



Universidad deValladolid

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Análisis mecánico del material polimérico PET proveniente de botellas de plástico

Autora: Villafañe Calvo, Irene

Tutor:

Francisco Javier Santos Martín CMelM - Área de Ingeniería de los Procesos de Fabricación

Valladolid, Junio 2018

Resumen

Este trabajo estudia la resistencia mecánica del material polimérico PET por medio de ensayos de tracción. Se han considerado seis escenarios diferentes: material no degradado, degradación acuosa (en agua dulce y agua salada), degradación térmica (a altas y bajas temperaturas) y degradación con luz UV. Las variables del proceso de creación de muestras son: la orientación del corte, el proceso de corte (con láser y guillotina) y la aplicación o no de un tratamiento térmico. Los resultados demuestran claramente las buenas propiedades mecánicas de este material, incluso después de ser degradado, por lo que presenta un gran potencial para un nuevo sistema de reciclaje basado en la conservación de la integridad física de los materiales plásticos. Para lograr este nuevo sistema de reciclaje se requieren cambios en la fabricación del material, así como en los modelos de reciclaje y la legislación.

Palabras clave: ensayo de tracción, PET, reciclaje, tensión, elongación.

Índices

Índice de contenidos

Re	sume	n		3
Ínc	lices .			4
ĺ	ndice	de c	ontenidos	4
ĺ	ndice	de fi	iguras	6
ĺ	ndice	de ta	ablas	8
1.	Intro	oduc	ción	9
2.	Mer	noria	a bibliográfica	11
	2.1.	Plás	sticos	11
	2.1	.1.	Producción, uso y eliminación	11
	2.1	.2.	Plásticos en el medio ambiente	14
	2.2.	Bote	ellas de PET	22
	2.2	.1.	Polietileno de Tereftalato (PET)	22
	2.2	.2.	Fabricación de las botellas de PET	
	2.2	.3.	Reciclaje de las botellas de PET	
3.	Mét	odos	s y materiales	
	3.1.	Nor	ma ISO	
	3.2.	Dise	eño de muestras	35
	3.3.	Deg	gradación de las muestras	39
	3.3	.1.	Degradación por agua	39
	3.3	.2.	Degradación por luz UV	40
	3.3	.3.	Degradación térmica	41
	3.4.	Proc	cedimiento de los ensayos	42
4.	Res	ultad	los	43
4	4.1.	Proc	cesado de los resultados	43
	4.1	.1.	Conversión de unidades	43
	4.1	.2.	Nomenclatura de los resultados	44
	4.1	.3.	Resultados	44

4.2.	. Mue	estras de referencia	45			
4.	.2.1.	Muestras de referencia 1 - Láser	47			
4.	.2.2.	Muestras de referencia 2 – Guillotina	48			
4.3.	. Mue	estras degradadas	50			
4.	.3.1.	Módulo de Young	50			
4.	.3.2.	Elongación del punto de fluencia	53			
4.	.3.3.	Tensión del punto de fluencia	56			
4.	.3.4.	Elongación del punto de rotura	59			
4.	.3.5.	Tensión del punto de rotura	62			
4.	.3.6.	Resumen de los resultados	65			
5. D	iscusió	n	67			
6. Aı	nálisis e	económico	71			
6.1.	. Cos	tes directos	71			
6.2.	. Cos	tes indirectos	72			
6.3.	. Cos	tes totales	72			
7. C	onclusi	ones	73			
Bibliografía74						
Anexos	s		78			

Índice de figuras

Figura 1. Distribuciones del tiempo de vida de productos de ocho sectores industriales. La	
grafica sigue una distribución log-normal. Ejes: función de probabilidad de la distribución (PDF)) y
años (years). Leyenda: embalaje; productos de consumo e industriales; otros y textiles;	
electricidad y electrónica; transporte; industria maquinaria; edificación y construcción. (Geyer e	et
al. 2017)	11
Figura 2. Producción de plásticos en Europa (EU28+NO/CH) y el mundo (PlasticsEurope 2016)	12
Figura 3. Demanda de materiales plásticos en los principales sectores del mercado. Leyenda:	
agricultura, electricidad y electrónica: automoción: edificación y construcción; embalaje; otros.	
(PlasticsEurope 2016)	13
Figura 4. Producción, uso y destino global de resinas poliméricas, fibras sintéticas y aditivos	
(1950-2015; MMT). Leyendas: Producción primaria; stock en uso; desechados; incinerados;	
reciclados; secundarios. (Geyer et al. 2017)	14
Figura 5. Mapa global con cada país sombreado de acuerdo con la estimación de masa de	
residuos plásticos descontrolados (en MMT) generados en 2010 por población habitante a 50	
km de la costa.(Jambeck et al. 2015)	15
Figura 6. Resultados del modelado global de la densidad poblacional de plásticos en los	
océanos. las predicciones del modelo se dan para las cuatro clases (0.33-1.00 mm, 1.01-4.75)
mm, 4.76-200 mm y >200 mm) (Eriksen et al. 2014)	17
Figura 7. Definiciones de microplásticos en función del tamaño propuestas por varios	
autores.(da Costa et al. 2016)	18
Figura 8. Modelo conceptual que ilustra los efectos dañinos potenciales de diferentes tamaños	3
de plásticos. (da Costa et al. 2016)	19
Figura 9. Cambios en porcentaje de la elasticidad de cintas de polipropileno expuestas al aire y	y
flotando en el agua de mar en Biscayne Bay, FL (Andrady 2011)	20
Figura 10. Monómero del PET (Awaja and Pavel 2005)	22
Figura 11. Polimerización del PET (Welle 2011)	22
Figura 12. Ciclo de vida genérico de las botellas de PET	23
Figura 13. Moldeo por soplado de botellas de PET (Yang et al. 2004)	24
Figura 14. Orientación de las cadenas de PET en las botellas. Figura modificada de (Billon et al	۱.
2014)	25
Figura 15. Botellas de PET recogidas en Brasil, Europa, Japón y EE. UU. (En 1000 t) (Welle 201	1)
	28
Figura 16. Contaminantes y sus efectos en la rotura de cadenas del PET durante su reprocesad	do
(Park and Kim 2014)	29
Figura 17. Clasificación de los métodos de reciclado químico con los productos de cada reaccio	ón
(Park and Kim 2014)	30

Figura 18. Pellets de PET reciclados en distintos colores	31
Figura 19. Aplicaciones de los pellets de PET reciclados basadas en los datos de (Noone 20	(80
	31
Figura 20. Casa de dos pisos creada con botellas enteras de PET (Plastic Bottle Village 201	7).32
Figura 21. Barco 'Plastiki' creado con botellas enteras de PET (The Plastiki 2017)	33
Figura 22. Caja de plástico creada a partir del cuerpo de una botella	33
Figura 23. A. Botella completa. B. Separación por partes. C. Lámina de plástico curvada	35
Figura 24. Comparación de los métodos de corte. A. Guillotina (izda.) B. Láser (dcha.)	36
Figura 25. Espécimen tipo 2 (527-3 1995)	37
Figura 26. Espécimen tipo 5 (527-3 1995)	37
Figura 27. Colocación de las muestras en los tanques de agua	39
Figura 28. Tanques de agua: agua salada (izda.) y agua dulce (dcha.)	40
Figura 29. Lámpara de UV utilizada para la degradación de las muestras	40
Figura 30. Horno utilizado para la degradación de las muestras	41
Figura 31. Máquina de ensayo de tracción y muestra después de un ensayo	42
Figura 32. Gráfico de barras de los valores medio del módulo de Young de cada set de refer	rencia
	45
Figura 33. Puntos de fluencia medios de los ensayos de referencia	46
Figura 34. Puntos de rotura medios de los ensayos de referencia	46
Figura 35. Tensión-elongación sets de referencia. Láser	48
Figura 36. Tensión-elongación sets de referencia. Guillotina	49
Figura 37. Comparación del módulo de Young	51
Figura 38. Comparación de la elongación del punto de fluencia	54
Figura 39. Comparación de la tensión del punto de fluencia	57
Figura 40. Comparación de la elongación del punto de rotura	60
Figura 41. Comparación de la tensión del punto de rotura	63

Índice de tablas

Tabla 1. Clases de plásticos comúnmente encontrados en el entorno marino. (Andrady 2011). 14
Tabla 2. Estimaciones de residuos descontrolados en 2010 por los 20 países más
contaminantes (en unidades MMT por año)(Jambeck et al. 2015)16
Tabla 3. Resultados del modelado del total de partículas y su peso flotando en los océanos.
(Eriksen et al. 2014)
Tabla 4. Impacto medioambiental de 1kg de botellas de PET tratado en diferentes métodos de
eliminación. (Ncube and Borodin 2012)
Tabla 5. Demanda de energía primaria y calentamiento global de los diferentes escenarios de
eliminación. Datos de 1000 botellas. (Gironi and Piemonte 2011)
Tabla 6. Valores de las categorías de mayor impacto para la producción y transporte de gránulos
de PET y producción de botellas. (Gironi and Piemonte 2011)27
Tabla 7. Cantidades de 1000 t de botellas de PET recogidas en 2009 en Europa, EE. UU., Brasil y
Japón. (Welle 2011)
Tabla 8. Mercados para los pellets de PET en Europa y EE. UU. (Napcor 2011; Pentcore 2011) 31
Tabla 9. Condiciones de los ensayos
Tabla 10. Métodos de degradación
Tabla 11. Abreviaturas utilizadas
Tabla 12. Resultados de los ensayos de referencia45
Tabla 13. Comparación de resultados. Módulo de Young 52
Tabla 14. Comparación de la elongación del punto de fluencia 55
Tabla 15. Comparación de la tensión del punto de fluencia 58
Tabla 16. Comparación de la elongación del punto de rotura 61
Tabla 17. Comparación de la tensión del punto de rotura 64
Tabla 18. Porcentaje medio de diferencia de cada variable considerada. Datos en %65
Tabla 19. Porcentaje de diferencia medio de cada método de degradación considerado. Datos en
%
Tabla 20. Costes amortizables y no amortizables del proyecto 71
Tabla 21. Costes totales del proyecto 72

1. Introducción

El periodo humano actual ha sido denominado como la era del plástico (Cózar *et al.* 2014). Los materiales plásticos son parte de nuestra vida cotidiana y un porcentaje muy alto de los objetos que nos rodean están hechos de este material. La facilidad de producción y de manufactura, junto con sus excelentes propiedades mecánicas, tales como resistencia, peso y durabilidad, hacen de los plásticos los materiales con mayor producción y con un uso predominante en sectores como los embalajes o la construcción (Geyer *et al.* 2017). Pero estas propiedades tan favorables también tienen consecuencias muy negativas. Precisamente esas buenas propiedades físicas y esa resistencia hacen que los plásticos sean muy resistentes a la degradación y lo que dificulta su eliminación cuando finaliza su uso y acaban en el medio ambiente.

La durabilidad de los plásticos y su consiguiente resistencia a la degradación en el medio ambiente causan que los residuos plásticos permanezcan en nuestro entorno durante décadas o siglos (Gregory and Andrady 2003; loakeimidis et al. 2016). La degradación depende del medio en el que el plástico se desecha: en medios terrestres el plástico tarda en degradarse muchos años, mientras que medios marítimos los plásticos comienzan a desintegrarse durante décadas y las consecuencias son incluso peores debido a diferentes circunstancias: luz ultravioleta, corrosión debido al agua salada o gradientes de temperatura (Copinet et al. 2004; Tosin et al. 2012; Webb et al. 2013; Andrady 2015; Ioakeimidis et al. 2016). La descomposición de los plásticos en medio acuoso genera pequeñas partículas llamadas microplásticos. Una partícula es considerada un microplástico cuando su tamaño es menor que 5 mm (da Costa et al. 2016) En la práctica, los microplásticos son imposibles de retirar de los océanos o de las reservas de agua dulce. Este problema se vuelve más preocupante cuando se analizan las cifras. Cada año millones de toneladas (MMT) de plásticos no controladas acaban en la naturaleza (Derraik 2002; Andrady 2011; Eriksen et al. 2014; Jambeck et al. 2015; Sebille et al. 2015; Li et al. 2016). De acuerdo con ciertos estudios, cada año se desechan en los océanos entre 4.8 y 12.7 MMT (Jambeck et al. 2015), como resultado de la descomposición de aproximadamente medio billón de botellas de plástico (Cressey 2016). Sin embargo, esta estimación no tiene en cuenta la cantidad de plástico que ya se encuentra actualmente en los océanos, o los materiales plásticos que se pierden o que las industrias pesqueras o de transportes vierten en los mares. Todos estos datos indican que la permanencia del plástico en nuestro hábitat es uno de los mayores problemas medioambientales a los que se enfrenta nuestra sociedad hoy en día.

Hay múltiples iniciativas para contrarrestar este problema, y este trabajo se centra en una de ellas, en concreto en un proyecto de investigación llevado a cabo en la *University College Dublin* (UCD), Irlanda. Uno los objetivos de este proyecto es la reutilización de los residuos plásticos por

medio de soluciones innovadoras y sencillas que requieran baja energía. Estas soluciones no solo deben permitir que las pequeñas comunidades sean capaces de eliminar sus residuos plásticos bajo los principios de la economía circular, sino también deben fomentar que se detenga el flujo de plástico hacia los océanos, además de eliminar los residuos que ya se encuentran actualmente en la naturaleza. El objetivo concreto del estudio que aquí se presenta es calcular y analizar las características físicas y mecánicas del polímero PET (polietileno tereftalato) con el que están fabricadas las botellas de plástico. Para lograrlo, se ha llevado a cabo una recolección de un determinado tipo de botellas de plástico PET; y a continuación se han preparado diferentes muestras en función de tres variables: orientación de las muestras respecto al cuerpo de la botella, método de corte de las muestras y tratamiento térmico aplicado al material. Se estudia la influencia de cada una de estas variables en el resultado final. Por último, se realizan de distintos ensayos de tracción y se analizan los resultados.

Para realizar los experimentos, las muestras de plástico PET se dividen en seis diferentes grupos: primero, se definirán unas muestras como referencia, que determinarán las propiedades del plástico antes de ser alterado. Posteriormente, el material será degradado de manera sistemática, simulando distintas exposiciones al medio ambiente tales como: degradación en agua salada o agua dulce, degradación térmica a altas o bajas temperaturas y por último degradación bajo luz ultravioleta, para simular la degradación bajo la luz solar. Los resultados de todos los ensayos serán analizados y comparados para cuantificar las pérdidas mecánicas sufridas por el material debido a los distintos procesos de degradación.

