muestra imágenes FESEM de la superficie de fractura de las muestras HDPEw con sepiolita (PANSIL y PANGEL B20) con 5, 10 y 15 % en peso. Las imágenes muestran que la sepiolita se distribuye de forma similar con ambos tipos de sepiolita y se observa un incremento de partículas en la matriz HDPEw al aumentar el contenido de sepiolita. Sin embargo, la adición de la sepiolita, tanto PANSIL como B20, incrementa la cantidad de microgrietas y agujeros, aumento de la rugosidad, en la superficie de fractura. Además, a medida que aumenta el contenido de sepiolita se observa un incremento de la heterogeneidad de la superficie de impacto. También se observa una falta de adhesión interfacial entre las partículas de sepiolita, tanto PANSIL como PANGEL B20, con la matriz HDPEw. Todas estas particularidades explican la fragilización de la estructura que se ha observado en la caracterización mecánica.

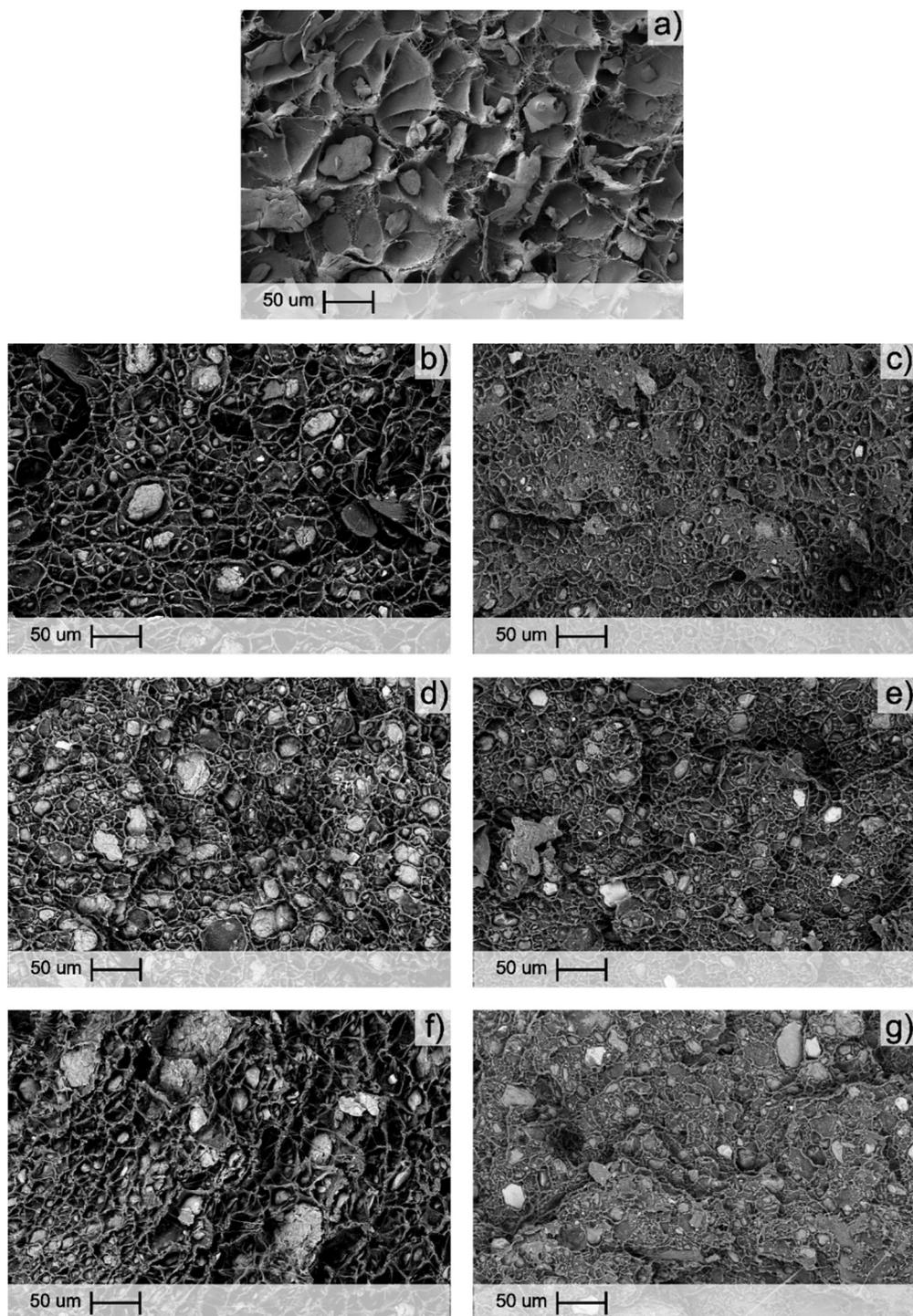


Figura 4.41. Imágenes FESEM de la superficie de fractura de impacto a 250X de las muestras: a) HDPEw, b) HDPEw-5P, d) HDPEw-10P, f) HDPEw-15P, c) HDPEw-5B20, e) HDPEw-10B20 y g) HDPEw-15B20.

4.6.3 Caracterización térmica

La caracterización térmica de las muestras HDPEw con sepiolita realizada mediante DSC se puede observar en la **Figura 4.42** y los parámetros térmicos están presentados en la **Tabla 4.6**. Se puede apreciar que la temperatura de fusión se encuentra alrededor de 135,6 °C. La adición de PANSIL no produce un cambio significativo para contenidos de 5 y 10 % en peso, sin embargo, si se observa un incremento de la Tm de 2 °C al incrementar el contenido de PANSIL hasta el 15% en peso. Por el contrario, la adición de sepiolita B20 no produce un significativo efecto en la Tm del material HDPEw, similares resultados obtuvieron Singh y col (2017) utilizando nano sepiolita en una matriz de polietileno [14] Además, también se puede observar que el grado de cristalinidad aumenta con la incorporación de la sepiolita B20 para todos los contenidos analizados, lo que sugiere que la sepiolita B20 actúa como agente nucleante en HDPEw. Sin embargo, la sepiolita PANSIL no produce cambios en la cristalinidad con un 5% en peso, incrementa la cristalinidad al 10% en peso y vuelve a disminuir el valor de cristalinidad al aumentar el contenido al 15 % en peso. Este comportamiento indica que concentraciones más altas del 10% en peso de PANSIL presenta una pobre dispersión de esta sepiolita en la matriz HDPEw que obstruye la cristalización.

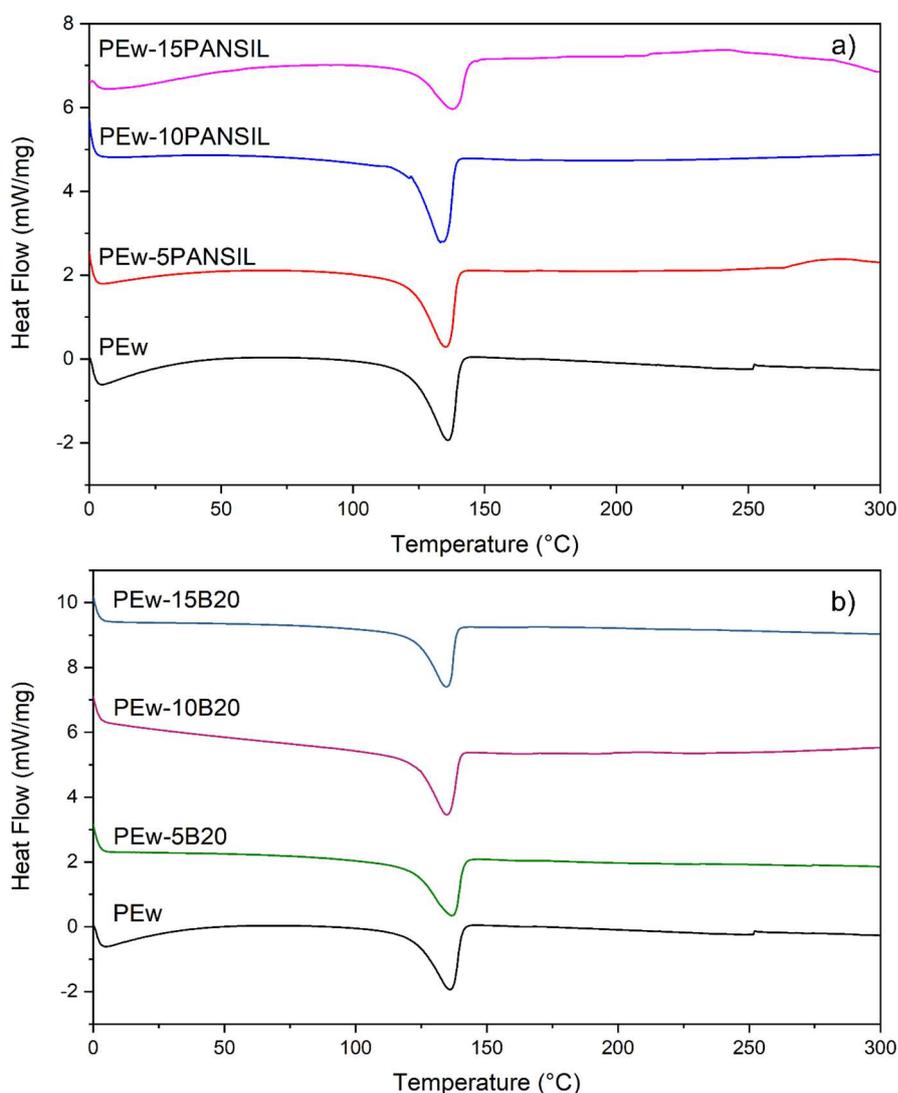


Figura 4.42. Gráficos calorimétricos de las muestras HDPEw con sepiolita, a) PANSIL al 5, 10 y 15 % en peso y b) B20 al 5, 10 y 15 % en peso

Los análisis termogravimétricos realizado a las muestras HDPEw con sepiolita se puede observar en la **Figura 4.38** para las muestras realizadas con sepiolita PANSIL y en la **Figura 4.39** para las muestras realizadas con la sepiolita B20. Además, los principales datos obtenidos como la temperatura de inicio y fin de la degradación, la temperatura de máxima velocidad de descomposición y la masa final de las diferentes muestras se pueden consultar en la **Tabla 4.6**. Se puede observar que la incorporación de PANSIL en porcentajes elevados, 10 y 15 % en peso, incrementa la estabilidad térmica del HDPEw en un 29 y 16%, respectivamente. Por el contrario, la sepiolita B20 reduce la temperatura de inicio de la degradación del HDPEw. La temperatura de máxima velocidad de degradación se reduce 18 °C cuando se incorpora un 5% en peso de PANSIL y, también se ve fuertemente reducida al incorporar la sepiolita B20, mientras que se mantiene constante al incorporar un 10 y 15% en peso de sepiolita PANSIL. En cuanto a la temperatura final de degradación se aprecia que la incorporación de sepiolita B20 la reduce más de 15 °C y la sepiolita PANSIL la mantiene constante para valores superiores al 5% en peso. Además, al analizar el residuo resultante de la degradación se observa como aumenta al aumentar el contenido de sepiolita de las muestras, debido a que se trata de un material inorgánico.

Tabla 4.6. temperatura de fusión T_m , Temperatura de Cristalización T_c , entalpia de fusión ΔH_m , cristalinidad X_c , temperatura de inicio de degradacion $T_{5\%}$, temperatura de máxima velocidad de descomposición T_{max} , temperatura final de descomposición T_f y % de pérdida de masa al final de la descomposición (M_f) de las muestras HDPEw con sepiolita

Material	DSC				TGA			
	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)	T_f (°C)	M_f
HDPEw	135,6	114,4	166,5	56,8	282	485	506,0	1,1
HDPEw-5P	134,7	115,1	159,9	57,4	250	467	487,7	7,2
HDPEw-10P	132,5	115,7	176,5	66,9	364	484	506,6	13,1
HDPEw-15P	133,2	115,7	133,6	53,6	327	486	507,8	13,7
HDPEw-5B20	136,3	113,3	166,4	59,8	142	467	485,5	8,7
HDPEw-10B20	134,1	115,7	152,1	57,7	276	475	485,7	10,4
HDPEw-15B20	134,2	115,3	148,2	59,5	138	467	490,4	15,8

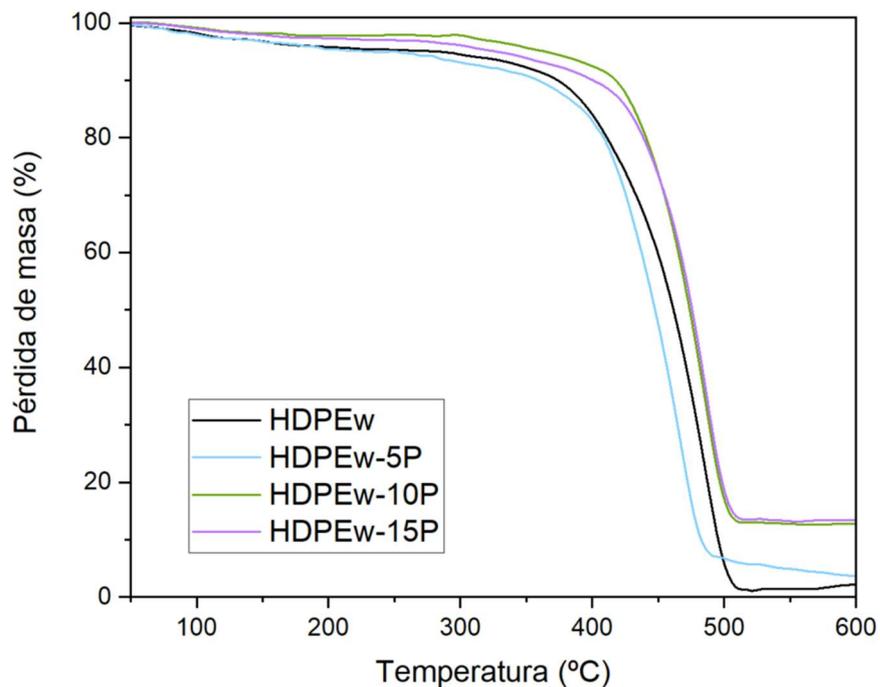


Figura 4.43. Curvas TGA de las muestras HDPEw con sepiolita PANSIL al 5, 10 y 15 % en peso.