El objetivo final de este estudio permitirá determinar las características mecánicas del material plástico PET utilizado en la fabricación de botellas de plástico y analizar si se produce alguna pérdida en sus características mecánicas debido a distintos métodos de degradación.

En la redacción del presente Trabajo de Fin de Grado se ha utilizado el estilo 'Harvard UL' para las referencias bibliográficas, todas las figuras y citas serán consecuentemente referenciadas. Aquellas figuras que no incluyen ninguna cita son de colección propia. La redacción de los contenidos numéricos seguirá los estándares utilizados en Irlanda y Reino Unido en los cuales el símbolo punto '.' separa los decimales de los números enteros y la coma ',' los miles.

10

2. Memoria bibliográfica

2.1. Plásticos

2.1.1. Producción, uso y eliminación

La producción, uso y eliminación de materiales plásticos se ha estudiado durante muchos años, pero el único estudio que ha recogido toda la información sobre esta materia de manera global es muy reciente. Se ha llevado a cabo por R. Geyer, J. Jambeck y K. Law (Geyer *et al.* 2017) y da cuenta de las cantidades de plástico producidas, usadas y eliminadas desde que hay registros. Los resultados de este estudio estiman que el total de resinas y fibras producidas desde 1950 es 7800 MMT, y aproximadamente la mitad, 3900 MMT, se produjeron desde 2005. Si se considera la producción por año, en 2015 la producción global de resinas y fibras alcanzó los 380 MMT. Los plásticos biodegradables se han excluido de este estudio puesto que la producción global es solo de 4 MMT.

Los diferentes tipos de plástico que no están formados por fibras se pueden clasificar por cantidades de producción según se indica a continuación: polietileno de alta densidad (HDPE) 36%, polipropileno (PP) 21%, policloruro de vinilo (PVC) 12%. A continuación, seguirían el polietileno tereftalato (PET), los poliuretanos (PUR) y el poliestireno (PS) con menos del 10% cada uno. Desde el punto de vista de las fibras plásticas, el poliéster supone el 70% de toda la producción de poliéster, poliamidas y fibras acrílicas (PP&A). Se ha calculado que aproximadamente el 42% de plásticos no formados por fibras (en concreto PE, PP y PET) se usan en la industria del embalaje. La Figura 1 recoge los datos de producción de plástico y el tiempo de vida del producto de los diferentes sectores industriales.



Figura 1. Distribuciones del tiempo de vida de productos de ocho sectores industriales. La grafica sigue una distribución log-normal. Ejes: función de probabilidad de la distribución (PDF) y años (years). Leyenda: embalaje; productos de consumo e industriales; otros y textiles; electricidad y electrónica; transporte; industria maquinaria; edificación y construcción. (Geyer et al. 2017)

Desde el desarrollo comercial de los materiales plásticos en los años 30 y 40 del siglo pasado, su uso se ha ido desarrollando ininterrumpidamente por todo el mundo. La producción global de resinas de plástico alcanzó los 332 MMT en 2015 (PlasticsEurope 2016)¹, lo que supone un incremento del 690% desde 1975. Como puede verse en la Figura 2, la producción de resinas de plástico se ha ido incrementando cada año a nivel global, aunque en Europa ha permanecido estable durante los últimos 10 años, en aproximadamente 58 millones de toneladas (MT) en 2015. En la Figura 3 se presenta la demanda de materiales plásticos europeos de los principales sectores del mercado. Se puede apreciar que el mayor porcentaje pertenece al sector de embalajes, o, en otras palabras, a plásticos producidos para su inmediata eliminación (Jambeck *et al.* 2015).



Figura 2. Producción de plásticos en Europa (EU28+NO/CH) y el mundo (PlasticsEurope 2016)

Los estudios sobre el uso de los materiales plásticos indican que 407 MT de plásticos primarios entran en la fase de uso mientras 302 MT la abandonan. Se estima que la cantidad actual de plásticos en uso es de 2500 MMT, aproximadamente un 30% de todos los plásticos producidos a lo largo de la historia. Por otro lado, hay tres vías principales de gestión para plásticos ya usados: reciclaje, incineración o desecho. El reciclaje de los plásticos una vez usados retrasa,

¹ Las resinas de plástico incluyen materiales plásticos (termoplásticos y poliuretanos) y otros plásticos (termoestables, adhesivos, revestimientos y precintos). No incluye las siguientes fibras: PET-, PA-, PP- y fibras poliacrílicas

más que evita, que sean desechados al final de su vida útil. La contaminación y combinación de diferentes materiales hace muy difícil que la industria dedicada al reciclaje de plásticos pueda competir con la industria de plásticos vírgenes. La incineración de los plásticos puede hacerse con o sin recuperación de energía. Aun así, nuevas tecnologías, como la pirólisis, están empezando a ganar importancia. Los plásticos desechados pueden terminar en vertederos controlados, pero también pueden acabar en el medio ambiente. En la Figura 4 se representa la relación entre la generación, uso y eliminación de materiales plásticos. De acuerdo con los datos proporcionados por '*Plastics Europe*' en Europa, en 2014, 25.8 MT de residuos plásticos acabaron en las tres corrientes oficiales de eliminación. El 69.2% se recuperó mediante reciclaje (29.7%) e incineración (39.5%), mientras que el 30.8% restante fue enviado a vertederos (PlasticsEurope 2016).



Agriculture = Electrical & Electronic = Automotive = Building & Construction = Packaging = Others

Figura 3. Demanda de materiales plásticos en los principales sectores del mercado. Leyenda: agricultura, electricidad y electrónica: automoción: edificación y construcción; embalaje; otros. (PlasticsEurope 2016)



Figura 4. Producción, uso y destino global de resinas poliméricas, fibras sintéticas y aditivos (1950-2015; MMT). Leyendas: Producción primaria; stock en uso; desechados; incinerados; reciclados; secundarios. (Geyer et al. 2017)

2.1.2. Plásticos en el medio ambiente

Aunque existen datos de residuos plásticos encontrados en los océanos desde los años 70 (Andrady 2011), incluso en la actualidad no hay un registro concreto de la cantidad de residuos plásticos presentes en el entorno marino, ni información acerca del origen de estos residuos. Si se consideran los tipos de plásticos que se encuentran en el medio marino, la Tabla 1 recoge las clases de plástico más usadas en el sector de los embalajes encontradas en los océanos.

Plastic Class		Specific Gravity	Percentage production [#]	Products and typical origin
Low-density polyethylene	LDPE LLDPE	0.91-0.93	21%	Plastic bags, six-pack rings, bottles, netting, drinking straws
High-density polyethylene	HDPE	0.94	17%	Milk and juice jugs
Polypropylene	PP	0.85-0.83	24%	Rope, bottle caps, netting
Polystyrene	PS	1.05	6%	Plastic utensils, food containers
Foamed Polystyrene				Floats, bait boxes, foam cups
Nylon	PA		<3%	Netting and traps
Thermoplastic Polyester	PET	1.37	7%	Plastic beverage bottles
Poly(vinyl chloride)	PVC	1.38	19%	Plastic film, bottles, cups
Cellulose Acetate	CA			Cigarette filters

Tabla 1. Clases de plásticos comúnmente encontrados en el entorno marino. (Andrady 2011)

Hay diversos estudios que intentan cuantificar el plástico que se encuentra en los océanos. Uno de los más importantes lo llevó a cabo el equipo de J. Jambeck y su objetivo era estimar la cantidad de residuos plásticos que se incorporan a los océanos cada año provenientes de los

residuos totales generados a lo largo de todo el mundo (Jambeck et al. 2015). En este estudio consideraron el plástico que va a los océanos como "descontrolado" (residuos que son desechados o eliminados inadecuadamente) y estimaron que, en 2010, las 6.4 miles de millones de personas que viven en los 192 países costeros (93% de la población mundial) generaron 2.5 miles de MMT de residuos municipales. Esta estimación es coherente con otros estudios tales como el llevado a cabo por Hoornweg y Bhada-Tata en los que se estima que 3.000 millones de personas en centros urbanos generan globalmente 1.3 miles de MMT de residuos (Hoornweg and Bhada-Tata 2012). Ambos estudios concluyen que aproximadamente el 10-11% (275 MMT) de todos los residuos generados por los 192 países costeros son residuos plásticos. En el estudio realizado por Jambeck las regiones costeras (a menos de 50 km de la costa) generaron 99.5 MMT de residuos plásticos en 2010, de los que 31.9 MMT se clasificaron como "descontrolados". El estudio estima que entre 4.8 y 12.7 MMT acabaron en los océanos en 2010, lo que equivale a una franja entre el 1.7 y el 4.6% de todos los residuos plásticos generados por esos países. Como se observa en la Tabla 2 y en la Figura 5, la cantidad de residuos descontrolados en un año varía entre 1.1 MT y 8.8 MMT para un único país (China), mientras que el 83% de todos los residuos plásticos descontrolados en 2010 se concentra en solo 20 países (Jambeck et al. 2015).



Figura 5. Mapa global con cada país sombreado de acuerdo con la estimación de masa de residuos plásticos descontrolados (en MMT) generados en 2010 por población habitante a 50 km de la costa.(Jambeck et al. 2015)

Rank	Country	Econ. classif.	Coastal pop. [millions]	Waste gen. rate [kg/ppd]	% plastic waste	% mismanaged waste	Mismanaged plastic waste [MMT/year]	% of total mismanaged plastic waste	Plastic marine debris [MMT/year]
1	China	UMI	262.9	1.10	11	76	8.82	27.7	1.32-3.53
2	Indonesia	LMI	187.2	0.52	11	83	3.22	10.1	0.48-1.29
3	Philippines	LMI	83.4	0.5	15	83	1.88	5.9	0.28-0.75
4	Vietnam	LMI	55.9	0.79	13	88	1.83	5.8	0.28-0.73
5	Sri Lanka	LMI	14.6	5.1	7	84	1.59	5.0	0.24-0.64
6	Thailand	UMI	26.0	1.2	12	75	1.03	3.2	0.15-0.41
7	Egypt	LMI	21.8	1.37	13	69	0.97	3.0	0.15-0.39
8	Malaysia	UMI	22.9	1.52	13	57	0.94	2.9	0.14-0.37
9	Nigeria	LMI	27.5	0.79	13	83	0.85	2.7	0.13-0.34
10	Bangladesh	LI	70.9	0.43	8	89	0.79	2.5	0.12-0.31
11	South Africa	UMI	12.9	2.0	12	56	0.63	2.0	0.09-0.25
12	India	LMI	187.5	0.34	3	87	0.60	1.9	0.09-0.24
13	Algeria	UMI	16.6	1.2	12	60	0.52	1.6	0.08-0.21
14	Turkey	UMI	34.0	1.77	12	18	0.49	1.5	0.07-0.19
15	Pakistan	LMI	14.6	0.79	13	88	0.48	1.5	0.07-0.19
16	Brazil	UMI	74.7	1.03	16	11	0.47	1.5	0.07-0.19
17	Burma	LI	19.0	0.44	17	89	0.46	1.4	0.07-0.18
18*	Morocco	LMI	17.3	1.46	5	68	0.31	1.0	0.05-0.12
19	North Korea	LI	17.3	0.6	9	90	0.30	1.0	0.05-0.12
20	United States	HIC	112.9	2.58	13	2	0.28	0.9	0.04-0.11

Tabla 2. Estimaciones de residuos descontrolados en 2010 por los 20 países más contaminantes (en unidades MMT por año)(Jambeck et al. 2015)

*If considered collectively, coastal European Union countries (23 total) would rank eighteenth on the list

En otro estudio de 2014, Eriksen y su equipo analizaron los datos de objetos encontrados en una serie de expediciones a lo largo de los océanos del planeta, y estimaron que al menos 5.25 trillones de partículas de plástico, con un peso total de 268.940 toneladas, están actualmente flotando en los océanos (Figura 6 y Tabla 3) (Eriksen *et al.* 2014). En ese trabajo se consideraron cuatro grupos de plásticos: macro-, meso- y dos tamaños de microplásticos², y concluyeron que el peso de los plásticos que contaminan globalmente los océanos se compone de 75.4% de macroplásticos. 11.4% de mesoplásticos y 10.6% y 2.6% para los dos tamaños de microplásticos. Si se tiene en cuenta la masa de estos residuos, resulta un mínimo de 233.400 toneladas de objetos plásticos flotantes en el océano, y 35.540 toneladas de microplásticos. Como puede verse en la Figura 6, la contaminación de los plásticos se ha esparcido por todos los océanos del planeta. Los autores de trabajo sugieren que durante su fragmentación muchos plásticos abandonan de la superficie y van a las profundidades (Eriksen *et al.* 2014).

² Siendo los diámetros de las partículas >200 mm para macroplásticos, 4.76-200 mm para mesoplásticos, 1.01-4.75 mm para microplásticos grandes y 0.33-1.00 mm para microplásticos pequeños.



Figura 6. Resultados del modelado global de la densidad poblacional de plásticos en los océanos. las predicciones del modelo se dan para las cuatro clases (0.33-1.00 mm, 1.01-4.75 mm, 4.76-200 mm y >200 mm) (Eriksen et al. 2014)

Tabla 3. Resultados del modelado del total de partículas y su peso flotando en los océanos. (Eriksen et al. 2014)

	Size class	NP	NA	SP	SA	ю	MED	Total
Count	0.33-1.00 mm	68.8	32.4	17.6	10.6	45.5	8.5	183.0
	1.01-4.75 mm	116.0	53.2	26.9	16.7	74.9	14.6	302.0
	4.76–200 mm	13.2	7.3	4.4	2.4	9.2	1.6	38.1
	>200 mm	0.3	0.2	0.1	0.05	0.2	0.04	0.9
	Total	199.0	93.0	49.1	29.7	130.0	24.7	525.0
Weight	0.33-1.00 mm	21.0	10.4	6.5	3.7	14.6	14.1	70.4
	1.01-4.75 mm	100.0	42.1	16.9	11.7	60.1	53.8	285.0
	4.76–200 mm	109.0	45.2	17.8	12.4	64.6	57.6	306.0
	>200 mm	734.0	467.0	169.0	100.0	452.0	106.0	2028.0
	Total	964.0	564.7	210.2	127.8	591.3	231.5	2689.4

Estimated total count ($n \times 10^{10}$ pieces) and weight ($g \times 10^8$ g; or $g \times 10^2$ tons) of plastic in the North Pacific (NP), North Atlantic (NA), South Pacific (SP), South Atlantic (SA), Indian Ocean (IO), Mediterranean Sea (MED), and the global ocean (Total). Estimates were calculated after correcting for vertical distribution of microplastics [27].

Microplásticos

Uno de los mayores problemas derivados de la presencia de residuos plásticos en el entorno marino son los microplásticos. Los microplásticos se definen como pequeñas partículas de un tamaño menor a 5 mm que son potencialmente peligrosas para los océanos y la vida marina (NOAA 2016). Sin embargo, en los últimos años han aparecido más definiciones para estas partículas, como puede verse en Figura 7. Estos micro- y nanoplásticos se llaman primarios o

secundarios dependiendo de su origen (Eerkes-Medrano *et al.* 2015). Las fuentes denominadas primarias incluyen productos fabricados de plástico que ya son de pequeño tamaño, tales como las micropartículas utilizadas como abrasivos en exfoliantes, dentífricos, productos de limpieza de fachadas, o los *pellets* utilizados para la producción de plásticos. Los microplásticos secundarios son aquellos formados por la fragmentación de objetos más grandes o fibras, debido a una combinación de abrasión mecánica, radiación ultravioleta o degradación (micro)biológica en el medio ambiente.



Figura 7. Definiciones de microplásticos en función del tamaño propuestas por varios autores.(da Costa et al. 2016)

La Figura 8 presenta un modelo conceptual de los potenciales efectos dañinos de estos microplásticos en los organismos vivos del medio marino, en función del tamaño de las partículas. Los animales marinos ingieren los plásticos que se encuentran en los océanos. La ingesta de objetos grandes puede provocar atragantamientos y/o heridas internas o externas, úlceras, tractos digestivos bloqueados, falsa sensación de saciedad, capacidad de alimentación dañada, inanición, debilitación, o limitar la capacidad de evitar depredadores o la muerte. El impacto de la ingesta de microplásticos por organismos marinos es en gran parte desconocido, pero los primeros estudios sobre el tema aportan evidencias de gran impacto físico (Eerkes-Medrano *et al.* 2015).



Figura 8. Modelo conceptual que ilustra los efectos dañinos potenciales de diferentes tamaños de plásticos. (da Costa et al. 2016)

Vías de degradación

A pesar de las buenas características mecánicas de los plásticos, estos acaban por degradarse cuando se encuentran en el medio ambiente. Se entiende por degradación el cambio químico que reduce el peso molecular del polímero. Dado que las propiedades mecánicas están directamente relacionadas con su peso molecular, la degradación debilita el material. Hay varias vías de degradación de los plásticos en el medio ambiente, de las que las más importantes son: biodegradación, foto-degradación, degradación termo-oxidativa, degradación térmica e hidrólisis (Andrady 2011).

Se han llevado a cabo muchos estudios con el objetivo de analizar los procesos de degradación sufridos por los materiales plásticos en la naturaleza. La Figura 9 representa el cambio de las propiedades del polipropileno (PP) expuesto a agua del mar y al aire atmosférico. La degradación UV puede causar, dependiendo del nivel de exposición, cortes en las cadenas del polímero, lo que produce una reducción en el peso molecular y la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas. Dicho estudio (Andrady 2011) concluye que la radiación solar UV es un mecanismo de degradación muy eficiente cuando el plástico está expuesto al aire o sobre una superficie

sólida, pero la degradación se ve severamente retardada cuando este mismo material está expuesto a la luz solar en el mismo lugar pero flotando en el agua.



Figura 9. Cambios en porcentaje de la elasticidad de cintas de polipropileno expuestas al aire y flotando en el agua de mar en Biscayne Bay, FL (Andrady 2011).

La velocidad de degradación de los polímeros es muy baja incluso cuando se encuentran en el entorno marino. Por ello los plásticos permanecen en el medio ambiente durante décadas o incluso siglos cuando se encuentran en la superficie, y es probable que permanezcan durante aún más tiempo en las profundidades del mar. La mayoría de polímeros sintéticos (PE, PP) flotan en el agua, mientras otros (HDPE, PET) tienden a hundirse (loakeimidis *et al.* 2016). El mayor problema es que se desconoce el tiempo real de vida de estos materiales en este medio, ya que los materiales plásticos son relativamente nuevos (se conocen desde hace menos de cien años).

Otro estudio llevado a cabo en el golfo de Saronikos, en las costas griegas (loakeimidis *et al.* 2016) se basó en los residuos marinos recogidos allí y analizó las propiedades superficiales del plástico de las botellas de PET encontradas, con el objeto de investigar el proceso de degradación. Los resultados indican que los residuos marinos tienden a acumularse en las zonas más profundas (200-350 m), alcanzando densidades mayores a 3.428 unidades/km² (promedio: 1211 ± 594 unidades/km²). La inmensa mayoría (95%) eran plásticos (36.5% bolsas de plástico, 31% láminas de plásticos y 10% botellas de plástico). El estudio de las botellas permitió concluir que la degradación del PET ocurre simultáneamente en las superficies interior y exterior de las caras de plástico.

Considerando el efecto de la exposición térmica del plástico en el medio ambiente, hay varios estudios (Pirzadeh et al. 2007) en los que se analiza el efecto de altas temperaturas en

diferentes grupos de composites de PET. El objetivo de este trabajo era encontrar la relación de una atmosfera húmeda o de las altas temperaturas con la degradación de las muestras. Para ello, expusieron muestras iguales a altas temperaturas en un horno o en agua. Se consideraron temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea, T_{g^3} (alrededor de 80 °C para PET), que determina la composición molecular del plástico. El estudio concluyó que los mayores cambios ocurren cuando se combinan los dos factores: humedad y altas temperaturas (por encima de T_g). Sin embargo, la degradación real del plástico se produce a temperaturas mucho mayores. Otro estudio (Saha and Ghoshal 2005) demuestra que la degradación inicial de diversas botellas de PET se produce alrededor de los 382 °C (655 K).

No hay mucha bibliografía sobre el efecto de las temperaturas por debajo de cero grados Celsius en estos plásticos, pero se ha probado que los polímeros son estables a temperaturas inferiores a T_g. Otros estudios (Pluta *et al.* 2001) analizan los efectos de la temperatura en composites de PET y HDPE, y concluyen que los materiales vírgenes, en este caso PET, son estables a cualquier temperatura inferior a su T_g.

³ La temperatura de transición vítrea es aquella a la que la estructura de materiales polímeros o cristalinos se transforma de dúctil a frágil.

2.2. Botellas de PET

2.2.1. Polietileno de Tereftalato (PET)

El PET es un polímero termoelástico multifuncional, con un conjunto muy interesante de propiedades mecánicas: alta resistencia mecánica, viscosidad, rigidez, dureza, baja expansión térmica, buena resistencia a la formación de fracturas, baja absorción de humedad, bajo coeficiente de fricción, buenas propiedades como aislante eléctrico y resistente a la radiación (Beeva et al. 2015).

El monómero que forma el PET se muestra en la Figura 10. Las cadenas de PET se consideran rígidas por encima de su Tg, al contrario que la mayoría de los polímeros lineales.



Figura 10. Monómero del PET (Awaja and Pavel 2005)

Debido a su peso ligero, bajo coste, disponibilidad de materias primas y bajos requerimientos energéticos para su procesado y fabricación, el PET se ha convertido en uno de los materiales poliméricos más usados en las últimas dos décadas, con un 7.1% del total de la producción en 2015 (PlasticsEurope 2016). Hay dos tipos de PET que dominan el mercado global: el que se usa para la fabricación de fibras y el que se utiliza para la fabricación de botellas. Las diferencias entre ambos son el peso molecular, la viscosidad intrínseca, las propiedades ópticas y los procesos de producción, que se diferencian principalmente en la cantidad y tipo de comonómeros, estabilizadores, catalizadores metálicos y colorantes (Rieckmann and Volker 2003).

El PET se obtiene mediante la poli-condensación del ácido tereftálico y el etilenglicol, como se detalla en la Figura 11 (Park and Kim 2014).



Figura 11. Polimerización del PET (Welle 2011)

2.2.2. Fabricación de las botellas de PET

Proceso de fabricación

La producción de botellas de PET ha ido aumentando desde los años 70, que es cuando empezó a desarrollarse la técnica del moldeo por soplado. Actualmente, las botellas de plástico de PET son uno de los plásticos más importantes en la industria del embalaje. En 2007, el consumo mundial de botellas de PET fue de 15 MMT, lo que representa el 8% de la demanda total de plásticos estándares⁴ (Shen *et al.* 2010).

Las etapas de fabricación varían en función de la empresa o de su localización. La Figura 12 muestra las etapas genéricas del ciclo de vida de las botellas de PET, que son: extracción de las materias primas, procesos de refinamiento, producción de monómeros, síntesis del polímero PET, formación de las preformas, fabricación de las botellas (por moldeo o por soplado) y uso de las botellas. Finalmente, una vez que las botellas han sido utilizadas hay dos posibles opciones: reciclado o eliminación/incineración.



Figura 12. Ciclo de vida genérico de las botellas de PET

⁴ Los plásticos estándares son termoplásticos estándares como PE, PP, PVC, PS, EPS (poliestireno expandido) y PET (para botellas).

Moldeado por soplado

Actualmente, el objetivo principal en la producción de botellas de PET es utilizar la menor cantidad de material posible, manteniendo las mismas características mecánicas y estructurales. Esto puede conseguirse gracias al proceso de moldeo por soplado o ISBM (del inglés: injection stretch-blow moulding). Este proceso, que dura solo varios segundos y que se representa en la Figura 13, permite fabricar botellas de PET de paredes muy finas. En primer lugar, se crea una preforma estructuralmente amorfa inyectando resina de PET en un molde con forma de tubo de ensayo. Posteriormente, las preformas se calientan en un horno a una temperatura intermedia entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fundido. A continuación, las preformas se estiran simultáneamente con un estirador metálico y con la ayuda de aire a presión en el interior. De este modo se consigue que las botellas tengan la forma El hecho de que estiramiento de las preformas se produzca entre las dos deseada. temperaturas mencionadas anteriormente hace que la orientación de las moléculas sea biaxial. Una vez finalizado este proceso, las botellas se dejan enfriar y son expulsadas (Yang et al. 2004). El estiramiento biaxial se debe a la orientación y ordenación molecular. Las variables de este proceso, que determinan las propiedades del material (concretamente las propiedades ópticas, mecánicas y de barrera) son tres: el diseño de las preformas, la temperatura de procesado y el índice entre el estiramiento mecánico y por aire. Estas variables controlan la distribución de espesor, grados de bi-axialidad y cristalización de las botellas.



Figura 13. Moldeo por soplado de botellas de PET (Yang et al. 2004)

Propiedades de las botellas de PET

Como se ha mencionado anteriormente, las propiedades de las botellas de PET dependen de varios factores y condiciones de operación. Las propiedades mecánicas y de resistencia de barrera de las botellas de PET mejoran con una distribución uniforme de espesor y con paredes anchas, mientras que las características de transparencia mejoran con paredes más finas (Awaja and Pavel 2005).

La orientación de las cadenas del polímero se produce cuando las moléculas se alinean paralelamente entre ellas como resultado de los esfuerzos mecánicos que sufren. En este proceso, los esfuerzos mecánicos son el estiramiento vertical debido al estirador mecánico y la presión de aire radial. El patrón de orientación de las moléculas de PET es complejo debido a su naturaleza de orientación biaxial, que varía a lo largo del cuerpo de la botella (Awaja and Pavel 2005). Sin embargo, algunos estudios (Billon *et al.* 2014) determinan que la orientación de las cadenas es la que se presenta en la Figura 14.



Figura 14. Orientación de las cadenas de PET en las botellas. Figura modificada de (Billon et al. 2014)

Impacto medioambiental

Las últimas etapas del ciclo de vida de las botellas de PET son el reciclaje o la eliminación. Hay muchos análisis de ciclo de vida (LCA, del inglés *'life cycle assessment'*) que están centrados en estas etapas y en las diferentes opciones posibles. Por ejemplo, Ncube y Borodin consideran tres posibles vías: reciclaje, vertedero o incineración. Los resultados de impacto medioambiental de este estudio, en unidades de kg de CO₂ equivalentes, se representan en la Tabla 4 (Ncube and Borodin 2012).

Tabla 4. Impacto medioambiental de 1kg de botellas de PET tratado en diferentes métodos de eliminación. (Ncubeand Borodin 2012)

Environmental	Waste	Waste to	Waste
Impact	Recycled	Landfill	Incinerated
Global Warming (kg CO ₂ -eq)	3.33	47	4.3

El estudio de Foolmaun también considera diferentes vías de eliminación: (a) 100% de las botellas en vertedero, (b) 75% de producción de *pellets* y 25% en vertedero, (c) 75% incineración con recuperación de energía y 25% vertedero y (d) 40% producción de *pellets* y 60% vertedero. Los resultados indican que el primer escenario (100% en vertedero) es el más negativo en casi todas las categorías de impacto, mientras que los otros tres escenarios estudiados producen contribuciones positivas y negativas en las distintas categorías. Por otra parte, cuanto mayor es el porcentaje de reciclaje, mayores son los beneficios netos medioambientales. Consecuentemente, el escenario (b) (75% producción de *pellets* y 25% en vertedero) es el que presenta el menor impacto medioambiental (Foolmaun and Ramjeeawon 2013).

Otro artículo estudia no solo las diferentes vías de eliminación, sino también una comparación entre botellas de PET y PLA (ácido poliláctico), teniendo en cuenta sus ciclos de vida absolutos. La Tabla 5 recoge la demanda total de energía primaria y el calentamiento global conectados con los procesos de las distintas vías de eliminación: incineración, vertido en vertedero, compostaje y reciclaje. La Tabla 6 presenta el impacto medioambiental con las diferentes categorías de impacto para las etapas del ciclo de vida más relevantes de las botellas de PET: producción de gránulos, transporte, producción de botellas y total. Estos resultados demuestran que la etapa del ciclo de vida con mayor impacto para el calentamiento global es la fabricación de los polímetros (Gironi and Piemonte 2011). Estos resultados han sido corroborados por otros estudios (Kuczenski and Geyer 2014; Papong *et al.* 2014).