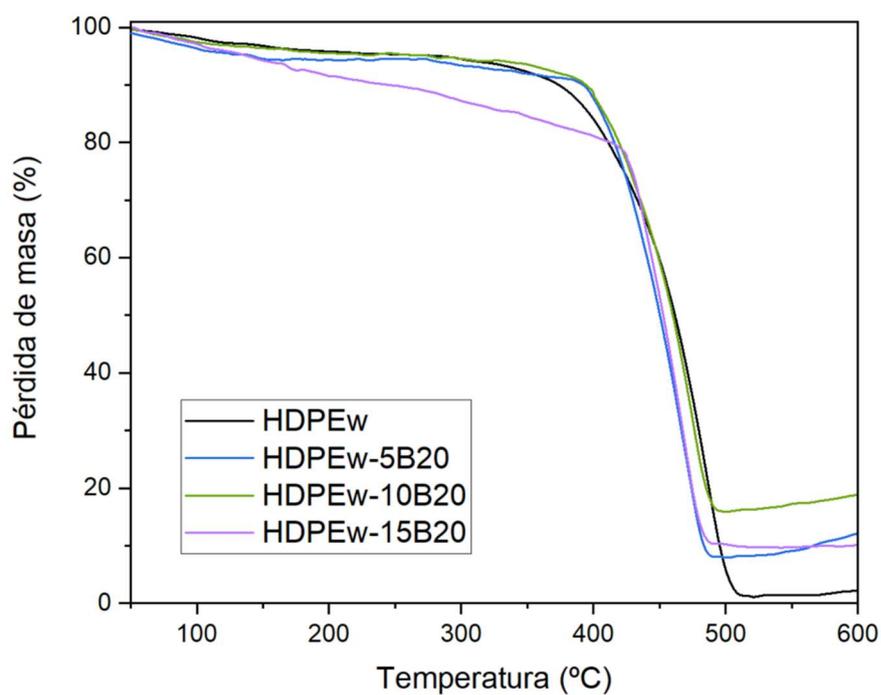


Figura 4.44. Curvas TGA de las muestras HDPEw con sepiolita B20 al 5, 10 y 15 % en peso.

4.7 Conclusiones

Los resultados descritos muestran que el material HDPEw de partida presenta una serie de impurezas de otros materiales poliméricos analizadas mediante FTIR. Sin embargo, estas impurezas no son muy abundantes, ya que mediante DSC no se aprecian picos de fusión de otros materiales poliméricos semicristalinos. Por otro lado, la caracterización mecánica muestra que presenta unas características de resistencia a tracción, alargamiento y absorción de energía al impacto Charpy similares a otros HDPE reciclados,

Las sepiolitas incorporadas al HDPEw tienen un efecto de refuerzo, ya que la sepiolita PANSIL aumenta un 10% la resistencia máxima a tracción y la sepiolita B20 un 5%. Sin embargo, las propiedades dúctiles como el alargamiento a la rotura y la absorción de energía al impacto Charpy disminuyen, y esta disminución se incrementa con el aumento de la cantidad de sepiolita. Al analizar la morfología de la superficie de fractura mediante FESEM se observa una distribución homogénea de ambas sepiolitas, sin embargo, ambas sepiolitas incrementan la cantidad de microgrietas y la rugosidad de la superficie de fractura, además de observar una falta de adhesión entre la sepiolita y la matriz de HDPEw. Estas peculiaridades explican la fragilización de las muestras al añadir la sepiolita.

En cuanto a la caracterización térmica se observa que la incorporación de las sepiolitas no altera la temperatura de fusión del HDPEw. Sin embargo, si afecta a la cristalinidad, actuando la sepiolita B20 como agente nucleante al aumentar la cristalinidad y la sepiolita PANSIL presenta un comportamiento diferente según el porcentaje utilizado, lo que muestra una pobre dispersión que obstruye la cristalización. Por otro lado, la sepiolita PANSIL a elevados porcentajes incrementa la estabilidad térmica del HDPEw al retrasar a temperaturas más altas el inicio de la degradación. Por el contrario, la sepiolita B20 reduce la temperatura de inicio de la degradación HDPEw.

Ante los resultados obtenidos se puede apreciar que la sepiolita PANSIL ofrece unos mejores resultados que la sepiolita B20, sin embargo, es necesario mejorar la dispersión y adherencia de esta carga inorgánica en la matriz HDPEw.

4.8 Bibliografía

1. R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
2. Radusin, T., Nilsen, J., Larsen, S., Annfinsen, S., Waag, C., Eikeland, M.S., Pettersen, M.K., Fredriksen, S.B., 2020. Use of recycled materials as mid layer in three layered structures- new possibility in design for recycling. *J. Clean. Prod.* 259
3. PlasticEurope Plastics-The facts 2020. Brussels, Belgium. 2020
4. Jambeck, J. R. et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347, 768–771 (2015).
5. Lebreton, L. et al. River plastic emissions to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, 15611, (2017).
6. Comunicación de la Comisión al Parlamento europeo. "Una estrategia europea para el plástico en una economía circular". 2018
7. "M. Statheropoulos, A. Agapiou, G. Pallis. A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins. *Atmospheric Environment* 39 (2005) 4639–4645"
8. Environmental Protection Agency, 2019. Advancing sustainable materials :2017 fact sheet. Available at: https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/2017_facts_and_figures_fact_sheet_final.pdf.
9. Strangl, M., Schlummer, M., Maeurer, A., Buettner, A., 2018. Comparison of the odorant composition of post-consumer high-density polyethylene waste with corresponding recycled and virgin pellets by combined instrumental and sensory analysis. *J. Clean. Prod.* 181, 599e607.
10. "A. Cabanes , A. Fullana. New methods to remove volatile organic compounds from post-consumer plastic waste. *Science of the Total Environment* 758 (2021) 144066"
11. Martijn Roosena, Lies Harincka, Sibel Ügdüler, Tobias De Somera, Amaury-Gauvain Hucks , Tiago G.A. Belé , Andrea Buettner, Kim Ragaerte, Kevin M. Van Geemb, Ann Dumoulin , Steven De Meester. Deodorization of post-consumer plastic waste fractions: A comparison of different washing media. *Science of the Total Environment* 812 (2022) 152467
12. Jon Fuller , David White , Huijun Yi , Jason Colley , Zane Vickery , Shaoyang Liu. Analysis of volatile compounds causing undesirable odors in a polypropylene ,high-density polyethylene recycled plastic resin with solid-phase microextraction. *Chemosphere* 260 (2020) 127589
13. Plastic Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (PE,PP, PU, PVC, PET, Polystyrene, ABS, PBT, PPO, Epoxy Polymers, LCP,PC, Polyamide), by Application, by End-use, by Region, and Segment. Forecasts, 2021–2028; Grand View Research, 2021.
14. Alvarez, A. (1984). "Sepiolite: properties and uses". *Developments in sedimentology*. Lugar de Editado por: pp. 253-287.
15. Ueda, Hisashi; Hamayoshi, Makiyo. (1992). "Sepiolite as a deodorant material: an ESR study of its properties". *Journal of Materials Science*, v.27, n. 18, p.p. 4997-5002.

16. Singh VP, K.K. V, Sharma S, et al . Polyethylene/sepiolite clay nanocomposites: Effect of clay content, compatibilizer polarity, and molar mass on viscoelastic and dynamic mechanical properties. *J. APPL. POLYM. SCI.* 2017. Vol 134.45197
17. <https://www.acteco.es/tipos-plastico/hdpe/>
18. Istrate, O., & Chen, B. . Structure and properties of clay/recycled plastic composites. *Applied Clay Science* (2018), 156, 144-151
19. Cotterell B, Chia JYH, Hbaieb K Fracture mechanisms and fracture toughness in semicrystalline polymer nanocomposites. *Eng Fract Mech* (2007) 74:1054–1078.
20. Ma, J; Bilotti, E; Peijs, T; Darr, JA. (2007). "Preparation of polypropylene/sepiolite nanocomposites using supercritical CO2 assisted mixing". *European Polymer Journal*, v.43, n. 12, p.p. 4931-4939.
21. Fukushima, K; Fina, A; Geobaldo, F; Venturello, A; Camino, G. (2012). "Properties of poly(lactic acid) nanocomposites based on montmorillonite, sepiolite and zirconiumphosphonate". *Express Polymer Letters*, v.6, n. 11, p.p.
22. "Samper-Madrigal, María Dolores; Fenollar, O; Dominici, F; Balart, R; Kenny, JM. (2015). The effect of sepiolite on the compatibilization of polyethylene–thermoplastic starch blends for environmentally friendly films. *Journal of Materials Science*, v.50, n. 2, p.p.863-872."
23. Tanaka, FH; Cruz, SA; Canto, LB. (2018). "Morphological, thermal and mechanical behavior of sepiolite-based poly (ethylene terephthalate)/polyamide 66 blend nanocomposites". *Polymer Testing*, v.72, n., p.p. 298-307

5 USO DEL POLIPROPILENO RECICLADO

5.1 Introducción

El polipropileno es uno de los polímeros más versátiles. Tiene un doble uso, como plástico y como fibra. El polipropileno (PP) es un termoplástico resistente, rígido y cristalino [1-5]. Está hecho de monómero de propeno (o propileno). Esta resina de hidrocarburo lineal es el polímero más liviano entre todos los plásticos básicos. El PP viene como homopolímero o como copolímero y tiene un gran potencial cuando se utiliza con aditivos [6-8].

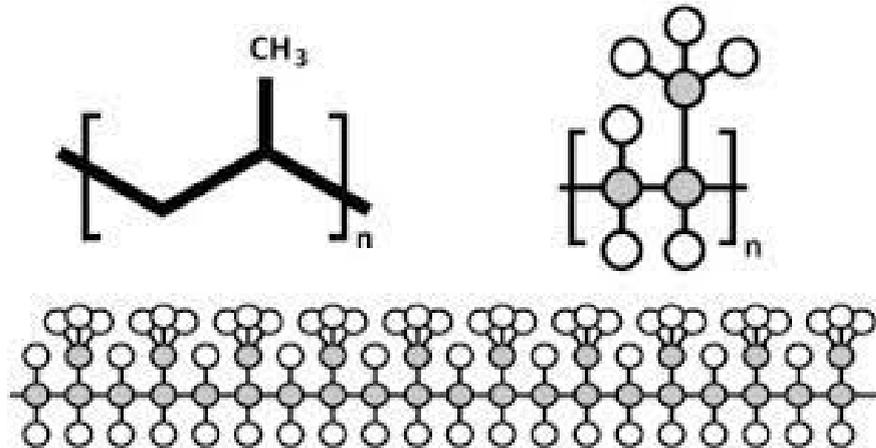


Figura 5.1 Estructura del PP

El PP se ha convertido en un material muy utilizado, especialmente cuando busca un polímero con una resistencia superior (por ejemplo, en comparación con la poliamida) en aplicaciones de ingeniería o simplemente busca una ventaja económica en el moldeo por soplado de botellas (en comparación con PET). Como plástico, se utiliza para fabricar artículos como recipientes de alimentos aptos para lavavajillas o esterilizables. Se puede usar ya que no se derretirá por debajo de los 160 °C. Como fibra, el polipropileno se usa para fabricar alfombras para interiores y exteriores, del tipo que se encuentra alrededor de piscinas y campos de golf en miniatura. Es ideal para revestimientos exteriores, ya que es fácil de colorear y no absorbe agua como si ocurre en el caso del nailon [9-11].

Estructuralmente es un polímero vinílico, es similar al polietileno, solo que tiene un grupo metilo en cada átomo de carbono de la cadena principal. El polipropileno se puede obtener a partir del monómero de propileno mediante polimerización Ziegler-Natta y polimerización catalizada por metaloceno [12-14].

El PP es un material 100% reciclable, como se puede observar en la Figura 3.2 su código de identificación es el 5 y presenta la identificación de reciclable con las flechas en forma de triángulo. Algunos ejemplos de productos fabricados con polipropileno reciclado (rPP) son cajas de baterías de automóviles, luces de señales, cables de baterías, escobas, cepillos, raspadores de hielo, etc. El proceso de reciclaje del PP incluye principalmente la fusión de residuos plásticos a 250 °C para eliminar los contaminantes, seguido de la eliminación de las moléculas residuales al vacío y la solidificación a casi 140 °C. Este PP reciclado se puede mezclar con PP virgen en una proporción de hasta el 50%. El principal reto en el reciclaje del PP está relacionado con su cantidad consumida: actualmente, casi el 1% de las botellas de PP se reciclan en comparación con la tasa de reciclaje del 98% de las botellas de PET y HDPE juntas [15-20].



Figura 5.2. Símbolo de reciclaje del PP.

El uso de PP se considera seguro porque no tiene ningún efecto destacable desde el punto de vista de la seguridad y salud en el trabajo, en términos de toxicidad química. Sin embargo, el polipropileno tiene un defecto, que es la facilidad con la que se oxida, tanto por el calor como por el calor como por la radiación ultravioleta [21-23].

Nuestro trabajo de investigación sobre materiales plásticos reciclados tuvo como objetivo encontrar alguna relación interesante entre las cantidades, temperatura de oxidación, grado de cristalinidad y tiempo de exposición.

Hemos intentado obtener indicaciones interesantes no tanto de los valores experimentales que han aparecido de las pruebas con el DSC, sino sobre todo de sus tendencias; se intentó comprender el porqué de mediciones que a nuestro juicio eran erróneas y posibles variaciones del método capaces de lograr resultados cuantitativamente más interesantes.

5.2 Experimental

5.2.1 Materiales y Equipos de Medida

Las muestras de material reciclado fueron suministradas por la empresa ACTECO, productos y servicios, S.L. Alcoy–Alicante, Spain. Esta compañía procesa principalmente polipropileno procedente de los residuos de la industria del packaging.

El material virgen utilizado en esta experiencia han sido productos de firmas comerciales HIPS (Empera 514; BP Spain S.A.U., Madrid, Spain) and PP (Isplen PB 180 G2M Repsol YPF, Madrid, Spain), Engage y Santoprene

5.2.2 Preparacion de las muestras

Las mezclas de las muestras fueron preparadas aumentando el contenido de PP desde 0 al 10% en peso. Debido al bajo porcentaje de PP, las mezclas fueron obtenidas directamente de la máquina de inyección a dos temperaturas diferentes 200 y 250 °C que son los dos valores recomendados como temperatura inferior y superior para procesar este tipo de material.

Las propiedades mecánicas de las muestras fueron evaluadas utilizando la maquina universal ELIB 30 maquina electromecánica de ensayos de la firma Ibertest (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain), con una célula de carga de 5 kN. Todas las pruebas se llevaron a cabo según la norma UNE-EN ISO 527 standard, a una velocidad de 30 mm min-1.

La Resistencia al impacto fue determinado utilizando una máquina de impacto Charpy (S.A.E. Ibertest, Madrid, Spain) según la Norma ISO-179.

Los valores de todos los parámetros mecánicos fueron calculados utilizando una media de entre 5–710 elementos para cada valor.

El análisis calorimétrico diferencial se realizó mediante un equipo DSC Mettler-Toledo 821 equipment (Mettler-Toledo Inc., Sch-werzenbach, Switzerland). El peso de las muestras fue entre 8 y 9 mg. Se realizó un primer ciclo de calentamiento (30–180 °C a 10 °C min⁻¹) seguido de un proceso de enfriamiento (180–40 °C a 10 °C min⁻¹) para eliminar la historia térmica del material, a continuación, se realizó un segundo ciclo de calentamiento desde (40 °C–250 °C a 10 °C min⁻¹). Los valores de temperatura T_g han sido determinados a partir de este Segundo ciclo de calentamiento. Las medidas se realizaron en ambiente de nitrógeno (velocidad de flujo 50 ml min⁻¹).

Las medidas del índice de fluidez se realizaron con un plastómetro de extrusión (Ats Faar S.p.A, Vignate, Italy) equipado con una cámara de calentamiento de 200 °C, donde las muestras granulares fueron introducidas. Después de alcanzar la temperatura de la cámara, el material se pasó a través de un capilar mediante la aplicación de una presión de 5 Kp.

Para la exposición acelerada utilizamos un equipo Xenotest 150S. Equipo refrigerado por aire, para ensayos de exposición acelerada a la luz e intemperie. Son los instrumentos más usados para ensayos bajo condiciones normales y de alta temperatura, y condiciones de alta energía. La radiación luminosa se produce por la lámpara de xenón que proporciona un espectro desde el ultravioleta hasta el infrarrojo, con una gran semejanza a la luz solar sobre la superficie de la Tierra.

5.3 Análisis previos. La degradación de plásticos por luz solar.

La luz del sol está compuesta por una gama muy amplia de ondas electromagnéticas de las cuales el ojo humano es capaz de percibir radiaciones de luz (radiación visible) que tienen longitudes de onda desde aproximadamente 700 nm (rojo) hasta 400 nm (violeta). La radiación ultravioleta (UV) se caracteriza por longitudes de onda entre 100 y 400 nm y a su vez se divide en tres bandas: UVA (320-400 nm), UV-B (280-320 nm) y UV-C (100-280 nm). La radiación UV-A es muy importante en la activación de algunos procesos fotoquímicos responsables de la producción de contaminantes atmosféricos y de la degradación de los materiales plásticos; La radiación UV-B es la responsable de posibles daños a nivel molecular en los sistemas biológicos (por ejemplo daños en la molécula de ADN) y en los materiales y finalmente la radiación UV-C es la radiación denominada “germicida” por su alto contenido energético, la longitud de onda que afecta a la PP varía de 290 a 400 nm. (**Figura 5.3**). Esto es un grave problema en nuestra región. La **Figura 5.4** muestra la fuerte irradiación solar media en Alicante, típica de la Región Mediterránea [24].

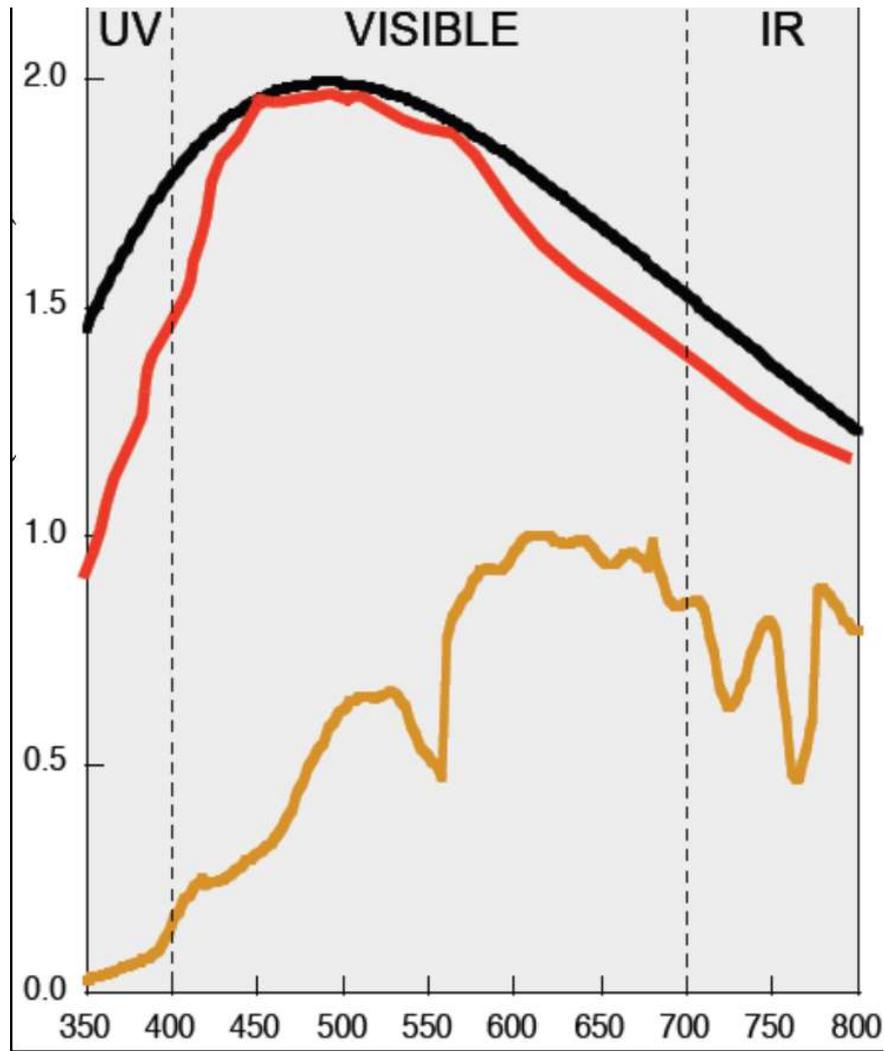


Figura 5.3. Espectro de radiación solar.

Alicante

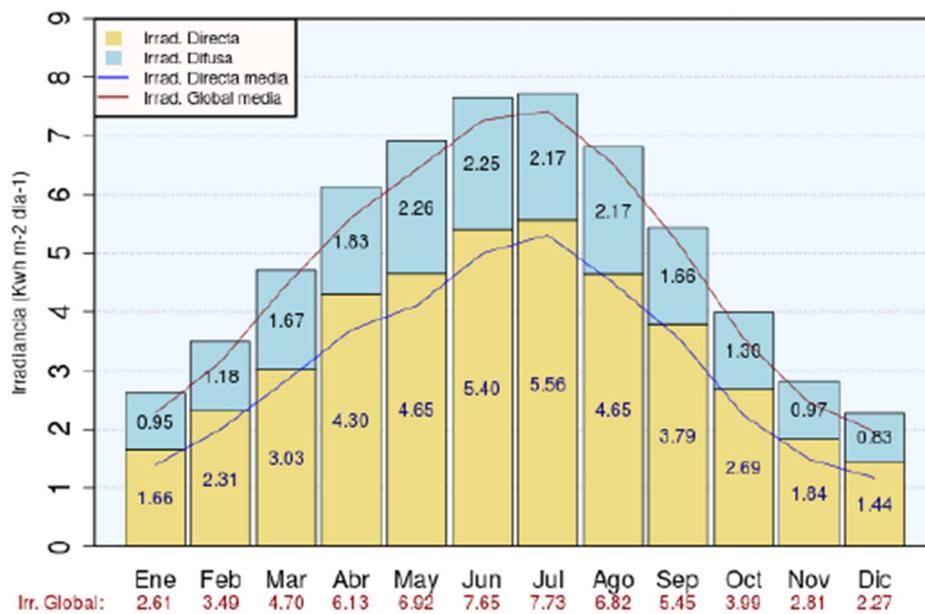


Figura 5.4.- Irradiación global, directa y difusa en Alicante(1983-2005)

El aumento esperado de la radiación solar UV-B debido a la disminución de la capa de ozono, además de provocar cambios dentro de las comunidades biológicas, también tendrá consecuencias a nivel de materia inorgánica. Particularmente afectados se verán los materiales plásticos que, por su estructura química, son muy sensibles a la radiación UV-B lo que determina un proceso de envejecimiento prematuro con la consiguiente pérdida de las características tecnológicas más importantes. En particular, los materiales plásticos son sensibles a la acción de la radiación solar en relación con una alteración temprana del color, de las propiedades ópticas y de la resistencia mecánica.

Los rayos UV afectan la estructura de la cadena del polímero, debilitando las propiedades físicas del plástico. La mayor parte de la degradación se localiza en la capa más externa y, por lo tanto, la disminución de la resistencia total también puede ser mínima. Sin embargo, puede haber efectos significativos en la apariencia de la superficie.

El polipropileno no estabilizado frente a la radiación UV mediante aditivos se deteriora en presencia de la luz solar formando radicales libres que derivan de la ruptura (FOTÓLISIS) de los enlaces. La oxidación produce deterioros tales como:

- Grietas superficiales
- Aumento de la fragilidad
- Pérdida de color
- Pérdida de propiedades mecánicas (impacto, tensión, elongación)

La estabilización del PP se puede realizar mediante la adición de determinadas sustancias que, con diferentes metodologías, son capaces de conseguir la inocuidad de la radiación solar. Están:

- Aditivos (absorbentes UV)
- Eliminadores de radicales libres
- Aditivos que descomponen los peróxidos
- Quenchers (finalizadores de reacción)

Los llamados captadores de radicales libres son comúnmente utilizados para el PP, son antioxidantes que reaccionan con los radicales libres en la formulación del PP degradado, dando lugar a productos estables. Se utilizan aminas particulares (HALS, estabilizadores de luz de aminas impedidas) sobre cuyo comportamiento químico se han hecho hipótesis, pero aún no se conoce por completo.

Los absorbentes de UV funcionan como un filtro óptico, absorbiendo la radiación ultravioleta y liberándola en forma de calor. Son fotoestables en el rango de λ entre 290 y 400 nm, pero esta absorción cesa para $\lambda > 400$ nm. Sin embargo, la eficacia de estos compuestos depende del espesor de la pieza: cuanto menor sea el espesor (PELÍCULA), mayor debe ser la concentración del estabilizador.

El mecanismo de acción se basa en el tautomerismo, es decir, la luz cambia la distribución de electrones en la molécula, que en consecuencia libera energía en forma de calor.

Son moléculas que aceptan energía disipándola en forma de calor, fosforescencia o fluorescencia, que no contribuyen a la degradación del PP. Son compuestos orgánicos a base de níquel, pero poco utilizados debido a la normativa sobre productos a base de metales pesados.

Los aditivos que descomponen peróxidos descomponen los hidroperóxidos en moléculas estables (como los alcoholes) antes de que puedan, a través de la luz solar, reaccionar y formar radicales libres. Al igual que en la oxidación térmica, la descomposición de los hidroperóxidos contribuye de manera importante a la foto degradación del PP: en presencia de la luz, estas moléculas pierden un átomo de H formando radicales libres. La concentración de hidroperóxidos en el PP es alta: de 10^{-3} a 10^{-4} moles por litro.

El trabajo realizado se basa en el análisis de algunas muestras de polipropileno (reciclado, virgen, mezclado con otros plásticos, etc...) expuestas a la degradación bajo la radiación UV (lámpara especial de xenón que simula el efecto de la radiación solar) .

Nuestro objetivo es establecer una relación estadística entre las horas de exposición y su efecto sobre las propiedades del polímero, a partir de la observación de:

- Propiedades químico-físicas (aumento o disminución de la cristalinidad) mediante análisis DSC.
- Observación del aspecto superficial.

También queremos verificar si existen diferencias entre polímeros reciclados y no reciclados, utilizando las metodologías descritas anteriormente.

5.3.1 Aplicación de Xenotest y posterior análisis

La investigación comienza con la observación de tubos de varios materiales expuestos a XENOTEST durante diferentes intervalos de tiempo.

Los materiales con los que se trabajaron fueron: PP Homopolímero, PP + 10% santopreno, PP + 10% afinidad, PP + 10% LDPE, PP + 10% caucho.

En la microcopia se observaron imágenes interesantes solo para los dos primeros y, en particular, para el homopolímero de PP, se encontró una relación bastante gradual entre el número, la profundidad de las grietas por tensión y el tiempo de exposición.