Tabla 5. Demanda de energía primaria y calentamiento global de los diferentes escenarios de eliminación. Datos de1000 botellas. (Gironi and Piemonte 2011)

	Final destination (1000 × bottles)								
	Incineration		Landfilling		Composting		Recycling		
	CO _{2eq} (kg)	Energy (MJ)	CO _{2eq} (kg)	Energy (MJ)	CO _{2eq} (kg)	Energy (MJ)	CO _{2eq} (kg)	Energy (MJ)	
PLA PET	17.2 21.1	-80.9 -97,3	56.9 0.91	-29.9	31.4	4.7	4.51 -11.4	-576 -595	

 Tabla 6. Valores de las categorías de mayor impacto para la producción y transporte de gránulos de PET y producción de botellas. (Gironi and Piemonte 2011)

Impact categories	Granules production	Transportation	Bottles production	Total
Global warming kgCO _{2eq} /1000 bottles	33.306	0.122	4.636	38.186
Nonrenewable energy MJ _{eq} /1000 bottles	989.908	1.708	327.692	1319.43
Renewable energy MJeq/1000 bottles	13.054	_	79.056	92.232
Acidification gSO _{2eg} /1000 bottles	116.998	0.732	33.184	150.792
Eutrophication $gPO_{4eq}^{3-}/1000$ bottles	37.088	—	1.708	38.796

2.2.3. Reciclaje de las botellas de PET

Recolección de botellas de PET

En varios países se han establecido sistemas de recolección de botellas de PET una vez utilizadas, generalmente junto con otros materiales de embalaje (papel y cartón, latas metálicas, vidrio y otros materiales plásticos). Para botellas de PET hay dos sistemas principales establecidos:

- Recolección en contenedores: las botellas de PET se recogen junto a otros envases. Las botellas se separan de manera automática o manual del resto de materiales.
- Sistemas de depósito: el consumidor devuelve las botellas de PET a la tienda donde recibe algún tipo de incentivo (dinero, cupones) por cada botella devuelta.

Los materiales que provienen de los contenedores están normalmente contaminados por otros materiales, tales como papel, adhesivos y otros tipos de plásticos, además puede haber cierta cantidad de envases no aptos para la contención de alimentos de PET. Por otro lado, los sistemas de depósito presentan una gran ventaja frente a los contenedores puesto que los materiales salientes son siempre 100% botellas de PET (Welle 2011).

Se dispone de datos relativos a la recolección de botellas en las últimas décadas para varios países: los datos de los Estados Unidos de América (Napcor 2011), países europeos (Pentcore 2011), Brasil (ABIPET 2011) o Japón (Japan 2011) se muestran en la Figura 15. La Tabla 7 también muestra la relación entre la cantidad de botellas de PET vendidas en una región y la cantidad de botellas de PET recogidas en la misma. En Europa, la tasa de recolección más alta

pertenece a Alemania (93.5%) debido a los sistemas de depósitos implantados en todo el país (Welle 2011).



Figura 15. Botellas de PET recogidas en Brasil, Europa, Japón y EE. UU. (En 1000 t) (Welle 2011)

Country	Amount (1000 t)	Percentage (only for Europe)	Recollection rates
Europe	1363 (sum)		48.4%
Germany	393	29%	93.5%
Italy	175	13%	41.7%
France	155	11%	62.8%
Spain	102	7%	39.2%
UK	102	7%	32.7%
other EU	436	32%	
USA	655		28%
Brazil	262		55.6%
Japan (2008)	445		77.9%

Tabla 7. Cantidades de 1000 t de botellas de PET recogidas en 2009 en Europa, EE. UU., Brasil y Japón. (Welle 2011)

En la Figura 15 se puede apreciar el enorme incremento en las tasas de recolección en Europa en los últimos años Las tasas de crecimiento son del 10 al 20 % en comparación con las tasas de crecimiento en otros países. En 2009 se recogieron 1.363.000 toneladas de botellas de PET (Pentcore 2011). Se exportaron un 17% (223.000 Tm), principalmente a China, mientras que un 5% se importaron de la Unión Europea (principalmente desde países del este de Europa).

La eliminación de tapones, etiquetas, etc. durante los procesos convencionales de reciclaje (incluido el triturado y lavado) supone una pérdida del material del 18% (302.000 Tm). Finalmente, una cantidad de 905.000 Tm de *pellets* de PET provenientes de procesos de reciclaje convencionales se pueden reciclar para otras aplicaciones (Pentcore 2011; Welle 2011).

Procesado de las botellas de PET

Una vez que las botellas de PET se han recogido, deben ser procesadas para su reciclaje. Antes de dar este paso es necesario conocer los contaminantes que están presentes en las botellas. El tipo más importante de contaminación es de tipo acido, que cataliza la rotura de los enlaces de los grupos éster presentes en el PET durante la extrusión del reprocesado que se produce altas temperaturas. La Figura 16 recoge algunos contaminantes típicos, tales como PVC, adhesivos, suciedad, copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), papel y componentes ácidos (Park and Kim 2014).



Figura 16. Contaminantes y sus efectos en la rotura de cadenas del PET durante su reprocesado (Park and Kim 2014)

Si se tiene en cuenta la presencia de etiquetas y adhesivos, se puede hacer una primera clasificación entre las botellas cuyas etiquetas llevan o no adhesivos. Algunas botellas llevan películas de polietileno (PE) ultra fino, que se adhieren a la botella con un sello de calor, es decir sin ningún pegamento adicional, y son fáciles de eliminar por flotación durante el proceso de separado. Para las etiquetas con adhesivo, se utilizan tres tipos principales de pegamento: pegamentos sintéticos con base de acetato de polivinilo o acetato de vinil-etileno, pegamentos

térmicos con base de EVA y pegamentos solubles alcalinos. La manera de eliminar el pegamento depende del tipo, los primeros se disuelven en agua durante el proceso de reciclaje, los segundos se ablandan durante la trituración debido a su baja temperatura de fusión generando un residuo de pegamento adherido a las botellas una vez se eliminan las etiquetas y los terceros se rompen y se separan del PET cuando se exponen a una solución de NaOH (2 %).

El método clásico de reciclaje de PET se llama re-extrusión. Este método implica el reciclado de restos de un material para crear nuevos productos, botellas en este caso. Sin embargo, el reciclado por este método es complicado debido a la contaminación existente en forma de diferentes polímeros y otros materiales: papel, pigmentos, metales y adhesivos. A pesar de que este método cuenta con las ventajas de sencillez y bajo coste, no se usa demasiado ya que requiere material de partida no contaminado y este es difícil de conseguir.

Los métodos modernos de reciclaje de botellas de PET pueden ser químicos o mecánicos. El reciclado mecánico consta de diferentes tratamientos y operaciones. Los pasos que incluyen este método son: separación de los residuos, lavado para eliminar la suciedad y los contaminantes, trituración para disminuir el tamaño de las partículas de PET, re-extrusión y reprocesado para la producción de nuevos artículos de PET. Se denomina reciclado químico al que produce una transformación en las cadenas del polímero PET. Las cadenas de PET pueden romperse en monómeros u oligómeros y otros compuestos químicos. La clasificación de los distintos tipos de reciclado químico con sus respectivos productos se muestra en la Figura 17 (Park and Kim 2014).



Figura 17. Clasificación de los métodos de reciclado químico con los productos de cada reacción (Park and Kim 2014)

Uso de los pellets de PET

Los mercados para los *pellets* de PET que resultan de los procesos de reciclado son fibras, laminas, botellas, contenedores y correas (Figura 18). Los porcentajes de cada una de estas aplicaciones en los años 2001, 2005 y 2009 se recogen en la Tabla 8 (Welle 2011).



Figura 18. Pellets de PET reciclados en distintos colores.

Tabla 8. Mercados para los pellets de PET en Europa y EE. UU. (Napcor 2011; Pentcore 2011)

Year	Percentage fibre	Sheet	Bottle (food, non-food)	Strapping	Other
2001					
EU	62	16	7	10	5
USA	62.1	5.3	17.3	11.7	3.6
2005					
EU	57.0	16.2	15.2	7.8	3.8
USA	53.6	8.2	20.6	15.2	2.4
2009					
EU	40.5	27.0	22.0	7.0	3.5
USA	36.7	17.0	28.6	12.2	5.5

En 2007 en todo el mundo se recogieron aproximadamente 4.5 MT de botellas de PET y se reciclaron en 3.6 MT de *pellets*. La mayoría de los *pellets* reciclados se convirtieron en fibras (Figura 19) (Welle 2011; Park and Kim 2014).



Figura 19. Aplicaciones de los pellets de PET reciclados basadas en los datos de (Noone 2008)

El reciclaje botella-a-botella es relativamente reciente (comenzó hace unos 25 años) porque se consideraba peligroso usar PET reciclado en productos relacionados con la comida, debido a su posible contaminación. Pero el aumento de las cantidades recolectadas de botellas de PET ha contribuido a este desarrollo, sí como el hecho de que algunas empresas de refrescos y agua mineral hayan empezado a promover estos procesos por motivos ecológicos o de *marketing*. Actualmente, ya se encuentran a la venta en algunas regiones botellas con más del 50% de material reciclado (por ejemplo, en Alemania) (Welle 2011).

Alternativas

A pesar de que la mayoría de los embalajes plásticos se recogen y se procesan como se acaba de explicar, se han descrito ciertas alternativas basadas en la conservación de la integridad física de los materiales plásticos, en este caso, las botellas de PET. Una de estas alternativas, por ejemplo, es la llamada '*Plastic Botlle Village*' (o Villa de las Botellas de Plástico) construida en Panamá (*Plastic Bottle Village* 2017). Se trata de edificios formados por casas de dos pisos construidos completamente de botellas de plástico de dos litros, como se muestra en la Figura 20. Otras iniciativas como '*Plastiki*' permitieron construir un barco usando 12.500 botellas de dos litros (Figura 21) que llegó a navegar 8000 millas náuticas desde San Francisco hasta Sídney (*The Plastiki* 2017). Con estas ideas se han hecho otras manualidades o ideas de bricolaje, como cajas de plástico creadas enteramente de la lámina de plástico proveniente del cuerpo de una botella (Figura 22). Éstas pueden encontrarse en internet y permiten la producción de gran variedad de objetos incluidos muebles, herramientas y juguetes. En todos los casos se utilizan botellas completas o secciones como materia prima, en lugar de los *pellets* obtenidos al triturar las botellas.



Figura 20. Casa de dos pisos creada con botellas enteras de PET (Plastic Bottle Village 2017)



Figura 21. Barco 'Plastiki' creado con botellas enteras de PET (The Plastiki 2017)



Figura 22. Caja de plástico creada a partir del cuerpo de una botella.

3. Métodos y materiales

Este capítulo contiene los procedimientos seguidos para llegar a cabo el análisis de las características mecánicas del material plástico PET. En primer lugar, se señalan los estándares o normas seguidos durante los experimentos. Luego se explican los procedimientos para la preparación de muestras. Este capítulo también contiene todas las variables estudiadas, que se analizan junto a su posible influencia en los resultados y se discute por qué fueron consideradas. Se presentan y describen todos los métodos de degradación, además del ensayo de tracción.

3.1. Norma ISO

Durante la investigación bibliográfica para este estudio no se pudo encontrar ninguna evidencia de otros estudios previos sobre las propiedades mecánicas del plástico utilizado en botellas de PET. Por lo tanto, no disponemos de ninguna referencia sobre procedimientos de ensayo. Teniendo esto en cuenta, para realizar los experimentos se siguieron las normas ISO: 'ISO 527-1:2012: Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales' y 'ISO 527-3:1995: Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas'. Esta norma se utiliza en este trabajo como base para el diseño de los métodos de ensayo, procedimientos, formas y dimensiones.

3.2. Diseño de muestras

El primer paso para el diseño de las muestras es la obtención de una botella estandarizada como la presentada en la Figura 23.A, que se utilizará para todas las muestras. El procedimiento a seguir es: recolección de la botella elegida (botella de PET verde, dos litros de capacidad, sin corrugaciones), separación de la botella por partes, la parte superior e inferior se desechan, Figura 23.B, y corte del cuerpo de la botella para obtener una lámina de plástico curvada, Figura 23.C. Una vez que se han conseguido las láminas de plástico, las muestras se cortan en las diferentes condiciones señaladas en la Tabla 9. Se han considerado todas las posibles combinaciones de estas variables, y se han estudiado un mínimo de cinco muestras para de combinación de variables tal y como recomienda la norma ISO.



Figura 23. A. Botella completa. B. Separación por partes. C. Lámina de plástico curvada.

Tabla 9. Condiciones de los ensayos

Método do porto	Láser
Metodo de corte	Guillotina
Tratamianta tármica	Sí
	No
	Vertical
Orientación (Figura 23.C)	Horizontal
	45 grados

Los métodos de corte se refieren a los métodos utilizados para cortar las muestras de las láminas de plástico. El corte con láser se realizó con una cortadora YAG Laser -solid state- (Star *Cut 150*) y el corte con guillotina con una guillotina común de material de oficina. El corte con láser genera un pequeño calentamiento en los bordes de las muestras, que endurece el material y que puede influir en los resultados. Por otro lado, las muestras cortadas con la guillotina no presentan ninguna modificación. En la Figura 24 se comparan los bordes de dos muestras cortadas con guillotina (A) o con láser (B). Las formas de las muestras utilizadas en los ensayos vienen determinadas por los tipos 2 y 5 de la norma ISO mencionada anteriormente. Los especímenes de tipo 2 (Figura 25) se han utilizado para todas las muestras cortadas con el láser son de tipo 5 (Figura 26). Las muestras de tipo 2 se utilizaron para producir muestras con la guillotina de manera fiable, reduciendo el impacto de los errores debidos a factor humanos durante el proceso de corte y para mejorar el uso eficiente del material, dado que una misma lámina permite obtener un mayor número de muestras.



Figura 24. Comparación de los métodos de corte. A. Guillotina (izda.) B. Láser (dcha.)


- Width: 10 mm to 25 mm
- h Thickness: ≤ 1 mm
- L_0 Gauge length: 50 mm \pm 0,5 mm
- L Initial distance between grips: 100 mm ± 5 mm
- l₃ Overall length: ≥ 150 mm

Figura 25. Espécimen tipo 2 (527-3 1995)



- b₁ Width of narrow parallel-sided portion: 6 mm ± 0,4 mm
- b₂ Width at ends: 25 mm ± 1 mm
- h Thickness: ≤ 1 mm
- L_0 Gauge length: 25 mm \pm 0,25 mm
- I Length of narrow parallel-sided portion: 33 mm ± 2 mm
- L Initial distance between grips: 80 mm \pm 5 mm
- I₃ Overall length: ≥ 115 mm
- r₁ Small radius: 14 mm ± 1 mm
- r₂ Large radius: 25 mm ± 2 mm

Figura 26. Espécimen tipo 5 (527-3 1995)

El tratamiento térmico de las muestras consiste en someter las láminas de plástico a una prensa con calor, de las usadas en los procesos de transferencia de imágenes, durante dos intervalos de 20 segundos a 100 °C. Este proceso tiene como resultado el endurecimiento y encogimiento de las láminas de plástico.

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, la orientación de las cadenas de PET difiere dependiendo de las partes de la botella y determina las propiedades mecánicas del material. Debido a esto y con el fin de tener resultados representativos de los experimentos, se consideraron las tres orientaciones principales. La orientación vertical se refiere a la del eje principal de la botella, como se ha representado anteriormente en la Figura 23.C. Se espera que esta variable tenga una influencia significativa en los ensayos y que sea un factor determinante en los resultados. Esto se debe a que el comportamiento de las cadenas de moléculas bajo una tensión depende de la posición de las mismas, esto es, aquellas cadenas orientadas a lo largo del eje de la carga podrán sufrir un alargamiento mayor que aquellas colocadas perpendicularmente.

3.3. Degradación de las muestras

Esta sección analiza los cinco tipos de degradación considerados, que son: degradación por agua salada y agua dulce, degradación por luz ultravioleta (UV), y degradación térmica a altas y bajas temperaturas. La Tabla 10 presenta un resumen de cada método de degradación con su duración y los parámetros considerados.

	Condiciones	Duración		
A011000	Agua salada, t.a.	2 semanas		
Acuosa	Agua dulce, t.a.	2 semanas		
Luz UV	t.a.	1 semana		
Términe	50 °C	6 horas		
Termica	- 18 °C	24 horas,		

Tabla 10. Métodos de degradación

3.3.1. Degradación por agua

Para analizar la degradación cuando las muestras se encuentran en un ambiente acuoso se siguió el siguiente procedimiento experimental: las muestras se colocaron de manera aleatoria en soportes como se muestra en la Figura 27. Estos soportes se colocaron en tanques llenos con uno de los dos tipos de agua considerados: agua salada o agua dulce (Figura 28). La duración del tratamiento fue dos semanas (t. a. aproximada de 20 °C). De acuerdo un estudio reciente (Andrady 2015), la pérdida de propiedades mecánicas en los plásticos debido a su exposición al agua es mínima después de un año. Asimismo, el mismo estudio propone que se produce mayor degradación cuando las muestras se tratan en un tanque con agua, ya que en el medio ambiente el barro o la suciedad tienden a adherirse al plástico, lo que da lugar a una menor tasa de degradación. El agua salada (T^a = 10 °C, ρ = 1,025 kg/m³) utilizada para estos experimentos se recogió en la playa de Bray (Wicklow, Irlanda), y el agua dulce (T^a = 12 °C) se recogió de un pequeño lago localizado en el campus de la UCD (Dublín, Irlanda).



Figura 27. Colocación de las muestras en los tanques de agua.



Figura 28. Tanques de agua: agua salada (izda.) y agua dulce (dcha.).

3.3.2. Degradación por luz UV

La degradación por luz ultravioleta permite analizar la influencia de la luz solar en los materiales plásticos. Como se menciona en el capítulo anterior, la luz UV rompe las cadenas que forman el polímero, causando una pérdida en la densidad molecular, y al mismo tiempo una pérdida en la masa del material, que provoca un descenso de la resistencia mecánica. El estudio se llevó a cabo con una lámpara de UV (LKB Bromma 2011 Macrovue Transilluminator, Figura 29) con un voltaje de entre 210 y 240 V; 50 Hz de frecuencia y 200 W de potencia. Las muestras se expusieron a la luz durante una semana.



Figura 29. Lámpara de UV utilizada para la degradación de las muestras.

3.3.3. Degradación térmica

La degradación térmica se estudió exponiendo a las muestras a altas y bajas temperaturas. En ambos casos el objetivo es simular condiciones reales. Para las altas temperaturas, las muestras se introdujeron en un horno (Figura 30), a 50 °C durante 6 horas, lo que simularía las condiciones a que está sometida una botella que se encuentre en la calle expuesta al calor un día de verano. Para estudiar el comportamiento de las botellas en el exterior durante el invierno, las muestras se colocaron en un congelador domestico a -18 °C durante 24 horas.



Figura 30. Horno utilizado para la degradación de las muestras.

3.4. Procedimiento de los ensayos

Para la realización de los ensayos de tracción se utilizaron indistintamente (dependiendo de su disponibilidad) dos máquinas de ensayo de tracción Houndsfield H50K-W, Figura 31, y Lloyd LR30 K. Los parámetros del ensayo se eligieron siguiendo la norma ISO. La velocidad del ensayo elegida fue 50 mm/min. Las dimensiones de todas las muestras se midieron manualmente (con un calibre pie de rey) antes de la realización de los ensayos y se registraron los resultados de cada una de las más de 460 muestras estudiadas.



Figura 31. Máquina de ensayo de tracción y muestra después de un ensayo.

4. Resultados

4.1. Procesado de los resultados

Una vez obtenidos todos los resultados de los ensayos, se llevó a cabo una conversión de unidades de fuerza/desplazamiento a tensión/elongación. Posteriormente, para cada muestra los resultados se dividieron en seis grupos principales: el de referencia y cada uno de los cinco métodos de degradación. Dada la gran cantidad de información, más de 460 ensayos, y con la idea de facilitar su procesado se optó por calcular la media de cada grupo de 5 muestras con iguales variables. Estos resultados se comparan y analizan en los siguientes subapartados.

4.1.1. Conversión de unidades

Los resultados de los ensayos proporcionados por el programa informático conectado a las máquinas de ensayos se dan en unidades de fuerza/desplazamiento. Estos resultados se transforman a unidades de tensión/elongación utilizando las siguientes ecuaciones:

$$s = F/A_0$$

Ecuación 1

$$e = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Ecuación 2

Donde:

- s es la tensión (MPa).
- F es la fuerza medida (N).
- A₀ es el área inicial de la sección media de la muestra (mm²).
- e es la elongación (mm).
- ΔL es la variación de la longitud (L L₀) (mm).
- L₀ la longitud inicial de la muestra (mm).

Todos los cálculos realizados para procesar los resultados de los ensayos se hicieron en hojas de cálculo Excel, que recogen toda la información acerca de dimensiones, condiciones, etc.

4.1.2. Nomenclatura de los resultados

La Tabla 11 presenta las abreviaturas utilizadas para el etiquetado de los resultados. Debe tenerse en cuenta que los ensayos se llevaron a cabo en una universidad de habla inglesa y las abreviaturas pertenecen a palabras en dicho idioma.

Abreviatura	Significado
L	Muestras cortadas con láser
G	Muestras cortadas con guillotina
V	Muestras orientadas verticalmente
Η	Muestras orientadas horizontalmente
45	Muestras orientadas a 45°
HT	Muestras tratadas térmicamente
No HT/ NHT	Muestras no tratadas térmicamente
REF	Muestras de referencia
FR	Muestras degradadas a temperaturas bajo cero
0	Muestras degradadas a altas temperaturas
SW	Muestras degradadas con agua de mar
FW	Muestras degradadas con agua dulce
UV	Muestras degradadas con luz UV

Tabla 11. Abreviaturas utilizadas

4.1.3. Resultados

Como se menciona previamente, debido a la gran cantidad de información obtenida en los ensayos, se calculó la media de cada grupo de 5 muestras iguales para su posterior análisis y comparación. Estos valores medios se representaron gráficamente para comprobar que los resultados de los grupos de muestras eran reproducibles y así determinar la validez del procedimiento de ensayo. Los resultados obtenidos fueron analizados según se indica a continuación:

- Los resultados están divididos en dos grandes grupos: muestras de referencia y muestras degradadas.
- Dentro de cada grupo, las muestras están subdivididas según el método de corte.
- Los resultados se discuten analítica y gráficamente.
- La discusión analítica consta de los valores numéricos de los puntos críticos de cada curva de grupo de muestras. Esto es: módulo de Young, punto de fluencia y punto de rotura. Estos resultados se presentan para analizar la influencia de cada variable y la eficiencia de los métodos de degradación.
- Análisis gráfico: consta de una representación de cada curva de grupo de muestras. Estos resultados se dividen entre el documento principal, que contiene las curvas medias de cada set, y los anexos, que contienen cada una de las curvas obtenidas para cada ensayo.

4.2. Muestras de referencia

Los valores críticos de los resultados de los ensayos de referencia están recogidos en la Tabla 12. A continuación, se presenta un diagrama de barras (Figura 32), que contiene los valores del módulo de Young medio de cada grupo de muestras de referencia. Las gráficas de dispersión de las Figura 33 y Figura 34 muestran los puntos de fluencia y rotura de los doce grupos de muestras. Estos tres gráficos permiten una comparación visual y facilitan el análisis de los resultados.

Nombro dol	Mádula da	Punto de flue	encia	Punto de rot	ura
set	Young (GPa)	Elongación (mm)	Tensión (MPa)	Elongación (mm)	Tensión (MPa)
G-HT-V	407.82	0.13	89.60	1.48	150.69
G-HT-H	842.71	0.14	91.25	1.29	165.91
G-HT-45	659.79	0.15	81.22	1.15	137.25
G-no HT-V	748.93	0.11	72.22	0.97	121.48
G-no HT-H	1502.50	0.13	123.95	0.51	144.51
G-no HT-45	973.68	0.14	101.83	0.99	148.01
L-HT-V	494.10	0.19	59.40	2.13	188.89
L-HT-H	533.10	0.20	89.55	1.23	191.20
L-HT-45	620.27	0.17	76.60	1.58	175.83
L-no HT-V	608.89	0.21	81.55	1.70	210.00
L-no HT-H	589.10	0.24	80.09	1.39	203.69
L-no HT-45	596.83	0.26	106.61	1.42	210.24

Tabla 12. Resultados de los ensayos de referencia



Figura 32. Gráfico de barras de los valores medio del módulo de Young de cada set de referencia



Figura 33. Puntos de fluencia medios de los ensayos de referencia



Figura 34. Puntos de rotura medios de los ensayos de referencia

La primera conclusión que puede obtenerse de esta serie de datos y gráficos es la clara influencia del método de corte en los resultados. El método de corte influye en todos los puntos críticos del ensayo de tracción de este material. Para el módulo de Young, casi todos los valores de los grupos de muestras cortados con guillotina (representados en naranja) son mayores que los de los grupos de muestras cortados con láser (representados en azul). Por otro lado, en las Figuras 33 y 34 se puede observar la clara influencia de los métodos de corte para los puntos de

fluencia y rotura. En ambos casos todos los puntos se encuentran agrupados y las muestras cortadas por guillotina presentan una menor elongación para casi todos los grupos. Por el contrario, para el punto de fluencia las diferencias en tensión son despreciables, mientras que para el punto de rotura se ve una clara tendencia de las muestras cortadas con láser a ser más resistentes. Esto demuestra que el proceso de corte con láser, en el que los bordes de las muestras se tratan térmicamente, hace al material más resistente, y permite que las muestras sean capaces de soportar una tensión y una elongación mayores que las muestras cuyos bordes no están modificados.

Desde el punto de vista de la orientación de las muestras en el cuerpo de la botella, se concluye que las muestras cortadas verticalmente son consistentemente más resistentes a la hora de romperse (Figura 34) para una misma combinación de parámetros (esto es, mismo método de corte, mismo tratamiento térmico). , A continuación encontramos las muestras cortadas con un ángulo de 45° y por último, las muestras cortadas horizontalmente presentan la tendencia más débil. Sin embargo, en el punto de fluencia la orientación no interviene de manera determinante en los resultados (Figura 33). En cuanto al módulo de Young, la orientación de las muestras no influye en las que han sido cortadas con láser, mientras que es un factor a tener en cuenta para las cortadas por guillotina. En concreto, los grupos de muestras G-no HT-H y G-HT-V presentan el valor más alto y más bajo de este módulo respectivamente (Figura 32).

Como se esperaba, las muestras tratadas térmicamente son más resistentes que las no modificadas. Esto se debe a que el tratamiento térmico provoca el cambio de las cadenas del polímero PET, porque la temperatura del tratamiento, 100 °C, es mayor que la temperatura de transición vítrea del material (alrededor de 74 °C).

En las siguientes subsecciones se discuten los resultados de los grupos de muestra de referencia, según el método de corte utilizado.

4.2.1. Muestras de referencia 1 – Láser

Las curvas tensión-elongación de los ensayos de referencia y las curvas promedio de cada grupo para las muestras cortadas con láser se presentan en la Figura 35. Las curvas de cada uno de los ensayos realizados se recogen en los anexos del presente trabajo. Las curvas presentan una alta repetitividad y consistencia. Asimismo, todas las secciones de la curva (parte elástica, parte plástica, puntos críticos) se pueden diferenciar fácilmente, con la única excepción de la curva del grupo de muestras L-HT-H (representada en naranja) cuyo perfil no es tan marcado. Esto puede deberse a pequeñas diferencias entre los ensayos de dicho grupo de muestras. Por último, cabe destacar que los resultados de este grupo de ensayos (referencia-cortados por láser) fueron los que presentaron más resistencia de todos los experimentos realizados en este trabajo.

47



Figura 35. Tensión-elongación sets de referencia. Láser

4.2.2. Muestras de referencia 2 - Guillotina

En la Figura 36 están representadas las curvas medias de los ensayos de referencia para las muestras cortadas con guillotina. Al igual que en el apartado anterior, las curvas de cada ensayo se presentan en los anexos. En este caso, a diferencia del anterior, las curvas no son tan claras. Además, las diferencias entre unas muestras y otras son mayores. En concreto, las curvas del grupo de muestras G-no HT-H presentan una elongación y tensión muy baja comparadas con el resto de grupo de muestras. Esto puede deberse a la orientación de las moléculas respecto a la dirección de carga del ensayo. En esta figura también puede verse la influencia del tratamiento térmico en las muestras, ya que los tres grupos de muestras tratados térmicamente soportan mayores tensiones y elongaciones que las no tratadas.