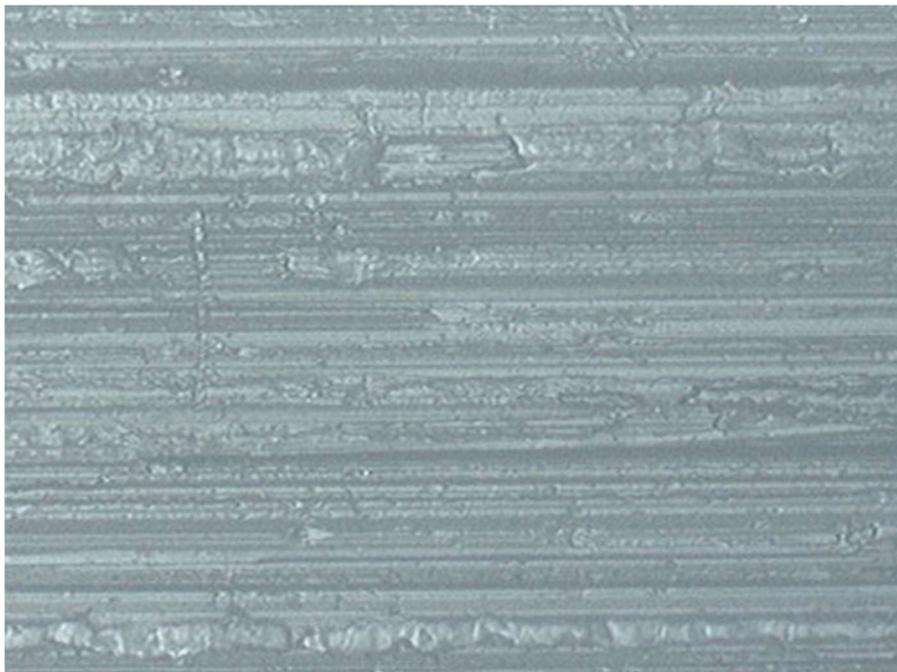


Figura 5.5. PP Homopolímero no expuesto (200 x)



Figura 5.6. PP Homopolímero después de 100 horas de exposición (200 x)



Figura 5.7. PP Homopolímero tras 160 h de exposición (200 x)



Figura 5.8. PP Homopolímero tras 200 h de exposición (200 x)

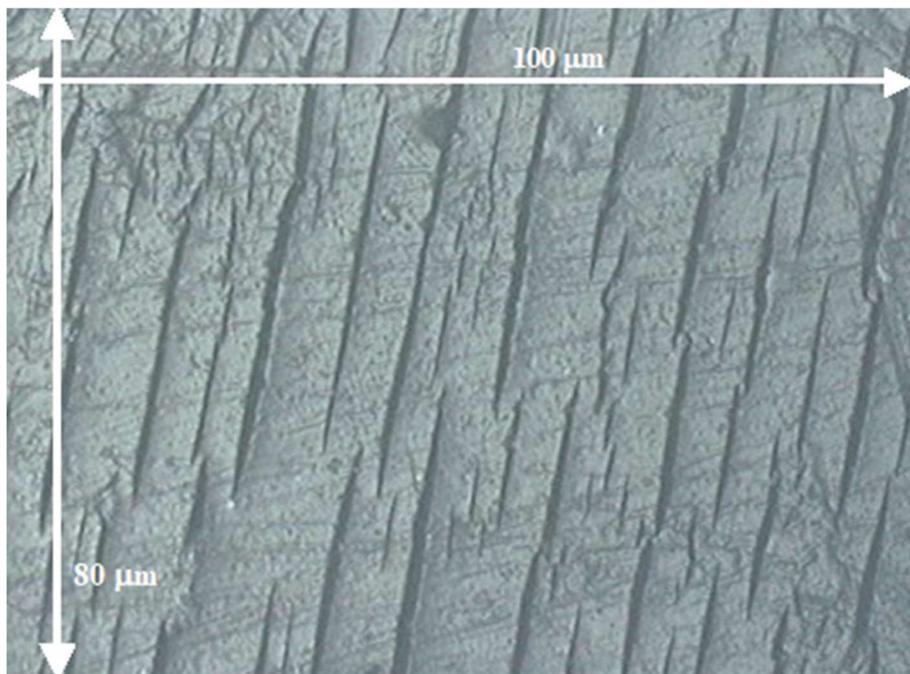


Figura 5.9. PP Homopolímero después de 300 horas de exposición (200 x)



Figura 5.10. Polipropileno homopolímero tras 300 horas de exposición (200 x)



Figura 5.11. PP + 10% Santoprene después de 200 horas de exposición (200 x)



Figura 5.12. PP + 10% Santoprene después de 300 horas de exposición (200 x)

Podemos obtener información sobre la degradación de estos plásticos, también observando la variación de color que sufre su superficie tras la exposición. En base a esto podemos, por ejemplo, cuantificar la degradación de forma indicativa midiendo la variación del propio color.

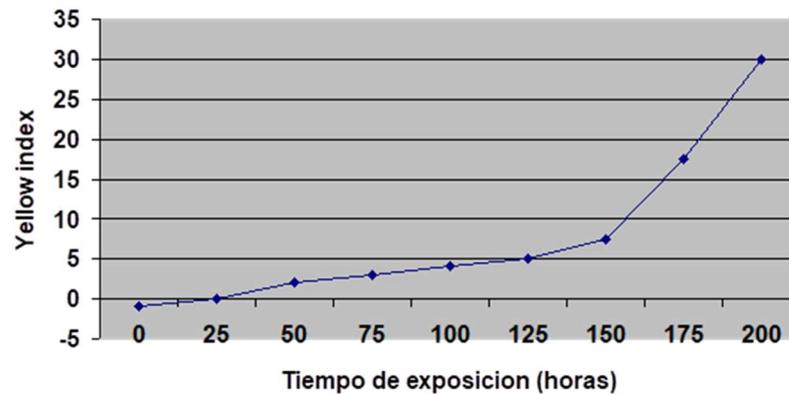


Figura 5.13. Variación indicativa del Índice Amarillo para el polipropileno según las horas de exposición.

Claramente esta técnica tiene limitaciones, por ejemplo, solo es aplicable a materiales sin coloración, y solo se pueden observar cambios relevantes en la coloración cuando el proceso de degradación está considerablemente avanzado.

Mediante un análisis visual al microscopio electrónico, podemos determinar la dimensión lineal (longitud media) de las grietas que aparecen en la superficie, para diferentes valores de exposición.

Como primera aproximación, esta tendencia es exponencialmente decreciente, en el sentido de que el tamaño de las grietas comienza a crecer significativamente para exposiciones menores, y luego se estabiliza en tiempos de exposición elevados.

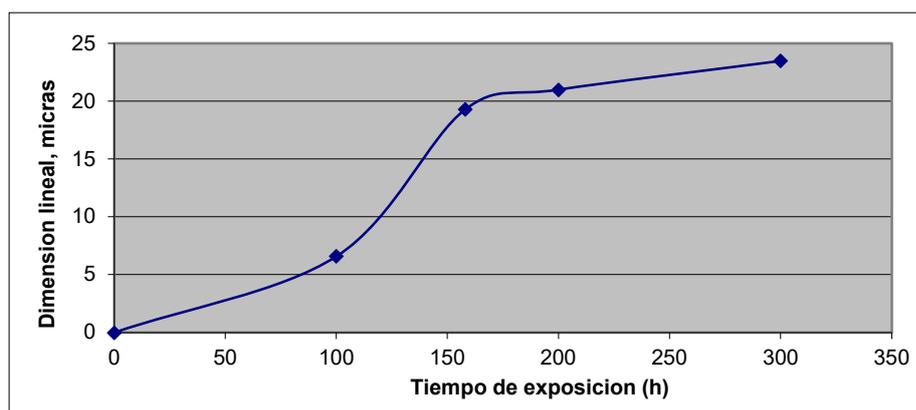


Figura 5.14. Variación orientativa del tamaño medio de fisura para diferentes tiempos de exposición.

5.3.2 Medidas calorimétricas

A través del análisis térmico es posible determinar el nivel de degradación de un polímero, debido a que este proceso incluye cambios importantes en la naturaleza intrínseca del material. Algunos de estos cambios en relación con la degradación pueden ser:

- Aumento del % de cristalinidad.
- Disminución del punto de fusión T_m .
- Reducción del tiempo de oxidación o temperatura T_{ox} .

En teoría, esto sucede porque antes de la exposición y, por lo tanto, antes de la degradación, las cadenas poliméricas tienen una dimensión más grande entendida como longitud. El efecto primario de la degradación es reducir esta dimensión, con la ya conocida consecuencia de aumentar el % de cristalinidad y disminuir el punto de fusión T_m . Podemos evaluar la diferencia entre dos muestras de polipropileno, respectivamente normal y con la adición de estabilizadores.

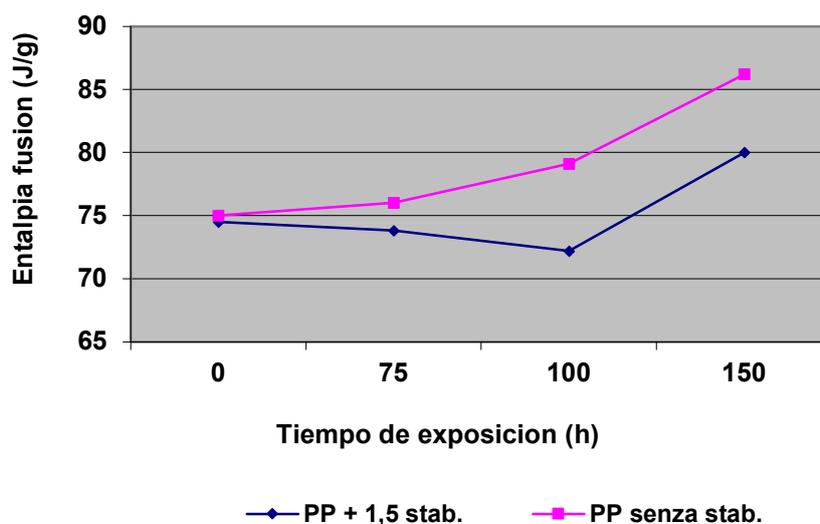


Figura 5.15.. Comparación de las entalpías de fusión entre PP estabilizado y no estabilizado. A continuación, se realizó el análisis DSC con los 4 tubos de ensayo de PP homopolímero a las 0 h, 100 h, 200 h, 300 h de exposición.

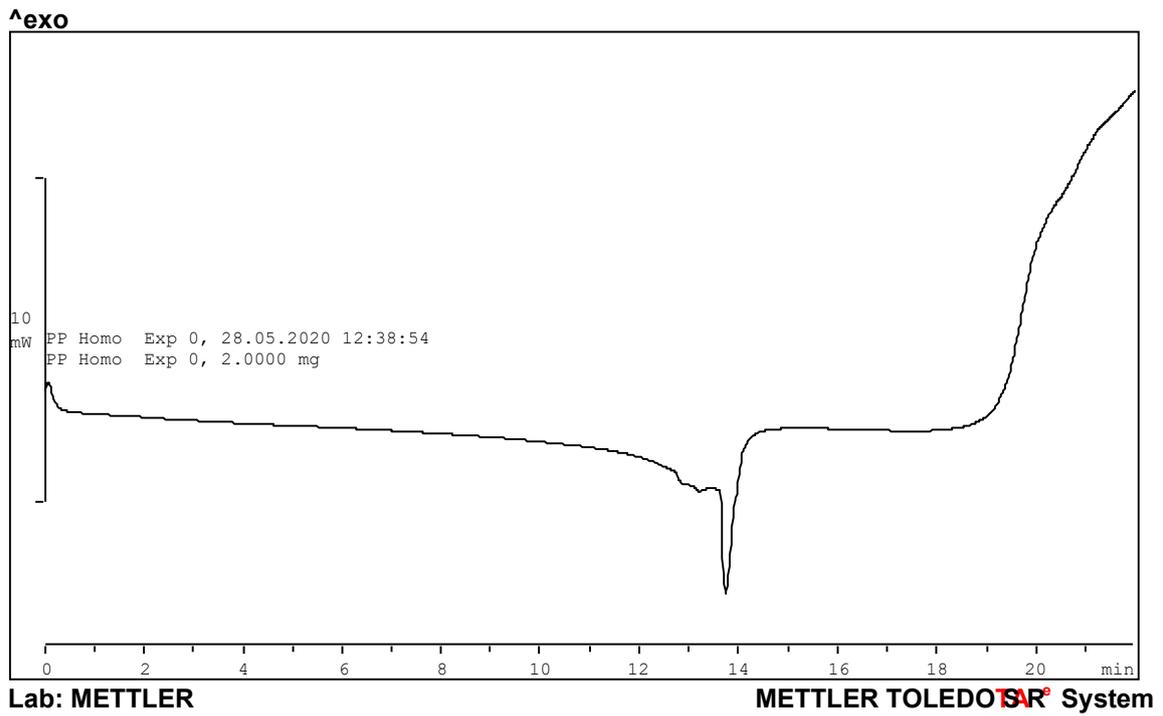


Figura 5.16. Muestra de homo PP no expuesta.