Figura 36. Tensión-elongación sets de referencia. Guillotina

4.3. Muestras degradadas

Previamente a la interpretación de los resultados de los ensayos de muestras degradadas se discute el modo de presentación. Puesto que el objetivo de estos ensayos en muestras degradadas era obtener el nivel de degradación en comparación con las de referencia, estos son los resultados que se presentan y se discuten en este documento, mientras que los resultados de cada ensayo individual se presentan únicamente en los anexos. Para comparar adecuadamente los resultados de estos ensayos a tracción se analizan cinco paramentos distintos: módulo de Young y tensión-elongación de los puntos de fluencia y de rotura. En los siguientes subapartados se discuten y comparan gráfica y analíticamente cada uno de los parámetros para cada uno de los grupos de muestras considerados en este estudio.

De igual manera que con los resultados de los experimentos de referencia, descritos más arriba, los valores de los ensayos se transformaron de fuerza-alargamiento a tensión-elongación. Luego, se calculó la media de cada grupo de muestras, y los valores que se presentan a continuación son los obtenidos de la curva 'media' de cada grupo de muestras. Para la comparación gráfica, estos valores se representaron como código de barras, donde se pueden apreciar las diferencias de cada grupo de muestras en función de su degradación. Por otro lado, los valores analíticos se adjuntan en una tabla, y, para facilitar su comparación, se indica el porcentaje de diferencia de cada valor con el resultado correspondiente de los ensayos de referencia. Este porcentaje se ha calculado con el módulo de la diferencia, lo que facilita su interpretación, ya que los valores obtenidos siempre son positivos y menor cuanto más cercana sea a la referencia. Del mismo modo, para facilitar la comparación visual, en la tabla se ha utilizado un código de colores, que muestra las diferencias de menor valor en tonos verdes y las de mayor valor en rojo. Así, de una manera rápida, pueden encontrase aquellos grupos de muestras para un determinado método de degradación, que presentan menores o mayores diferencias con la referencia. Por último, y para conseguir una mejor interpretación de los resultados, se ha llevado a cabo un estudio estadístico de los porcentajes de diferencia. Para cada método de degradación y para cada grupo de muestras, se ha calculado la media, la desviación estándar y los valores máximo y mínimo.

En los siguientes subapartados se discute la comparación de cada variable según los métodos de degradación estudiados, finalizando con una comparación general de cada variable considerada. En el siguiente capítulo se discuten los motivos causantes de las diferencias entre los grupos de muestra.

4.3.1. Módulo de Young

La comparación entre los distintos métodos de degradado y la referencia en función del módulo de Young se recogen en la Figura 37 y en la Tabla 13.



Figura 37. Comparación del módulo de Young

	REF	AGUA DU	LCE	AGUA SA	LADA	T BAJO C	ERO	ALTAS T		LUZ UV					
SET	GPa	GPa	Dif (%)	GPa	Dif (%)	GPa	Dif (%)	GPa	Dif (%)	GPa	Dif (%)	MEDIA	MIN	MAX	DESV ST
G-no HT-V	748.93	892.45	19.16	705.36	5.82	1012.30	35.17	1101.95	47.14	691.50	7.67	22.99	5.82	47.14	17.86
G-no HT-H	1502.50	1023.48	31.88	1021.83	31.99	1273.90	15.21	1496.05	0.43	1474.90	1.84	16.27	0.43	31.99	15.42
G-no HT-45	973.68	872.23	10.42	962.72	1.13	937.29	3.74	1051.04	7.95	923.33	5.17	5.68	1.13	10.42	3.62
G-HT-V	407.82	785.88	92.70	421.11	3.26	813.51	99.48	773.08	89.57	525.76	28.92	62.79	3.26	99.48	43.73
G-HT-H	842.71	692.91	17.78	1134.68	34.65	997.47	18.36	1136.46	34.86	855.53	1.52	21.43	1.52	34.86	13.91
G-HT-45	659.79	467.79	29.10	407.40	38.25	670.07	1.56	996.60	51.05	893.60	35.44	31.08	1.56	51.05	18.33
L-no HT-V	608.89	362.14	40.52	467.59	23.21	461.87	24.15	301.75	50.44	388.36	36.22	34.91	23.21	50.44	11.48
L-no HT-H	589.10	643.65	9.26	565.77	3.96	837.46	42.16	466.32	20.84	849.62	44.22	24.09	3.96	44.22	18.49
L-no HT-45	596.83	557.81	6.54	546.52	8.43	586.02	1.81	514.98	13.71	432.07	27.61	11.62	1.81	27.61	9.90
L-HT-V	494.10	304.81	38.31	320.31	35.17	413.47	16.32	409.11	17.20	287.01	41.91	29.78	16.32	41.91	12.13
L-HT-H	533.10	800.20	50.10	505.22	5.23	636.93	19.48	627.38	17.69	313.09	41.27	26.75	5.23	50.10	18.40
L-HT-45	620.27	404.33	34.81	435.13	29.85	457.99	26.16	569.96	8.11	245.30	60.45	31.88	8.11	60.45	18.89
MEDIA			31.72		18.41		25.30		29.91		27.69				
MIN			6.54		1.13		1.56		0.43		1.52				
MAX			92.70		38.25		99.48		89.57		60.45				
DESV ST			23.29		14.38		26.33		25.06		18.33				

Tabla 13. Comparación de resultados. Módulo de Young

La primera interpretación de los resultados, a partir de la Figura 37, es que las diferencias entre cada método de degradación para los distintos grupos de muestras no siguen ningún patrón y sus valores no son excesivamente grandes. Los datos presentados en la Tabla 13 corroboran esta interpretación, ya que la media de las diferencias es aproximadamente 30% para cada uno de los 5 métodos de degradación. Si se considera cada uno de los grupos de muestras, la mayoría siguen un patrón similar, con diferencias medias en torno al 30%, con excepción del grupo 'G-HT-V' (Guillotina, tratado térmicamente, orientación vertical) que presenta diferencias mucho mayores.

Centrándonos en los métodos de degradación, los datos estadísticos proporcionados en la Tabla 13 indican que las muestras degradadas con agua salada son las que presentan menores diferencias respecto a la referencia, mientras que las diferencias mayores se observan para las muestras degradadas a temperaturas bajo cero.

En cuanto a los grupos de muestras, y a la influencia de cada variable en los resultados, el grupo mencionado anteriormente, 'G-HT-V' presenta las mayores diferencias y el 'G-noHT-45' las menores. En general se puede observar cierta dependencia del método de corte, puesto que todas las muestras degradadas cortadas con láser tienden a presentar mayores diferencias que las cortadas con guillotina. El tratamiento térmico tiene más influencia en las muestras cortadas con láser que en las cortadas con guillotina, lo que genera mayores porcentajes de diferencia. En cuanto a la orientación, cabe destacar que las muestras sin tratamiento térmico y orientadas a 45° presentan las menores diferencias posibles.

4.3.2. Elongación del punto de fluencia

La comparación entre los distintos métodos de degradado y la referencia en función de la elongación en el punto de fluencia se recogen en la Figura 38 y en la Tabla 14.



Figura 38. Comparación de la elongación del punto de fluencia

	REF	AGUA [DULCE	AGUAS	SALADA	T BAJO	CERO	ALTAS	т	LUZ UV	/				
SET	mm	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	MEDIA	MIN	MAX	DESV ST
G-no HT-V	0.11	0.15	37.61	0.07	35.78	0.10	7.34	0.11	0.92	0.11	0.92	16.51	0.92	37.61	18.62
G-no HT-H	0.13	0.16	26.18	0.22	73.50	0.19	49.84	0.11	13.25	0.12	5.36	33.63	5.36	73.50	27.94
G-no HT-45	0.14	0.11	22.14	0.11	21.43	0.17	21.43	0.09	35.71	0.11	21.43	24.43	21.43	35.71	6.32
G-HT-V	0.13	0.08	38.46	0.12	7.69	0.09	30.77	0.07	46.15	0.04	69.23	38.46	7.69	69.23	22.43
G-HT-H	0.14	0.08	42.86	0.12	14.29	0.11	21.43	0.07	50.00	0.09	35.71	32.86	14.29	50.00	14.81
G-HT-45	0.15	0.06	60.00	0.06	60.00	0.14	6.67	0.08	46.67	0.07	53.33	45.33	6.67	60.00	22.31
L-no HT-V	0.21	0.13	38.10	0.06	71.43	0.11	47.62	0.08	61.90	0.06	71.43	58.10	38.10	71.43	14.83
L-no HT-H	0.24	0.14	41.67	0.13	45.83	0.14	41.67	0.15	37.50	0.13	45.83	42.50	37.50	45.83	3.49
L-no HT-45	0.26	0.08	69.23	0.12	53.85	0.12	53.85	0.12	53.85	0.05	80.77	62.31	53.85	80.77	12.28
L-HT-V	0.19	0.05	73.68	0.08	57.89	0.13	31.58	0.06	68.42	0.08	57.89	57.89	31.58	73.68	16.22
L-HT-H	0.20	0.08	60.00	0.11	45.00	0.10	50.00	0.11	45.00	0.07	65.00	53.00	45.00	65.00	9.08
L-HT-45	0.17	0.09	47.06	0.10	41.18	0.10	41.18	0.10	41.18	0.07	58.82	45.88	41.18	58.82	7.67
MEDIA			46.42		43.99		33.61		41.71		47.14				
MIN			22.14		7.69		6.67		0.92		0.92				
MAX			73.68		73.50		53.85		68.42		80.77				
DESV ST			15.94		21.08		14.26		13.87		21.70				

Tabla 14. Comparación de la elongación del punto de fluencia

Para la elongación del punto de fluencia, las diferencias entre los distintos grupos de muestra son más notables, en contraste con el caso anterior. Tanto en la Figura 38 como en la Tabla 14, puede apreciarse una diferencia entre los grupos de muestra cortados con láser y los cortados con guillotina. Los valores de los grupos de muestras cortados con guillotina presentan una diferencia media del 30% respecto a la referencia, que asciende al 55% para los cortados con láser. Siguiendo con el análisis de los grupos de muestras, los que presentan mayores diferencias son 'L-noHT-45' y 'L-HT-V', y el de menor diferencia, cuyos valores están claramente diferenciados del resto, es 'G-no HT-V'.

En cuanto a las variables, el tratamiento térmico afecta ligeramente a los resultados en los grupos de muestras cortados con guillotina, mientras que en los cortados con láser las diferencias son inapreciables. La orientación de las muestras en este caso no es un factor determinante ni presenta ningún tipo de patrón. La influencia del método de corte es clara y ha sido mencionada anteriormente.

En cuanto al método de degradación, el que presenta menos diferencias es el de las muestras expuestas a bajas temperaturas, mientras que los otros cuatro grupos presentan valores de degradación bastante similares, siendo el método de degradación por luz UV el que da lugar a los peores resultados.

4.3.3. Tensión del punto de fluencia

La comparación entre los distintos métodos de degradado y la referencia en función de la tensión en el punto de fluencia se recogen en la Figura 39 y en la Tabla 15.



Figura 39. Comparación de la tensión del punto de fluencia

REF		AGUA DULCE		AGUA SALADA		T BAJO	T BAJO CERO		ALTAS T						
SET	MPa	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MEDIA	MIN	MAX	DESV ST
G-no HT-V	72.22	73.40	1.63	57.23	20.76	76.46	5.87	88.71	22.83	59.35	17.82	13.78	1.63	22.83	9.45
G-no HT-H	123.95	113.58	8.37	140.27	13.17	154.39	24.56	116.23	6.23	120.96	2.41	10.95	2.41	24.56	8.54
G-no HT-45	101.83	89.48	12.13	85.04	16.49	83.14	18.35	71.23	30.05	93.1	8.57	17.12	8.57	30.05	8.17
G-HT-V	89.60	74.60	16.74	76.32	14.82	41.70	53.46	51.21	42.85	43.85	51.06	35.79	14.82	53.46	18.69
G-HT-H	91.25	58.81	35.55	71.36	21.80	51.88	43.15	67.61	25.91	89.76	1.63	25.61	1.63	43.15	15.78
G-HT-45	81.22	35.02	56.88	60.13	25.97	44.09	45.72	68.69	15.43	57.1	29.70	34.74	15.43	56.88	16.48
L-no HT-V	81.55	31.82	60.98	33.48	58.95	51.88	36.38	34.21	58.05	29.44	63.90	55.65	36.38	63.90	11.00
L-no HT-H	80.09	57.48	28.23	62.59	21.85	81.72	2.04	56.74	29.15	71.11	11.21	18.50	2.04	29.15	11.66
L-no HT-45	106.61	44.48	58.28	49.51	53.56	44.13	58.61	51.61	51.59	20.1	81.15	60.64	51.59	81.15	11.86
L-HT-V	59.40	25.73	56.68	36.61	38.37	79.95	34.60	31.13	47.59	22.06	62.86	48.02	34.60	62.86	11.93
L-HT-H	89.55	51.32	42.69	39.13	56.30	76.46	14.62	45.81	48.84	17.32	80.66	48.62	14.62	80.66	23.86
L-HT-45	76.60	30.89	59.67	38.77	49.39	68.06	11.15	35.67	53.43	21.59	71.81	49.09	11.15	71.81	22.84
MEDIA			36.49		32.62		29.04		36.00		40.23				
MIN			1.63		13.17		2.04		6.23		1.63				
MAX			60.98		58.95		58.61		58.05		81.15				
DESV ST			19.58		17.13		17.53		16.12		30.64				

Tabla 15. Comparación de la tensión del punto de fluencia

Al igual que ocurre para la elongación, las tensiones en el punto de fluencia presentan diferencias apreciables según el método de corte, que son más evidentes en la comparación analítica que en la gráfica. Según los datos de la Tabla 15, los grupos de muestra cortados con láser presentan unas diferencias de aproximadamente el 46% respecto a la referencia, que desciende a un 23% para las muestras cortadas con guillotina. Con excepción del grupo de muestras 'L-no HT-H', cuyos valores están en el mismo rango que los cortados por guillotina, el resto de ensayos de muestras cortadas con láser presentan menos tensión en los puntos de fluencia. En particular, el grupo de muestras 'L-noHT-45' presenta unas diferencias de en torno al 55% en la mayoría de los casos.

Cabe mencionar que para los grupos de muestras cortados con guillotina no tratados térmicamente, las diferencias son pequeñas y podrían llegar a considerarse despreciables. Al igual que en el caso anterior, la ausencia o no de tratamiento térmico solo parece afectar a las muestras cortadas con guillotina. En cuanto a la orientación, los datos muestran que las cortadas horizontalmente presentan menores diferencias (25% aprox.) respecto a las otras dos orientaciones (40% aprox.).