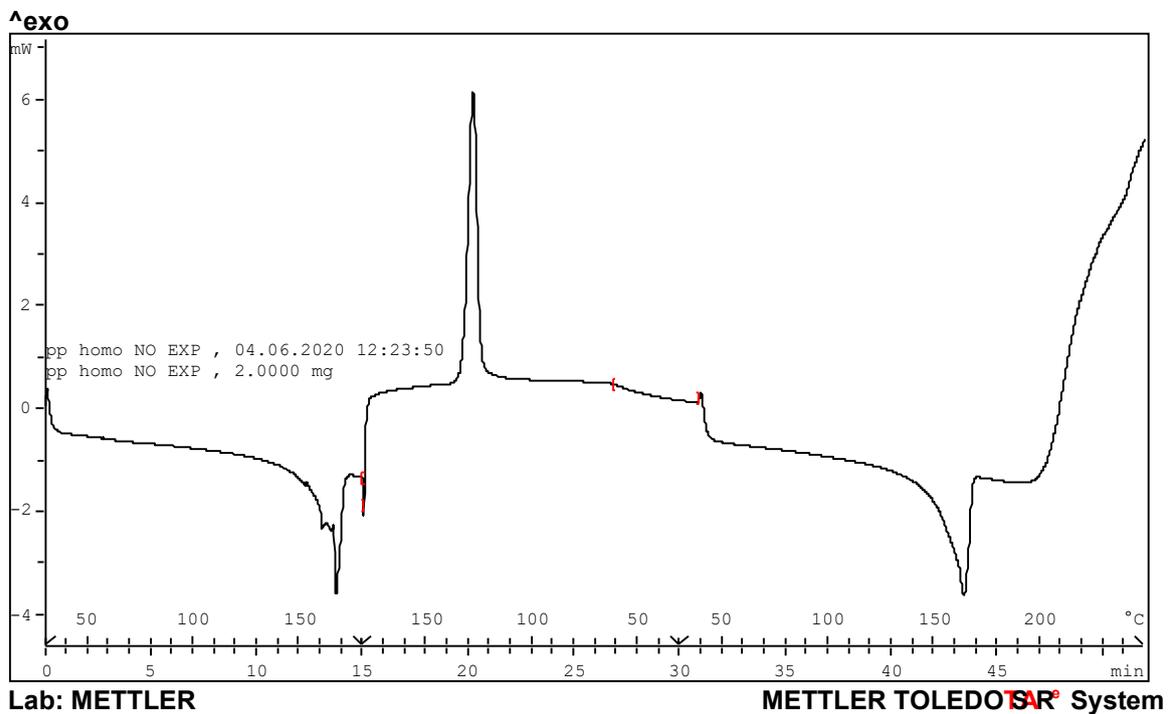


Figura 5.17. Muestra de Homo PP no expuesta con otro método: calentamiento-enfriamiento-calentamiento

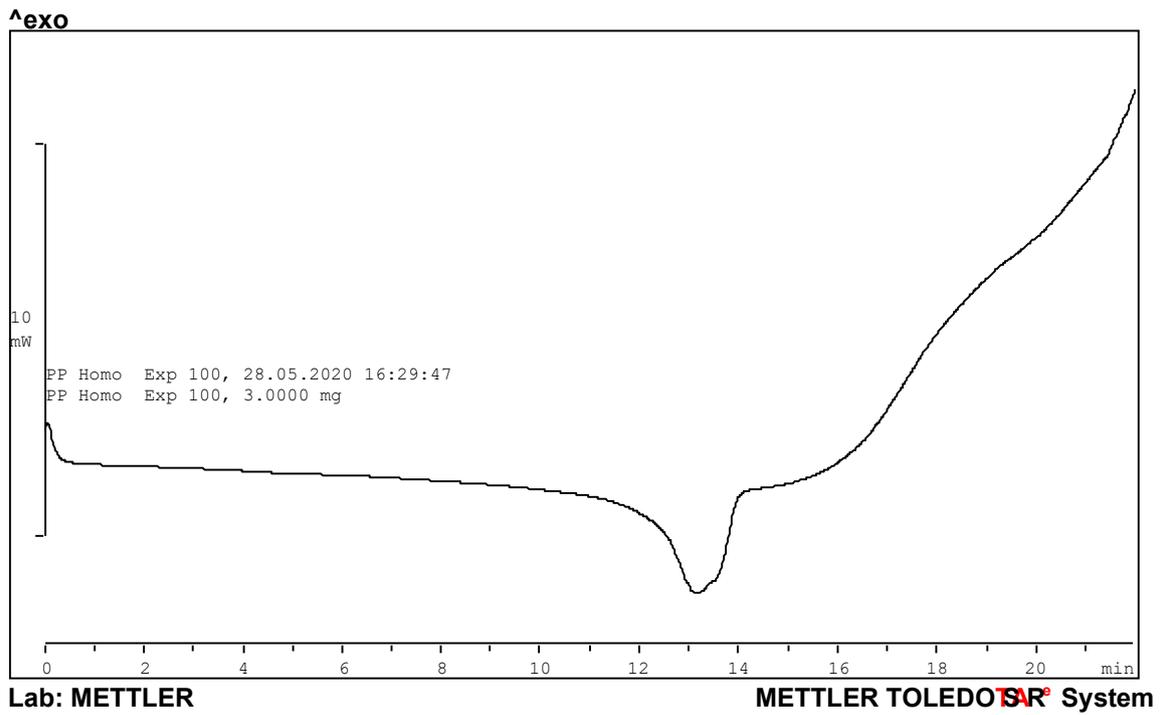


Figura 5.18.. Muestra de Homo PP expuesta a las 100h

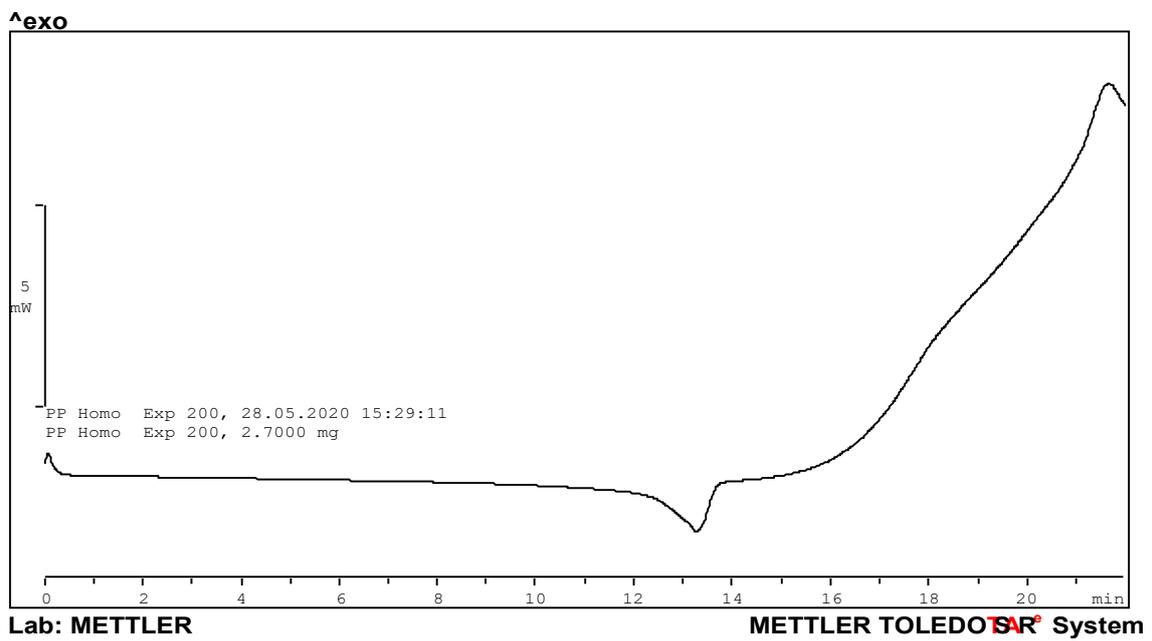


Figura 5.19. Muestra de Homo PP expuesta a las 200h

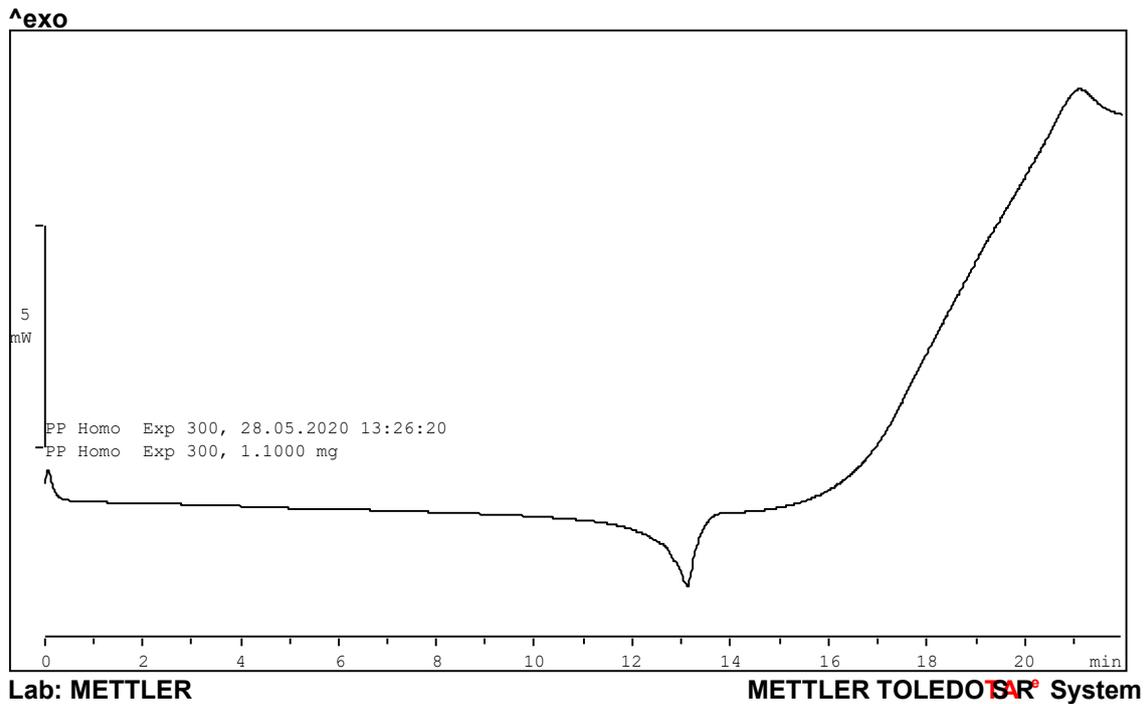


Figura 5.20. Muestra de Homo PP expuesta a 300h

Aunque los resultados están inevitablemente afectados por errores de procedimiento cuando se analiza la exposición solar parecen dejarnos entrever algo interesante que necesita ser mejor analizado.

El mecanismo de degradación de un polímero cristalino como el PP implica un proceso de cristalización que favorece la aparición de grietas superficiales bajo el efecto de una tensión externa. En las fotografías presentadas anteriormente se puede observar cómo estas grietas superficiales tienen una dirección de orientación preferente que es la perpendicular al esfuerzo al que han sido sometidas.

La longitud, espesor y densidad de las fisuras son función del tiempo de exposición, como se puede apreciar en la **Figura 5.14**. A partir de una exposición de 100 h, la duración aumenta rápidamente y luego se estabiliza a partir de las 150 h de exposición. Esta variación observada puede relacionarse con otros parámetros estructurales, significativos para el proceso de degradación, y determinados por calorimetría diferencial, como el comportamiento frente a la oxidación y la variación del % de cristalinidad.

El polipropileno es un material muy sensible a la oxidación a temperaturas relativamente bajas. Este comportamiento se acelera si el material ha sufrido degradación térmica, como se puede ver en la **Figura 5.22**. De la misma forma que la aparición de grietas, vemos que la variación de la temperatura de oxidación presenta un comportamiento asintótico, con la única diferencia de que este comportamiento ahora se da para tiempos de exposición más cortos.

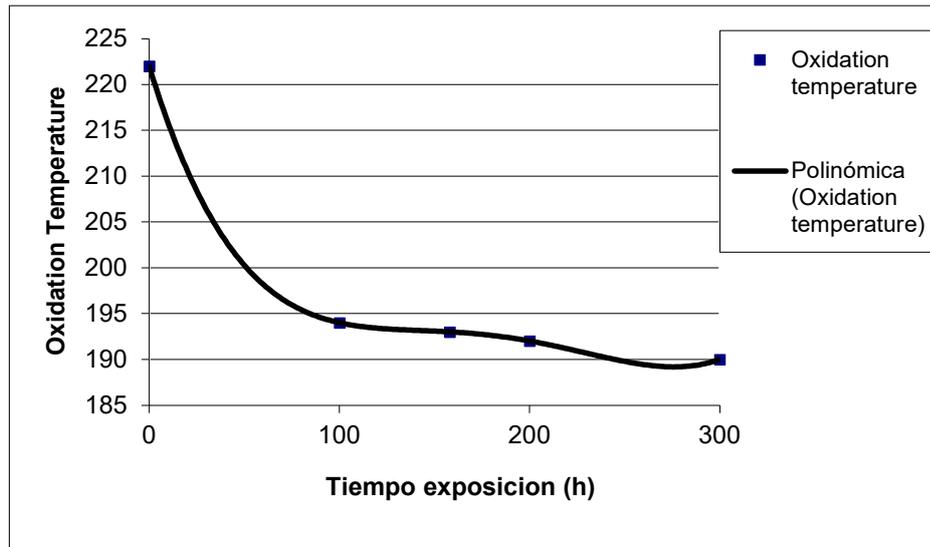


Figura 5.21. Variación de la temperatura de oxidación para diferentes tiempos de exposición

En general, los dos primeros parámetros (tiempo o temperatura de oxidación, % de cristalinidad) son más sensibles a los procesos de degradación que la variación de la temperatura de fusión T_m , pero sus variaciones son diferentes.

Como primera aproximación, el % de cristalinidad y la temperatura de oxidación tienen un comportamiento similar, pero a medida que la temperatura alcanza un valor mínimo, el % de cristalinidad aumenta a lo largo del proceso de degradación.

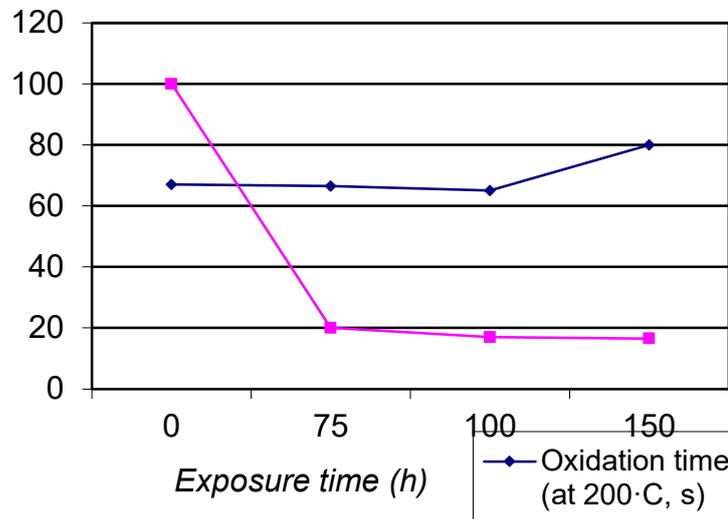


Figura 5.22. Variación de diferentes indicadores de degradación para varias exposiciones

También podemos determinar de manera aproximada, mediante el análisis de superficie bajo el microscopio, la variación en la longitud de las grietas para diferentes tiempos de exposición a Xenotest.

Como primera aproximación, esta variación tiene un carácter exponencial, es decir, inicialmente el crecimiento de las grietas comienza rápidamente, y luego se estabiliza durante largos tiempos de exposición.

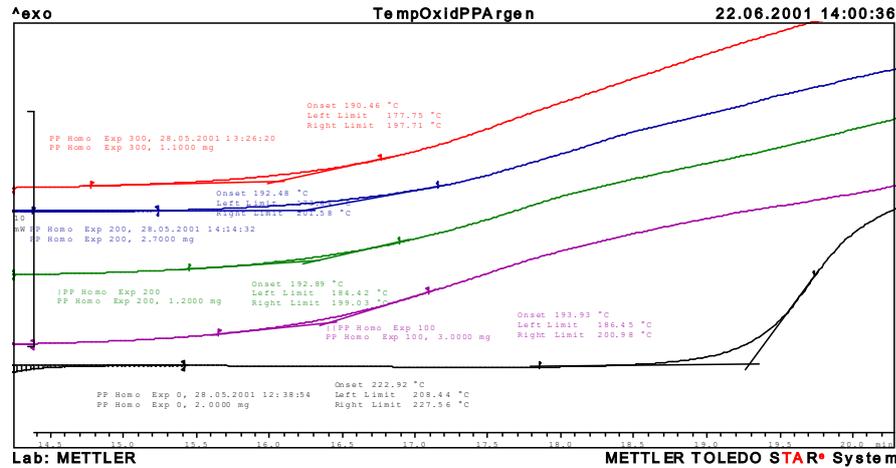


Figura 5.23. Tiempo de oxidación, para las distintas muestras de PP utilizadas

Un análisis de estos resultados sugiere dos mecanismos diferentes de degradación para el Polipropileno; Al principio, la degradación afecta al área amorfa del polímero, esto se puede observar en los parámetros de la temperatura de oxidación, empieza con un incremento alcanzando un punto asintótico de una forma rápida. Sin embargo, la degradación del área cristalina necesita de un tiempo de inducción para que tenga lugar, en ambos casos la variación de ciertas propiedades puede ser ajustadas a expresiones de tipo:

$$\partial X = F \left[(1 - \exp(-Kt)) \right]^2$$

Siguiendo el mismo modelo que puede ser observado durante la biodegradación, siendo K la constante de degradación

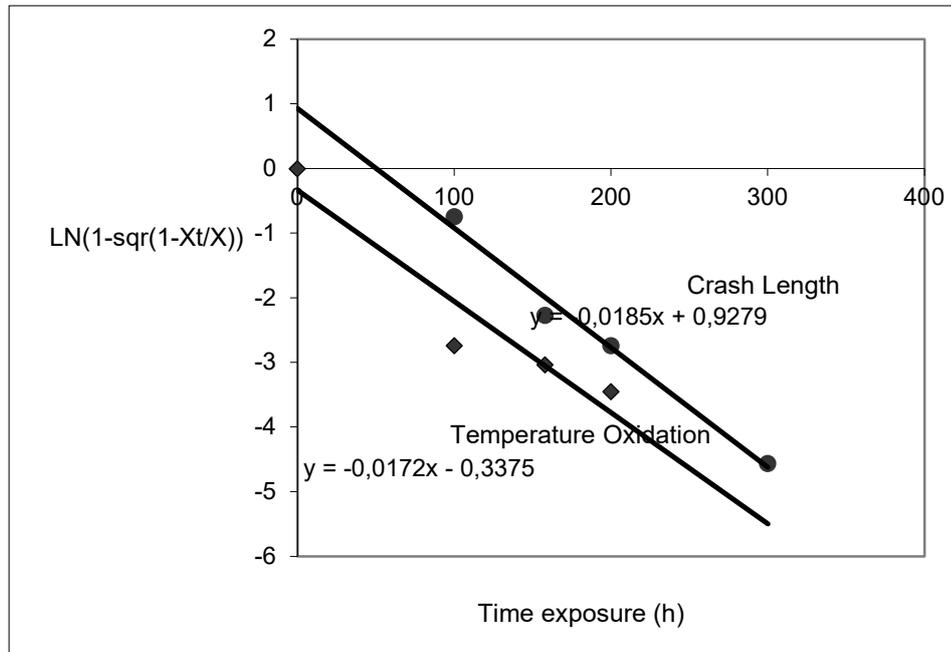


Figura 5.24.. Gráfico de temperatura de oxidación y longitud de las grietas

5.3.3 Análisis mecánico

Para finalizar, y una vez comprobado la calidad del reciclado hemos analizado la posibilidad de uso del polipropileno reciclado desde el punto de vista mecánico, mejorándolo mediante el proceso de mezcla. Cada material posee una serie de propiedades cuyos valores oscilan entre unos márgenes más o menos amplios.

Las mezclas de polímeros aparecen con el fin mejorar y/o compensar ciertas propiedades que puedan resultar insuficientes o desequilibradas para determinadas aplicaciones. No debemos confundir estos dos términos Copolímeros y Mezclas, ya que, aunque en ambos casos hacen referencia a materiales formados por la unión de dos o más plásticos, el concepto de copolímero y de mezcla es muy diferente.

En un copolímero las macromoléculas están formadas por fragmentos de cada plástico que compone el copolímero en cuestión, unidos entre sí mediante enlaces químicos; presentando las distintas macromoléculas el mismo aspecto. Los copolímeros se forman durante la polimerización y sus fases no son separables.

En una mezcla aparecen las macromoléculas de cada plástico de forma independiente, sin que se produzcan ni intrusiones de unos materiales en otros ni enlaces químicos entre ellos. Se puede decir que son, en los plásticos, equivalentes a las aleaciones en los metales. Las mezclas se forman por mezclado mecánico de los componentes, pudiendo ser separados en ocasiones mediante procesos fisicoquímicos.

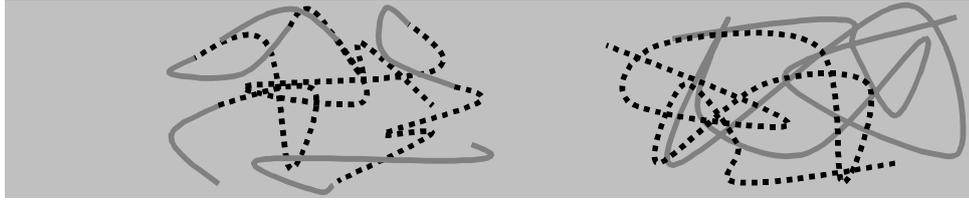


Figura 5.25. Estructura de un copolímero y de una mezcla respectivamente

Para obtener una buena homogeneidad entre los materiales estos han de ser afines. Si los materiales son incompatibles se producirán estructuras laminares y/o fibrilares de escasa cohesión y adhesión entre las mismas que repercutirán en pobres e irregulares propiedades mecánicas.

Las mezclas de polipropileno suelen hacerse con otras poliolefinas, como el polietileno de alta o baja densidad, con las que combina perfectamente. Los cambios producidos en las propiedades al mezclar distintos polímeros presentan con frecuencia gráficos no lineales, en los que aparecen etapas bien definidas con diferentes pendientes.

Esto es lo que se observa en las **Figuras 5.26 y 5.27**, en los que se han añadido las líneas de tendencia característica de cada zona. Como norma general, al mezclar dos materiales, en nuestro caso dos poliolefinas, se suelen producir tres etapas, dentro de las cuales la variación de las propiedades puede ajustarse a una recta de forma más o menos precisa.

En la **Figura 5.26**, se observa como para porcentajes altos o bajos de polietileno, pequeñas variaciones de este afectan de forma importante al módulo elástico de la mezcla; presentándose una menor influencia para proporciones medias de estos componentes.

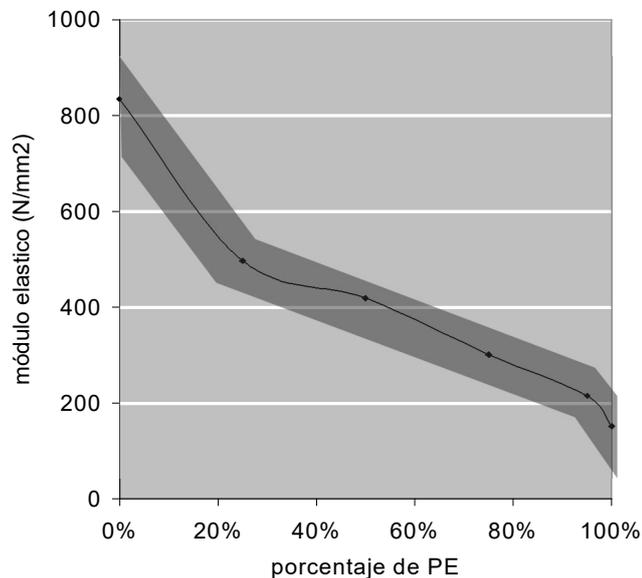


Figura 5.26. Variación del módulo elástico a medida que se aumenta el porcentaje de polietileno de la mezcla. En el experimento se empleó polipropileno copolímero y polietileno de baja densidad; ambos reciclados.

En la resistencia a la tracción, sin embargo, se produce el fenómeno contrario, produciéndose las grandes variaciones de resistencia para las proporciones medias de los componentes. El objetivo más frecuentemente perseguido mediante mezclas es el de mejorar la resistencia al impacto de un material rígido (o viceversa) sin que esta se vea afectada en demasía. De esta forma las zonas de trabajo más interesantes serán aquellas en las que, mientras las buenas propiedades del material se mantienen o empeoran de forma contenida, las malas propiedades mejoran de forma más acusada.

En la práctica resulta más fácil mejorar la rigidez de un material blando añadiendo pequeños porcentajes de otro rígido que mejorar el impacto de uno rígido añadiendo otro flexible, ya que en este caso la primera consecuencia suele ser una rápida disminución del módulo elástico.

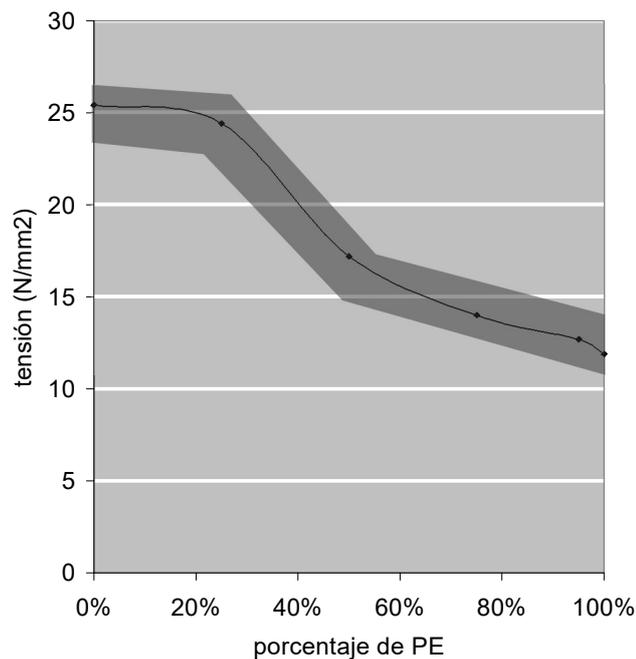


Figura 5.27. Variación de la resistencia a la tracción a medida que se aumenta el porcentaje de polietileno de la mezcla. En el experimento se empleó polipropileno copolímero y polietileno de baja densidad; ambos reciclados.

Para ilustrar este segundo caso hemos mezclado un polipropileno homopolímero con un polietileno metalocénico de última generación. Este polietileno, perteneciente a la creciente familia de los termoplásticos elastómeros (TPE), está polimerizado con octenos lo que le confiere una densidad muy baja, en torno a los 0.86 g/cm³, por lo que se le conoce por este nombre, “polietileno de muy baja densidad” (LLDPE). La grana natural recuerda a la silicona, tanto por su transparencia como por su elasticidad.

La **Figura 5.28.** muestra el balance de propiedades obtenidas para dicha mezcla en función del porcentaje de cada componente. La mezcla se ha realizado hasta una proporción máxima del 20% de PE, extrapolando hasta el 25%.

Lo más destacable a la vista del gráfico es la pérdida de rigidez para las concentraciones más bajas de polietileno sin lograr aumentos significativos de resistencia al impacto. A partir del

10 o el 15% si que se observa un despegue de dicho valor; por el contrario, la rigidez queda muy mermada.

Los copolímeros polipropileno-polietileno superan en todo momento las propiedades mecánicas de estas mezclas.