En cuanto al método de degradación, las muestras degradadas a bajas temperaturas presentan las menores diferencias, y las degradadas con luz UV las mayores. Sin embargo, las diferencias entre los cinco métodos no son extremadamente grandes.

4.3.4. Elongación del punto de rotura

La comparación entre los distintos métodos de degradado y la referencia en función de la elongación en el punto de rotura se recogen en la Figura 40 y en la Tabla 16.



Figura 40. Comparación de la elongación del punto de rotura

	REF	AGUA	DULCE	AGUA S	SALADA	T BAJO	CERO	ALTA	ST	LUZ L	JV				
SET	mm	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	mm	Dif (%)	MEDIA	MIN	MAX	DESV ST
G-no HT-V	0.97	0.71	27.04	0.99	2.44	1.07	9.82	0.70	28.30	0.78	19.60	17.44	2.44	28.30	11.16
G-no HT-H	0.51	0.41	19.61	0.42	17.61	0.46	9.69	0.35	31.68	0.32	37.75	23.27	9.69	37.75	11.29
G-no HT-45	0.99	0.75	23.82	0.92	7.43	0.74	25.22	0.63	36.22	0.57	42.13	26.96	7.43	42.13	13.33
G-HT-V	1.48	0.65	56.07	1.16	21.27	1.44	2.77	0.93	36.88	0.84	42.87	31.97	2.77	56.07	20.56
G-HT-H	1.29	0.40	68.97	0.56	56.22	0.78	39.61	0.60	53.71	0.40	69.22	57.55	39.61	69.22	12.30
G-HT-45	1.15	0.69	39.99	1.00	13.24	1.22	5.88	0.66	42.64	0.72	36.98	27.75	5.88	42.64	16.92
L-no HT-V	1.70	1.15	32.27	1.24	27.13	1.24	27.30	0.93	45.57	0.75	55.94	37.64	27.13	55.94	12.69
L-no HT-H	1.39	0.62	55.11	0.89	35.77	0.67	51.87	0.49	64.99	0.52	62.45	54.04	35.77	64.99	11.51
L-no HT-45	1.42	1.03	27.53	1.05	25.98	0.86	39.64	0.57	59.87	0.35	75.69	45.74	25.98	75.69	21.54
L-HT-V	2.13	1.14	46.42	1.32	38.13	1.37	35.55	1.05	50.66	0.62	71.00	48.35	35.55	71.00	14.05
L-HT-H	1.23	0.90	27.22	0.99	19.49	1.08	12.18	0.70	43.21	0.41	66.37	33.69	12.18	66.37	21.59
L-HT-45	1.58	1.08	31.94	1.22	22.68	1.16	26.70	0.84	47.01	0.76	52.15	36.10	22.68	52.15	12.87
MEDIA			38.00		23.95		23.85		45.06		52.68				
MIN			19.61		2.44		2.77		28.30		19.60				
MAX			68.97		56.22		51.87		64.99		75.69				
DESV ST			15.01		12.84		15.16		9.71		13.55				

Tabla 16. Comparación de la elongación del punto de rotura

En cuanto al punto de rotura, las diferencias entre las muestras degradadas y las de referencia se incrementan. En ambas comparaciones, gráfica y analítica, se aprecia claramente que los valores de referencia superan a los demás para todos los grupos de muestras, a excepción del primero ('G-no HT-V'). En este caso, las diferencias son relativamente pequeñas, menores del 10%. Pero para los demás, estas diferencias son particularmente notables, alcanzándose diferencias medias de aproximadamente 60% y particulares de hasta el 75% (set 'G-HT-H' y 'L-noHT-45 para luz UV'). En general, las muestras cortadas con láser dieron lugar a mayores diferencias (una media del 42%), mientras que las cortadas con guillotina presentaron diferencias medias del 30%.

La presencia o no de tratamiento térmico se puede apreciar mejor en las muestras cortadas con guillotina, porque en todos los grupos de muestras las no tratadas presentan las menores diferencias. Las muestras cortadas con láser no presentan ningún patrón de influencia específico entre la orientación o su tratamiento térmico.

En cuanto a métodos de degradación, las diferencias entre los distintos métodos son las mayores de entre todas las variables estudiadas. Las muestras degradadas con agua salada y bajas temperaturas presentaron unas diferencias medias de aproximadamente el 23%, mientras que las degradadas por luz UV generaron diferencias medias del 53%. Las muestras degradas por agua dulce y altas temperaturas presentaron diferencias medias entre estos valores.

4.3.5. Tensión del punto de rotura

La comparación entre los distintos métodos de degradado y la referencia en función de la tensión en el punto de rotura se recogen en la Figura 41 y en la Tabla 17.



Figura 41. Comparación de la tensión del punto de rotura

	REF	AGUA D	ULCE	AGUA S	ALADA	T BAJO C	ERO	ALTAS T	-	LUZ UV					
SET	MPa	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MPa	Dif (%)	MEDIA	MIN	MAX	DESV ST
G-no HT-V	121.48	96.71	20.39	112.91	7.06	122.70	1.00	113.73	6.38	79.76	34.34	13.83	1.00	34.34	13.51
G-no HT-H	144.51	127.41	11.83	155.36	7.51	170.57	18.03	130.20	9.90	133.13	7.87	11.03	7.51	18.03	4.28
G-no HT-45	148.01	145.60	1.63	139.01	6.08	124.70	15.75	112.29	24.13	127.14	14.10	12.34	1.63	24.13	8.77
G-HT-V	150.69	92.76	38.44	142.76	5.26	156.00	3.53	100.64	33.21	106.42	29.38	21.96	3.53	38.44	16.37
G-HT-H	165.91	127.01	23.45	114.58	30.94	138.47	16.54	118.07	28.84	139.50	15.92	23.14	15.92	30.94	6.88
G-HT-45	137.25	139.52	1.65	146.97	7.08	130.00	5.28	117.55	14.35	108.52	20.93	9.86	1.65	20.93	7.73
L-no HT-V	210.00	58.89	71.96	67.66	67.78	67.56	67.83	55.74	73.46	53.75	74.40	71.08	67.78	74.40	3.12
L-no HT-H	203.69	73.98	63.68	88.39	56.61	99.16	51.32	69.47	65.89	86.22	57.67	59.03	51.32	65.89	5.83
L-no HT-45	210.24	76.15	63.78	76.17	63.77	70.60	66.42	69.74	66.83	48.46	76.95	67.55	63.77	76.95	5.45
L-HT-V	188.89	63.58	66.34	73.71	60.98	80.67	57.29	57.63	69.49	36.29	80.79	66.98	57.29	80.79	9.05
L-HT-H	191.20	97.48	49.02	76.74	59.86	99.37	48.03	75.42	60.55	33.39	82.53	60.00	48.03	82.53	13.89
L-HT-45	175.83	64.68	63.21	76.77	56.34	74.18	57.81	59.79	65.99	43.17	75.45	63.76	56.34	75.45	7.62
MEDIA			39.61		35.77		34.07		43.25		47.53				
MIN			1.63		5.26		1.00		6.38		7.87				
MAX			71.96		67.78		67.83		73.46		82.53				
DESV ST			26.04		25.71		24.03		23.34		29.41				

Tabla 17. Comparación de la tensión del punto de rotura

Los resultados presentados en la Figura 41 y en la Tabla 17 son los que presentan las diferencias más apreciables de todas las variables estudiadas previamente. La influencia del método de corte en la tensión del punto de rotura es indudable. Para las muestras cortadas con guillotina, las diferencias son relativamente pequeñas, aproximadamente un 15% de media, salvo cuatro grupos de muestras que presentan diferencias en torno al 10%. Sin embargo, las muestras cortadas con láser presentan una diminución media de la tensión de un 65%.

El resto de variables de los grupos de muestras, orientación y tratamiento térmico no presentan una influencia apreciable comparados con el método de corte. El grupo de muestras que presenta una peor actuación en los ensayos es 'L-no HT-V', con unas diferencias del 71%, mientras que el mejor es 'G-HT-45', con diferencias del 10%.

Las diferencias entre los distintos métodos de degradado se aprecian mejor en la comparación analítica. Las muestras degradadas con luz UV presentan unas diferencias medias de casi el 50%, comparadas con las degradadas con agua salada o a bajas temperaturas, cuyas diferencias están en torno al 35%.

4.3.6. Resumen de los resultados

Como se mencionó anteriormente, en el presente subapartado se presentan los datos de las diferencias medias de cada variable considerada para hacer las muestras, así como cada método de degradación. De este modo se puede deducir qué método de degradación o qué variables tienen más influencia en los resultados. En la Tabla 18 se presenta el porcentaje de diferencia medio de cada variable considerada, y en la Tabla 19, el porcentaje de diferencia medio de degradación.

Variable	Módulo de Young	Elongación de fluencia	Tensión de fluencia	Elongación de rotura	Tensión de rotura
L	26.5	53.3	46.8	42.6	64.7
G	26.7	31.9	23.0	30.8	15.4
no TT	19.3	39.6	29.4	34.2	39.1
Π	34.0	45.6	40.3	39.2	40.9
V	37.6	42.7	38.3	33.9	43.5
Н	22.1	40.5	25.9	42.1	38.3
45°	20.1	44.5	40.4	34.1	38.4

Tabla 18. Porcentaje medio de diferencia de cada variable considerada. Datos en %

Variable	% Diferencia
Agua dulce	38.45
Agua salada	30.95
Bajas Tªs	29.17
Altas T ^a s	39.19
Luz UV	43.05

Tabla 19. Porcentaje de diferencia medio de cada método de degradación considerado. Datos en %

Se discute en primer lugar la influencia de las variables. Para facilitar la interpretación y comparación, se han sombreado con tres tonos diferentes los valores con las mayores diferencias entre cada grupo de variables. Observando las dos primeras filas de la Tabla 18, se deduce que las diferencias en el método de corte se aprecian claramente en la elongación y tensión del punto de fluencia, y en la tensión de rotura. En cuanto al módulo de Young, la influencia de este parámetro es despreciable, mientras que las elongaciones del punto de rotura son menores que para los casos ya mencionados, a pesar de que existen diferencias.

La ausencia o no de tratamiento térmico es despreciable en ambos parámetros cuando se considera el punto de rotura, es apreciable para la tensión del punto de fluencia y determinante en el módulo de Young. Una situación similar ocurre para la orientación de las muestras.

Como ya se vio en los anteriores subapartados, la Tabla 19 muestra que las muestras degradadas con agua salada y bajas temperaturas presentan los menores porcentajes de diferencia respecto a la referencia, mientras que las muestras degradadas con luz UV presentan los mayores porcentajes.

5. Discusión

El objetivo principal de este estudio es analizar las propiedades mecánicas de las láminas de plástico provenientes de botellas de PET de un único uso. La primera conclusión que se obtiene de los resultados de los ensayos a tracción son las excelentes características mecánicas de este material. Incluso después de ser degradadas en un ambiente que simula el natural, las propiedades mecánicas del PET siguen siendo excepcionales. Los gráficos de tensión-elongación de los grupos de muestra de referencia presentados en las Figura 35 y Figura 36 muestran una tensión muy alta en el punto de rotura, junto con una fase de elongación larga. De hecho, esta es una de las características más importantes de este material: el alargamiento o elongación que es capaz de soportar antes de romperse. En algunos casos, el alargamiento sufrido antes de la rotura alcanzó valores de hasta 70 mm. Este fenómeno se debe a la configuración de las cadenas de moléculas que forman el plástico.

Para llevar a cabo este estudio se han considerado diferentes variables: orientación de las muestras en el cuerpo de la botella, el método de corte y la presencia o ausencia de tratamiento térmico en las láminas de plástico antes de cortarlas. Se han estudiado cinco muestras para cada combinación de variables. Además, se estudiaron seis situaciones diferentes: referencia, degradación acuosa (en agua dulce y agua salada), degradación térmica (a temperaturas bajo cero y a altas temperaturas) y degradación por luz UV. Por tanto, se estudió un total de alrededor de 360 muestras, que fueron cortadas, preparadas, medidas, ensayadas, antes de analizar y procesar sus respectivos resultados. Todo esto ha proporcionado una gran cantidad de datos que procesar e interpretar. Sin embargo, los resultados han sido inequívocos, la mayoría de los grupos de muestras presentaron una clara repetibilidad y consistencia.

Otro de los objetivos de este estudio era analizar la influencia de cada variable. La Tabla 18 ayuda a realizar esta interpretación, ya que apunta a variables como el método de corte como muy influyentes en parámetros tales como la tensión del punto de rotura. En este sentido, se detectan grandes diferencias entre los grupos de muestras que no sufrieron ningún tipo de degradación (los de referencia) y las que degradadas. Para las muestras de referencia, el proceso de corte por láser endureció los bordes de las muestras, haciéndolas más resistentes. Pero después de los procesos de degradación las muestras contadas con láser resultaron ser más débiles que las cortadas con la guillotina. Este hecho puede deberse a que cualquier tipo de degradación afecta más a los bordes de las muestras si estos han sido previamente alterados. El método de corte es también ciertamente determinante para ambos parámetros del punto de fluencia. Al igual que en el punto de rotura, las muestras degradadas y posteriormente cortadas con láser resultaron ser más débiles que la punto de rotura, las muestras degradadas y posteriormente cortadas con láser resultaron ser más débiles que las de referencia. Sería por tanto de interés estudiar en un futuro la posible influencia de ciertos mecanismos de degradación en los polímeros térmicamente alterados.

La orientación de las muestras es más fácil de apreciar en los gráficos tensión-elongación que en los diagramas que presentan los puntos críticos. Centrándonos en las Figuras 35 y 36 o en las presentadas en los anexos, se puede encontrar la influencia de estas variables en todos los ensayos, tanto para muestras degradadas como de referencia. En las muestras cortadas horizontalmente, las cadenas moleculares del polímero están alineadas en una dirección perpendicular a la carga. Esto implica que permiten menores deformaciones antes del punto de rotura. Aun así, la tensión soportada por estas muestras fue en algunos casos muy alta, o incluso mayor que en las orientadas verticalmente. Este resultado tiene gran importancia si se consideran las posibles aplicaciones de las botellas de PET reutilizadas.