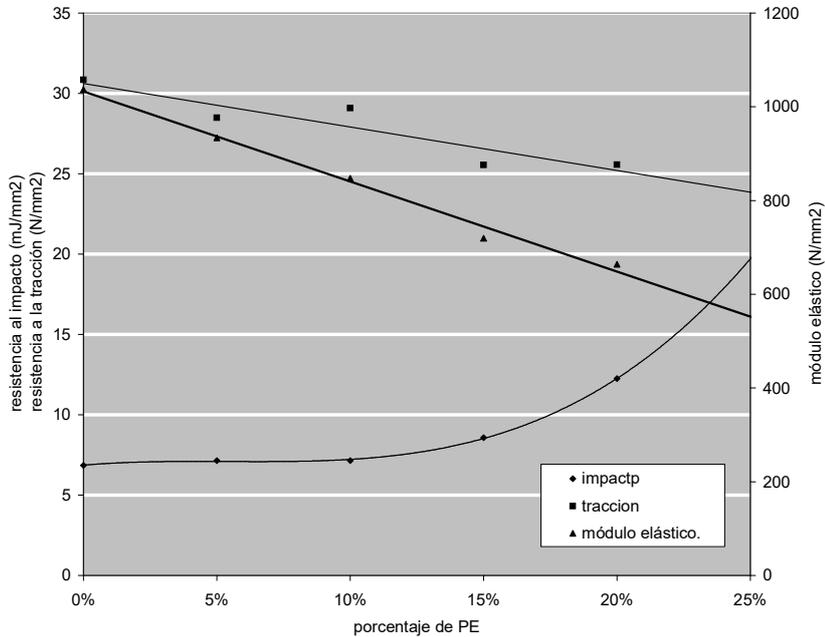


Figura 5.28. Variación de las propiedades mecánicas más significativas en función del porcentaje de polietileno. Los materiales empleados son el polipropileno homopolímero Repsol 050 y polietileno termoplástico-elastómero Engage.

En ocasiones las propiedades de una mezcla pueden superar a las de sus elementos constitutivos sin mezcla. La densidad es una de las propiedades en las que este fenómeno se manifiesta con más frecuencia. La **Figura 5.29** muestra la curva densidad en función de la tasa de polietileno, observándose un aumento de esta hasta los 0.89 g/cm³; por encima de la del propileno (0.88 g/cm³) y la del etileno (0.86 g/cm³) por separado. Este fenómeno es debido a que las geometrías moleculares de los materiales se complementan, permitiendo así que huecos dejados por las moléculas de propileno sean llenados por moléculas de etileno.

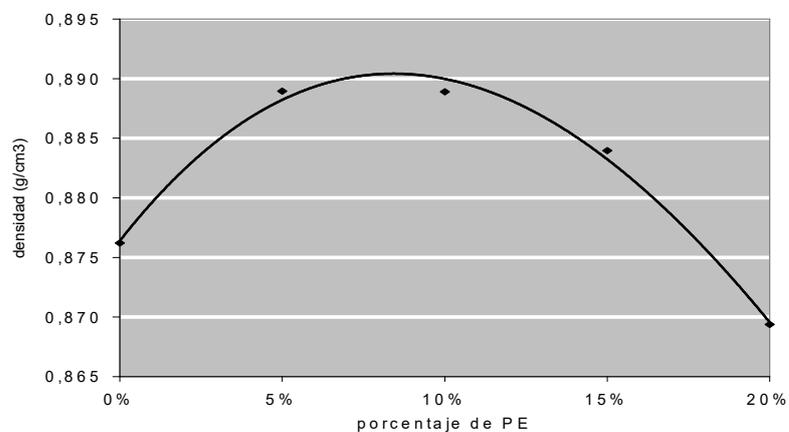


Figura 5.29. Densidad de la mezcla en función de la concentración de polietileno.

Otro punto importante mejorable en ocasiones empleando mezclas es la mejora de las propiedades reológicas del material. En este caso los parámetros a tener en cuenta son la temperatura de plastificación de cada material y el índice de fluidez de los mismos. En estos casos de lo que se trata es de hacer que el material añadido actúe como lubricante del material base y de esta forma aumentar la capacidad de llenado del segundo.

En ocasiones, sobre todo en condiciones extremas de velocidad y presión de inyección, se producen separaciones de los elementos mezclados, de forma que el más fluido ocupa las posiciones más alejadas de los bebederos mientras que el menos fluido permanece en las zonas cercanas al mismo; obteniéndose piezas no aptas con distribuciones irregulares de propiedades.

La **Figura 5.30** muestra la relación concentración de etileno / volumen inyectado para varias presiones de inyección, observándose un descenso del volumen inyectado a medida que se aumenta dicha concentración; ya que el polietileno empleado presenta un menor índice de fluidez a 200 °C (temperatura de inyección) que el polipropileno de base. Variando la velocidad de inyección sucede lo mismo, pero en menor medida gráfico.

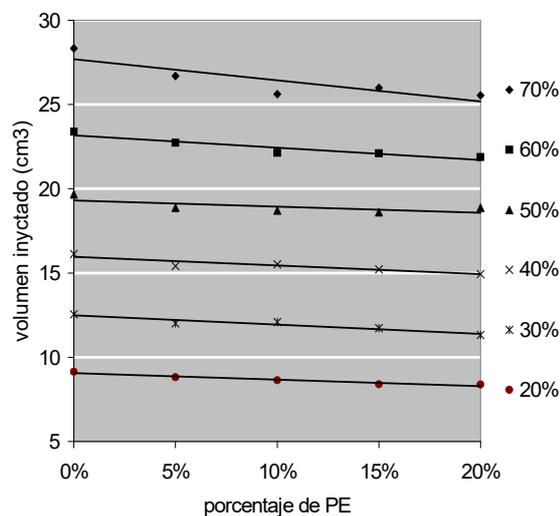


Figura 5.30. Volumen de material inyectado en función de la concentración de etileno para diferentes presiones de inyección. El ensayo se realizó en una Margarit JM85 de 85 toneladas a 200°C y 20% de velocidad de inyección. El molde empleado fue una espiral de 20x2mm de sección a 20 °C.

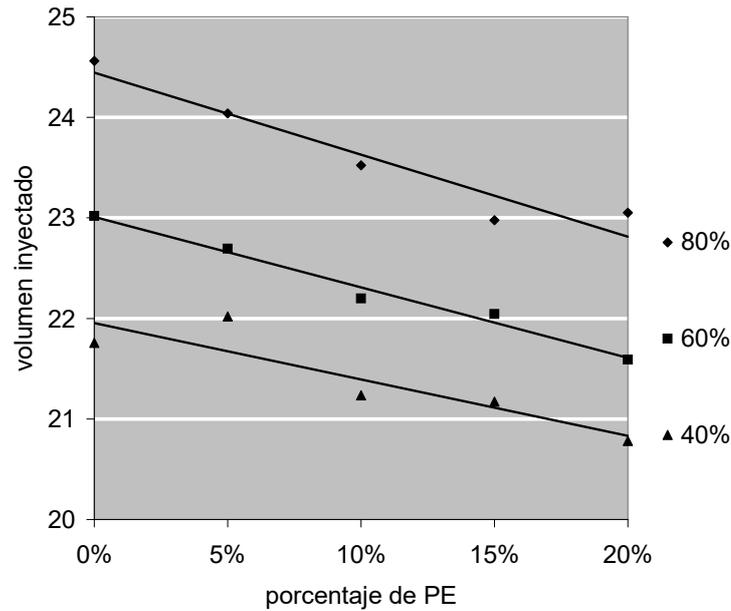


Figura 5.31. Volumen de material inyectado en función de la concentración de etileno para diferentes velocidades de inyección. El ensayo se realizó en una Margarit JM85 de 85 toneladas a 200°C y 50% de presión de inyección. El molde empleado fue una espiral de 20x2mm de sección a 20 °C.

5.4 Conclusiones

La variación de las grietas provocadas por la exposición a la radiación Xenotest, nos indica que esta variación tiene un carácter exponencial, en una primera fase el crecimiento de las grietas comienza de una forma rápida dando paso a una estabilización incluso para largos periodos de exposición.

El polipropileno es un material muy sensible a la oxidación incluso a bajas temperaturas, este comportamiento se ve acelerado si el material ha sufrido una degradación térmica previamente. La degradación del polipropileno obedece a dos mecanismos distintos, en primer lugar, se produce una degradación del área amorfa y posteriormente sería el área cristalina que necesitaría una energía de inducción para que pudiera llevarse a cabo

Como conclusión decir que el polipropileno no mejora las propiedades de tracción mezclándolo con polietileno, ya que las propiedades de este último son inferiores prácticamente, en cualquier caso. Sin embargo, el polipropileno mejora considerablemente sus propiedades de proceso, es capaz de mejorar el comportamiento ante los esfuerzos cizalla, manteniendo el impacto prácticamente invariable siempre que los porcentajes no superen el 10%. El uso de polipropileno reciclado es por tanto una alternativa muy viable para su empleo en envases cosméticos.

5.5 Bibliografía

1. HA Maddah - Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 2016
2. Galli, P., S. Danesi, and T. Simonazzi. "Polypropylene based polymer blends: fields of application and new trends." *Polymer Engineering & Science* 24.8 (1984): 544-554.
3. Shibata, Mitsuhiro, Zhu Xiaochuan, and Ryutoku Yosomiya. "Impact properties of the polymer blend of polypropylene and thermoplastic elastomer." *Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry* 35.7 (1998):1207-1215
4. M Małek, M Jackowski, W Łasica, M Kadela - Characteristics of recycled polypropylene fibers as an addition to concrete fabrication based on portland cement. *Materials*, 2020 - mdpi.com
5. "A. Conforti, F. Minelli, A. Tinini, G.A. Plizzari. Influence of polypropylene fibre reinforcement and width-to-effective depth ratio in wide-shallow beams. *Engineering Structures*. Volume 88, 1 April 2015, Pages 12-21"
6. Himmelsbach, M.; Buchberger, W.; Reingruber, E. Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 1213– 1219
7. John N. Hahladakis a,*, Costas A. Velis a,*, Roland Weber b, Eleni Iacovidoua, Phil Purnell a. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials* 344 (2018) 179–199
8. A.L. Andrady, M.A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B: Biol. Sci.* 364 (2009) 1977–1984
9. Jiri Akrman, Marie Kaplanova. The coloration of polypropylene fibres with acid dyes. *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. Volume 111, Issue 5 1995. Pages 159-163
10. Carolin Fleischmann , Melanie Lievenbrück , Helmut Ritter. *Polymers and Dyes: Developments and Applications*. *Polymers* 2015, 7(4), 717-746.
11. A. Engelhart, *The Fiber Year 2009/10. A World Survey on Textile and Nonwovens Industry*, Oerlikon Textile GmbH & Co. KG, Remscheid, 2010
12. C. Paolo. The discovery of isotactic polypropylene and its impact on pure and applied science. *J. Polym. Sci. Part A, Pol. Chem.* 2004, 42, (3), 396
13. P. Corradini, V. Petraccone, B. Pirozzi. The role of intermolecular interactions in determining the mode of packing of crystalline polymers. Energy calculations on isotactic polypropylene. *European Polymer Journal* Volume 19, Issue 4, 1983, Pages 299-304
14. Anatoli Lisovskii, Michael Shuster, Michael Gishvoliner, Gershon Lidor, Moris S. Eisen. Polymerization of propylene by mixed Ziegler–Natta and metallocene catalysts. *APPLIED ORGANOMETALLIC CHEMISTRY*, VOL. 12, 401–408 (1998)

15. Shent, H., Pugh, R. J., & Forssberg, E. A review of plastics waste recycling and the flotation of plastics. *Resources, Conservation and Recycling*, 25(2), 85-109, 1999. doi: 10.1016/S0921-3449(98)00017-2.
16. Raj, M., Patel, H., Raj, L., & Patel, N. Studies on mechanical properties of recycled polypropylene blended with virgin polypropylene. *International Journal of Science Inventions Today*, 2(3), 194-203, 2013.
17. Aurrekoetxea, J., Sarrionandia M. A., Urrutibeascoa I., & Maspoch, M. L. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. *Journal of Materials Science*, 36(11), 2607-2613, 2001. doi: 10.1023/A:1017983907260.
18. Bahlouli, N., Pessey, D., Raveyre, C., Guillet, J., Ahzi, S., Dahoun, A., & Hiver, J. M. Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. *Materials and Design*, 33(1), 451-458, 2012. doi: 10.1016/j.matdes.2011.04.049.
19. LG Barbosa, M Piaia, GH Ceni .Analysis of impact and tensile properties of recycled polypropylene. - *International Journal of Materials ...*, 2017
20. F Gu, P Hall, NJ Miles Performance evaluation for composites based on recycled polypropylene using principal component analysis and cluster analysis. - *Journal of Cleaner Production*, 2016 .
21. Azuma, Y.; Takeda, H.; Watanabe, S.; Nakatani, H. Outdoor and accelerated weathering tests for polypropylene and polypropylene/talc composites: A comparative study of their weathering behavior. *Polym. Degrad. Stab.* 2009, 94, 2267– 2274
22. X.L. García-Montelongo, A.Martínez-de la Cruz, S.Vázquez-Rodríguez, Leticia M.Torres-Martínez .Photo-oxidative degradation of TiO₂/polypropylene films.*Materials Research Bulletin* Volume 51, March 2014, Pages 56-62
23. S. Saikrasun, S. Saengsuwan. Thermal decomposition kinetics of in situ reinforcing composite based on polypropylene and liquidcrystalline polymer. *Journal of Materials Processing Technology* 209(7):3490-3500
24. Atlas de Radiación Solar en España utilizando datos del SAF de Clima de EUMETSAT

6 CONCLUSIONES

6.1 Conclusiones

Los materiales plásticos procedentes de residuos sólidos urbanos pueden ser caracterizados mediante las técnicas de laboratorio permitiéndonos conocer los porcentajes de cada uno de ellos y facilitándonos herramientas para poder conocer cómo identificarlos y tratarlos.

Una vez identificados y separados podemos conocer qué tipo de materiales son poco compatibles con los demás, de esta manera es posible establecer porcentajes limitantes de determinados compuestos ya que es posible conocer cuál es el umbral a partir del cual los materiales obtenidos en las plantas de residuos no pueden ser incorporados a las líneas de producción si queremos un material con unas características comparables al material virgen.

Uno de los mayores inconvenientes de estos materiales es su poco peso y su elevado volumen, siendo el caso del poliestireno el más característico. Mediante procesos mecánicos previos muy sencillos es posible reducir estos volúmenes tan elevados sin necesidad de transportar los a las plantas de tratamiento y sin que se produzca una degradación de sus características mecánicas.

La incorporación de materiales absorbentes como la sepiolita puede reducir el problema de los olores en los materiales reciclados, sin embargo, sus características mecánicas se ven muy afectadas por lo que esta incorporación deberá ser estudiada con la incorporación de otros aditivos de manera que no se imposibilite su uso.

La clasificación e identificación en las plantas de producción es de suma importancia ya que una buena clasificación impide que pequeños porcentajes de otros polímeros ocasionen unas malas características de estos materiales reciclados si los comparamos con material virgen.

El polipropileno es un material muy sensible a la oxidación incluso a bajas temperaturas, este comportamiento se ve acelerado si el material ha sufrido una degradación térmica previamente. La degradación del polipropileno obedece a dos mecanismos distintos, en primer lugar, se produce una degradación del área amorfa y posteriormente sería el área cristalina que necesitaría una energía de inducción para que pudiera llevarse a cabo.

En resumen, la necesidad de resolver un problema formidable pasa por dotar a los ámbitos científicos y técnicos de personal y medios suficientes para conseguir que el problema de los residuos plásticos acabe siendo una oportunidad de aumentar el conocimiento científico y seamos capaces de revertir la situación.

7 APÉNDICES

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Códigos y usos de los plásticos más frecuentes.	7
Tabla 1.2. Densidades y % en los RSU de los principales plásticos.	32
Tabla 3.1. Generación porcentual de residuos por sectores estimada en 302 millones de Tn en el año 2015.....	46
Tabla 3.2. Generación Porcentual de residuos por tipo de material plástico estimada en el año 2015.....	47
Tabla 3.3. Valores de los parámetros de solubilidad calculados a partir de Small molar attraction constants.	53
Tabla 3.4. Valores de tiempos de retención para las tres sustancias.	59
Tabla 3.5. resumen de resultados para EPS recuperado y PS virgen.	60
Tabla 4.1 Codificación de las muestras HDPEw. sepiolita.....	71
Tabla 4.2. Identificación del material mediante FTIR de los fragmentos de las muestras A y B analizadas.	87
Tabla 4.3. Valores de Índice de Fluidez (MFI) del material HDPEw después del proceso de extrusión analizado a diferentes temperaturas.....	90
Tabla 4.4. Valores del ensayo de tracción del material HDPEwr.	91
Tabla 4.5. Valores del comportamiento mecánico de los materiales HDPEw con sepiolita.....	95
Tabla 4.6. temperatura de fusión T_m , Temperatura de Cristalización T_c , entalpia de fusión ΔH_m , cristalinidad X_c , temperatura de inicio de degradacion $T_{5\%}$, temperatura de máxima velocidad de descomposición T_{max} , temperatura final de descomposición T_f y % de pérdida de masa al final de la descomposición (M_f) de las muestras HDPEw con sepiolita.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Produccion Mundial en Europa EU27 y en todo el mundo desde 1950 hasta 2018. Informe Plastics Europe 2018	4
Figura 1.2. Distribución de la producción mundial por continentes.....	4
Figura 1.3. Distribución por sectores industriales en 2017. Fuente Plastics Europe 2017 (PEMRG)	6
Figura 1.4. Distribución por tipo de Plástico en 2016. Fuente (PEMRG)	6
Figura 1.5. Etapas de un análisis de Ciclo de vida. ISO 14040.....	9
Figura 1.6 Jerarquía de opciones en el sistema de gestión.....	14
Figura 1.7. Composición del RSU en España en el año 2017. Fuente Ecoembes.....	16
Figura 1.8. Esquema de Gestión de RSU mediante contenedores.....	17
Figura 1.9. Clasificación de los distintos tipos de reciclado	20
Figura 1.10. Utilización de los residuos plásticos en la UE en el año 2016. Fuente Plastics 2017.	22
Figura 1.11. uso en España de los residuos plásticos en 2016. Fuente Plastics Europe 2017	23
Figura 1.12. Distribución en la UE del uso de envases plásticos en 2016 procedentes de vertedero. Fuente Plastics Europe 2017.	23
Figura 1.13. Distribución en España del uso de envases plásticos procedentes de vertedero. Fuente Plastics Europe 2017.	24
Figura 1.14. Símbolo del Punto Verde.....	24
Figura 1.15. Tapa de ABS metalizada, interior de POM y disco de PS, cubilete de PP pegado en el interior del tarro de PMMA.....	26
Figura 1.16. Nuevo ecodiseño con posibilidad de sustitución del cubilete interior de PP.	26
Figura 3.1. Porcentaje de residuos plásticos no gestionados por regiones en el año 2015[2]... 46	46
Figura 3.2. sistema de reducción de volumen para el reciclaje	49
Figura 3.3. Efecto de la presencia de un 5% de impurezas en las propiedades mecánicas del Poliestireno reciclado.....	51
Figura 3.4. Espectros comparativos de POM,PS recuperado contaminado y sin contaminación.	52
Figura 3.5. Curvas calorimétricas de PS recuperado sin contaminación y contaminado con 2% y 6% de polipropileno.	52
Figura 3.6. Estructura bidimensional del Di(2-ethylhexyl) phthalate. C ₂₄ H ₃₈ O ₄ o C ₆ H ₄ (COOC ₈ H ₁₇) ₂	54
Figura 3.7. Variación de la energía de rotura para mezclas HIPS/PVC con y sin plastificante....	55
Figura 3.8. Espectro de IR del EPS, EPS recuperado y PS cristal.....	56
Figura 3.9. Curvas normalizadas DSC del EPS, EPS recuperado y PS cristal.....	57
Figura 3.10. curvas normalizadas TGA del EPS y del EPS recuperado.....	57
Figura 3.11. Curvas normalizadas TGA del EPS recuperado y del PS cristal.....	58

Figura 3.12. Gráfico de la Pirolisis con detección Masas del EPS recuperado y del PS cristal.	59
Figura 4.1 Muestra HDEPws suministrada por ACTECO.....	68
Figura 4.2 Material HDEPw recuperado extrusión HDPEwr.....	69
Figura 4.3. Material recuperado mediante extrusión y posterior inyectado.....	70
Figura 4.4.. Muestra A del material HDPEw.	73
Figura 4.5. Espectro FTIR del fragmento verde de la muestra A.....	73
Figura 4.6.. Espectro FTIR del fragmento blanco triangular de la muestra A.	74
Figura 4.7. Espectro FTIR del fragmento gris de la muestra A.	74
Figura 4.8.Espectro FTIR del fragmento blanco alargado de la muestra A.	75
Figura 4.9. Espectro FTIR del fragmento marrón de la Muestra A.....	75
Figura 4.10. Espectro FTIR del fragmento azul de la Muestra A.	76
Figura 4.11. Muestra B del material HDPEw.	76
Figura 4.12.. Espectro FTIR del fragmento verde oscuro de la Muestra B.....	77
Figura 4.13. Espectro FTIR del fragmento rojo de la Muestra B.	77
Figura 4.14.. Espectro FTIR del fragmento azul de la Muestra B.	78
Figura 4.15.. Espectro FTIR del fragmento blanco de la Muestra B.	78
Figura 4.16.. Espectro FTIR del fragmento verde claro de la Muestra B.....	79
Figura 4.17.. Espectro FTIR del fragmento negro de la Muestra B.	79
Figura 4.18.. Espectro FTIR del fragmento verde limpio de la Muestra A.	80
Figura 4.19.. Espectro FTIR del fragmento blanco-triangular limpio de la Muestra A.....	81
Figura 4.20.. Espectro FTIR del fragmento gris limpio de la Muestra A.....	81
Figura 4.21.. Espectro FTIR del fragmento blanco alargado limpio de la Muestra A.....	82
Figura 4.22.. Espectro FTIR del fragmento marrón limpio de la Muestra A.	82
Figura 4.23. Espectro FTIR del fragmento azul limpio de la Muestra A.	83
Figura 4.24. Espectro FTIR del fragmento verde oscuro limpio de la Muestra B.....	83
Figura 4.25. Espectro FTIR del fragmento rojo limpio de la Muestra B.	84
Figura 4.26. Espectro FTIR del fragmento azul limpio de la Muestra B.	84
Figura 4.27. Espectro FTIR del fragmento blanco limpio de la Muestra B.....	85
Figura 4.28. Espectro FTIR del fragmento verde claro limpio de la Muestra B.....	85
Figura 4.29. Espectro FTIR del fragmento negro limpio de la Muestra B.	86
Figura 4.30.Espectro FTIR del material (HDPEwr) después de su homogeneización mediante extrusión e inyección.	87
Figura 4.31. Gráfico calorimétrico dinámico y en atmósfera de N2 del material HDPEwr.....	88
Figura 4.32. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.....	89
Figura 4.33. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.....	92

Figura 4.34. Gráfico calorimétrico dinámico-isotérmico y en atmósfera de aire del material HDPEwr.....	92
Figura 4.35. Normalización de los picos de Vertedero realizada a partir del valor 20.39.	93
Figura 4.36. Normalización de los picos de Extrusión realizada a partir del valor 20.39.....	93
Figura 4.37. Normalización de los picos de Inyección realizada a partir del valor 20.39.	94
Figura 4.38. Caracterización mecánica, resistencia máxima, alargamiento a la rotura y energía absorbida mediante impacto Charpy de las muestras HDPEw con sepiolita PANSIL.	95
Figura 4.39. Caracterización mecánica, resistencia máxima, alargamiento a la rotura y energía absorbida mediante impacto Charpy de las muestras HDPEw con sepiolita B20.	96
Figura 4.40. Curvas tensión-deformación de las muestras HDPEw con a) PANSIL al 5, 10 y 15% en peso y b) B20 al 5, 10 y 15% en peso.	97
Figura 4.41. Imágenes FESEM de la superficie de fractura de impacto a 250X de las muestras: a) HDPEw, b) HDPEw-5P, d) HDPEw-10P, f) HDPEw-15P, c) HDPEw-5B20, c) HDPEw-10B20 y g) HDPEw-15B20.	98
Figura 4.42. Gráficos calorimétricos de las muestras HDPEw con sepiolita, a) PANSIL al 5, 10 y 15 % en peso y b) B20 al 5, 10 y 15 % en peso.....	99
Figura 4.43. Curvas TGA de las muestras HDPEw con sepiolita PANSIL al 5, 10 y 15 % en peso.	101
Figura 4.44. Curvas TGA de las muestras HDPEw con sepiolita B20 al 5, 10 y 15 % en peso. ..	101
Figura 5.1 Estructura del PP	107
Figura 5.2. Símbolo de reciclaje del PP.	108
Figura 5.3. Espectro de radiación solar.	110
Figura 5.4-. Irradiación global, directa y difusa en Alicante(1983-2005)	110
Figura 5.5. PP Homopolímero no expuesto (200 x)	112
Figura 5.6. PP Homopolímero después de 100 horas de exposición (200 x)	113
Figura 5.7. PP Homopolímero tras 160 h de exposición (200 x)	113
Figura 5.8. PP Homopolímero tras 200 h de exposición (200 x)	114
Figura 5.9. PP Homopolímero después de 300 horas de exposición (200 x)	114
Figura 5.10. Polipropileno homopolímero tras 300 horas de exposición (200 x)	115
Figura 5.11. PP + 10% Santoprene después de 200 horas de exposición (200 x)	115
Figura 5.12. PP + 10% Santoprene después de 300 horas de exposición (200 x)	116
Figura 5.13. Variación indicativa del Índice Amarillo para el polipropileno según las horas de exposición.....	116
Figura 5.14. Variación orientativa del tamaño medio de fisura para diferentes tiempos de exposición.....	117
Figura 5.15.. Comparación de las entalpías de fusión entre PP estabilizado y no estabilizado. A continuación, se realizó el análisis DSC con los 4 tubos de ensayo de PP homopolímero a las 0 h, 100 h, 200 h, 300 h de exposición.....	117
Figura 5.16. Muestra de homo PP no expuesta.	118

Figura 5.17. Muestra de Homo PP no expuesta con otro método: calentamiento-enfriamiento-calentamiento	118
Figura 5.18.. Muestra de Homo PP expuesta a las 100h.....	119
Figura 5.19. Muestra de Homo PP expuesta a las 200h.....	119
Figura 5.20. Muestra de Homo PP expuesta a 300h.....	120
Figura 5.21.Variación de la temperatura de oxidación para diferentes tiempos de exposición	121
Figura 5.22. Variación de diferentes indicadores de degradación para varias exposiciones ...	121
Figura 5.23. Tiempo de oxidación, para las distintas muestras de PP utilizadas	122
Figura 5.24.. Gráfico de temperatura de oxidación y longitud de las grietas.....	123
Figura 5.25. Estructura de un copolímero y de una mezcla respectivamente.....	124
Figura 5.26. Variación del módulo elástico a medida que se aumenta el porcentaje de polietileno de la mezcla. En el experimento se empleó polipropileno copolímero y polietileno de baja densidad; ambos reciclados.	124
Figura 5.27.Variación de la resistencia a la tracción a medida que se aumenta el porcentaje de polietileno de la mezcla. En el experimento se empleó polipropileno copolímero y polietileno de baja densidad; ambos reciclados.	125
Figura 5.28. Variación de las propiedades mecánicas más significativas en función del porcentaje de polietileno. Los materiales empleados son el polipropileno homopolímero Repsol 050 y polietileno termoplástico-elastómero Engage.....	126
Figura 5.29. Densidad de la mezcla en función de la concentración de polietileno.....	126
Figura 5.30.Volumen de material inyectado en función de la concentración de etileno para diferentes presiones de inyección. El ensayo se realizó en una Margarit JM85 de 85 toneladas a 200°C y 20% de velocidad de inyección. El molde empleado fue una espiral de 20x2mm de sección a 20 °C.	127
Figura 5.31.Volumen de material inyectado en función de la concentración de etileno para diferentes velocidades de inyección. El ensayo se realizó en una Margarit JM85 de 85 toneladas a 200°C y 50% de presión de inyección. El molde empleado fue una espiral de 20x2mm de sección a 20 °C.	128