La influencia del tratamiento térmico en los resultados es más clara en las muestras que no fueron degradadas. En concreto, en las cortadas con guillotina, los puntos de rotura de las muestras no tratadas presentaron menor elongación y menor tensión que las tratadas térmicamente. Esto se debe a que el tratamiento endurece levemente el plástico. En concreto, este endurecimiento es suficiente para afectar a las muestras que no sufrieron ninguna otra modificación, pero no para influir en el resultado de las que fueron alteradas, ya sea por el corte con el láser o por la degradación.

En cuanto a los métodos de degradación, se ha comprobado que, en mayor o menor grado, todos los métodos de degradación tuvieron cierto efecto en el material, lo que provocó la alteración de sus propiedades. Como ya se ha expuesto en el capítulo anterior, el mayor efecto lo produce la degradación por luz UV, seguido por la degradación con altas temperaturas. Las degradaciones acuosas y por bajas temperaturas tuvieron menores efectos.

El principal objetivo de este estudio era analizar las propiedades mecánicas del material plástico usado en las botellas de PET de un solo uso con el objeto de reutilizarlas o reprocesarlas en un nuevo sistema de reciclado. En los ensayos realizados se ha comprobado que las propiedades mecánicas de este material son indudables. Estas excelentes propiedades manifiestan el potencial de un nuevo sistema de reciclado, en el que los materiales plásticos pueden ser reutilizados conservando parte de su integridad física inicial. Este sistema podría reemplazar al sistema actual basado en la reducción del tamaño de los plásticos recolectados, al mismo tiempo que reduciría el consumo energético de las compañías de reciclaje, así como sus emisiones de CO₂.

Con esta base, los resultados más importantes son los provenientes de las muestras cortadas con guillotina a las que no se aplicó un tratamiento térmico. En la mayoría de estos casos, el reprocesamiento de las botellas se debe basar en este tipo de método de corte y no en máquinas de corte por láser. Los diferentes métodos de degradación tuvieron un bajo efecto en ese conjunto de muestras, lo que prueba que este material es ideal para un segundo uso o reprocesamiento.

68

Sin embargo, ciertos aspectos del actual sistema de reciclaje tienen que cambiar para poder cumplir este objetivo de dar una segunda vida o reprocesar el material plástico utilizado en las botellas de PET. Es necesario estandarizar la recolección de botellas de plástico. Además, tanto los fabricantes como las empresas de reciclaje o colección de residuos deben facilitar este proceso y proporcionar abiertamente datos e información. La mezcla de materiales reciclables complica los procesos de separación y reprocesado, y disminuye la calidad de los materiales resultantes, ya que estos están contaminados o contienen trazas de otros tipos de residuos. De cualquier modo, son las empresas que fabrican las botellas de PET quienes deberían abordar los mayores cambios. La mayoría de botellas de plástico contienen una mezcla de al menos cinco materiales distintos: el plástico que forma el cuerpo principal de la botella (normalmente PET o HDPE), el tapón y el anillo de la botella (normalmente PP o HDPE), la etiqueta (que suelen estar hechas de plástico (LDPE) o papel), la tinta (utilizada tanto en la etiqueta como, en muchos casos, en el cuerpo de la botella, para indicar la fecha de envasado) y el pegamento o adhesivo (utilizado para mantener la etiqueta en su sitio). Esta mezcla de materiales hace que un reprocesado o reciclaje de estas botellas sea prácticamente imposible. En concreto, los adhesivos utilizados y el anillo del cuello de la botella tienden a ser muy difíciles de eliminar. Por otra parte, la estandarización de la forma y tamaño del cuerpo y cuello de las botellas facilitaría y mejoraría su recolección y reprocesamiento.

Actualmente, los residuos plásticos no se reciclan con la máxima eficacia posible. La mayoría de los residuos plásticos recolectados en países de la Unión Europea se mezclan y comprimen junto con otros materiales reciclables (envases metálicos, etc.) lo que hace que la separación de residuos sea prácticamente imposible. El destino de los residuos reciclables de muchos países europeos es la exportación a países en vías de desarrollo, como China, o la incineración (con o sin recuperación de energía) junto con otros tipos de residuos domésticos. La proporción de energía recuperada de la incineración de residuos plásticos es muy baja, ya que incinerar una botella de plástico permite recuperar sólo en torno al 2% de la energía necesaria para fabricar una nueva. Esto es un gasto muy ineficaz de materias primas y de energía, teniendo en cuenta las excelentes propiedades que tiene el material.

Hay diversas iniciativas para cambiar esta situación. El sistema entero del ciclo de vida de los envases plásticos necesita ser reevaluado, para permitir cambios y mejoras de los futuros sistemas de recolección de residuos. Es necesario establecer nuevos sistemas de fabricación y reciclaje de residuos plásticos, apoyados por legislaciones apropiadas y claras.

Este estudio puede ser usado como base y 'prueba del concepto' para investigaciones posteriores y más profundas en la materia. Se ha probado que los materiales plásticos usados en la industria del embalaje tienen excelentes características, y se pueden extender estudios de este tipo a más materiales, como HDPE o PE, y/o a otras variables, como texturas o colores del

69

plástico. También se pueden proponer más métodos de degradación con mayores duraciones. En la mayoría de estudios citados los periodos de degradación en agua o luz UV son de meses, lo que no era factible en nuestro caso particular.

6. Análisis económico

En este aparado se realizará una valoración de los costes relacionados con la elaboración del proyecto. Es importante tener en cuenta que el estudio en el que se basa este proyecto se realizó como parte de la formación académica de la autora y no como un trabajo remunerado, lo que resulta en unos bajos costes asociados con el mismo.

Los costes totales de este proyecto se subdividirán en los siguientes:

- Costes directos: se asocian directamente con la realización del proyecto.
 - Coste de personal: se considera el salario del personal implicado.
 - Coste de material amortizable: se incluyen todos los materiales amortizables empleados a lo largo del proyecto.
 - Coste de material no amortizable: todos los costes asociados a recursos consumibles.
- Costes indirectos: se incluirán todos los gastos derivados de la realización del proyecto, pero no directamente relacionados con el mismo.

6.1. Costes directos

Estos costes incluyen el coste de personal, que como se ha comentado anteriormente es nulo, y los costes de material amortizable y no amortizable. La Tabla 20 incluye los costes anuales amortizables y no amortizables del presente proyecto.

Concepto	Тіро	Coste anual (€)
Ordenador portátil	Amortizable	160
YAG Laser -solid state- (Star Cut 150)	Amortizable	2000
Hounsfield H50K-W	Amortizable	25000
Lloyd LR30 K	Amortizable	15000
LKB Bromma 2011 Macrovue Transilluminator	Amortizable	20
Horno Heraeus	Amortizable	100
Congelador domestico	Amortizable	35
Microsoft Windows 10 Home	Amortizable	40
Microsoft Office 2016	Amortizable	15
Material consumible: plástico para las muestras	No amortizable	0
TOTAL	-	42,370

Tabla 20. Costes amortizables y no amortizables del proyecto

6.2. Costes indirectos

Estos costes incluyen el consumo eléctrico durante el tiempo que el proyecto se llevó a cabo. Para calcular estos costes se tendrá en cuenta que el consumo medio anual de electricidad en Irlanda es de 775€.

6.3. Costes totales

Para el cálculo de los costes totales se considerarán los valores calculados en los subapartados previos y la duración del proyecto: 2 meses. La Tabla 21 presenta los resultados.

Tipo de coste	Coste anual (€)	Coste mensual (€)	Coste proyecto (€)
Directo – Personal	0	0	0
Directo – Amortizable	42370	3810	7620
Directo – No amortizable	0	0	0
Indirecto	775	65	130
TOTAL	43145	3875	7750

Tabla 21. Costes totales del proyecto

En resumen, el coste total del proyecto elaborado es de cerca de 7750 € en los dos meses en los que se ha desarrollado.
7. Conclusiones

El objetivo de este TFG era analizar las propiedades mecánicas del material plástico utilizado en botellas de PET. Este estudio se llevó a cabo analizando los resultados de más de 360 muestras, una vez cortadas, preparadas, medidas y ensayadas.

La resistencia mecánica de las muestras no degradadas es excelente en cuanto a las tensiones y elongaciones soportadas antes de la rotura. Las muestras degradadas presentan mayores o menores pérdidas de resistencia, dependiendo principalmente del método de corte utilizado. Las muestras cortadas con láser presentan las mayores pérdidas, de hasta el 60%, mientras que las cortadas con guillotina pierden solamente alrededor del 15% de su resistencia.

El método de corte es una variable determinante en los resultados, siendo las muestras cortadas por láser las más resistentes sin degradación y las más débiles una vez degradadas. La orientación de las muestras es determinante, puesto que las muestras cortadas verticalmente soportan mayores niveles de elongación/alargamiento para los mismos valores de tensión, comparadas con las cortadas horizontalmente o a 45 grados. El tratamiento térmico afecta únicamente a las muestras no degradadas, y hace que las muestras tratadas sean ligeramente más resistentes.

Los métodos de degradación afectan a todas las muestras y parámetros en menor o mayor medida. Las muestras sufren una gran pérdida de elongación y una ligera pérdida de tensión después de degradarse. El método de degradación más efectivo es la luz UV, seguido de la degradación térmica a altas temperaturas. Las degradaciones acuosas y térmica a bajas temperaturas tienen un efecto relativamente bajo en las muestras.

Bibliografía

- ABIPET (2011) 6 ° Censo da Reciclagem de PET no Brasil, available: <u>http://www.abipet.org.br</u> [accessed 22.06.17].
- Andrady, A.L. (2011) 'Microplastics in the marine environment', *Marine Pollution Bulletin*, 62(8), 1596-1605, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030</u>.
- Andrady, A.L. (2015) 'Persistence of Plastic Litter in the Oceans' in Bergmann, M., Gutow, L. and Klages, M., eds., *Marine Anthropogenic Litter*, Cham: Springer International Publishing, 57-72.
- Awaja, F. and Pavel, D. (2005) 'Recycling of PET', *EUROPEAN POLYMER JOURNAL*, 41(7), 1453-1477, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.europolymj.2005.02.005</u>.
- Beeva, D.A., Borisov, V.A., Mikitaev, A.K., Ligidov, M.K., Beev, A.A. and Barokova, E.B. (2015) 'Controlling the barrier properties of polyethylene terephthalate. A review', *International Polymer Science and Technology*, 42(7), T45-52.
- Billon, N., Picard, M. and Gorlier, E. (2014) 'Stretch blow moulding of PET; structure development and constitutive model', *International Journal of Material Forming*, 7(3), 369-378, available: <u>http://dx.doi.org/10.1007/s12289-013-1131-1</u>.
- Copinet, A., Bertrand, C., Govindin, S., Coma, V. and Couturier, Y. (2004) 'Effects of ultraviolet light (315 nm), temperature and relative humidity on the degradation of polylactic acid plastic films', *Chemosphere*, 55(5), 763-773, available: <u>http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.11.038</u>.

Cressey, D. (2016) 'THE PLASTIC OCEAN', NATURE, 536(7616), 263-265.

- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J.I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, Á.T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M.L. and Duarte, C.M. (2014) 'Plastic debris in the open ocean', *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(28), 10239-10244, available: <u>http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1314705111</u>.
- da Costa, J.P., Santos, P.S.M., Duarte, A.C. and Rocha-Santos, T. (2016) '(Nano)plastics in the environment – Sources, fates and effects', *Science of the Total Environment*, 566-567, 15-26, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.041</u>.
- Derraik, J.G. (2002) 'The pollution of the marine environment by plastic debris: a review', *Marine pollution bulletin*, 44(9), 842-852.
- Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C. and Aldridge, D.C. (2015) 'Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs', *WATER RESEARCH*, 75, 63-82, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012</u>.

- Eriksen, M., Lebreton, L.C.M., Carson, H.S., Thiel, M., Moore, C.J., Borerro, J.C., Galgani, F., Ryan, P.G. and Reisser, J. (2014) 'Plastic Pollution in the World's Oceans: More than 5 Trillion Plastic Pieces Weighing over 250,000 Tons Afloat at Sea', *PLOS ONE*, 9(12), e111913, available: <u>http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0111913</u>.
- Foolmaun, R.K. and Ramjeeawon, T. (2013) 'Comparative life cycle assessment and social life cycle assessment of used polyethylene terephthalate (PET) bottles in Mauritius', *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 18(1), 155-171, available: http://dx.doi.org/10.1007/s11367-012-0447-2.
- Geyer, R., Jambeck, J.R. and Law, K.L. (2017) 'Production, use, and fate of all plastics ever made', *Science Advances*, 3(7), available: <u>http://dx.doi.org/10.1126/sciadv.1700782</u>.
- Gironi, F. and Piemonte, V. (2011) 'Life cycle assessment of polylactic acid and polyethylene terephthalate bottles for drinking water', *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(3), 459-468.
- Gregory, M.R. and Andrady, A.L. (2003) 'Plastics in the marine environment', *Plastics and the Environment*, 379-401.
- Hoornweg, D. and Bhada-Tata, P. (2012) *What a Waste: A Global Review of Solid Waste Management*, S.I.: World Bank, Washington, DC.
- Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., Geraga, M., Zeri, C., Papathanassiou, E., Galgani, F. and Papatheodorou, G. (2016) 'The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach', SCIENTIFIC REPORTS, 6, 23501, available: <u>http://dx.doi.org/10.1038/srep23501</u>.
- ISO 527-1:2012: Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 1: Principios generales
- ISO 527-3:1995: Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas'
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R. and Law, K.L. (2015) 'Plastic waste inputs from land into the ocean', *SCIENCE*, 347(6223), 768-771, available: <u>http://dx.doi.org/10.1126/science.1260352</u>.
- Japan (2011) *The Council for PET Bottle Recycling*, available: <u>http://www.petbottle-rec.gr.jp/english/index.html</u> [accessed 22.06.17].
- Kuczenski, B. and Geyer, R. (2014) 'Life Cycle Assessment of Polyethylene Terephthalate (PET) Beverage Bottles Consumed in the State of California'.
- Li, W.C., Tse, H.F. and Fok, L. (2016) 'Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects', *Science of the Total Environment*, 566-567, 333-349, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084</u>.

- Napcor (2011) National Association for PET Container Recourses (Napcor), available: <u>http://www.napcor.com</u> [accessed 22.06.17].
- Ncube, A. and Borodin, Y. (2012) 'Life cycle assessment of polyethylene terephthalate bottle', in Strategic Technology (IFOST), 2012 7th International Forum on, IEEE, 1-6.
- NOAA (2016) What are microplastics?, available: <u>http://oceanservice.noaa.gov/facts/microplastics.html</u> [accessed 22.06.17].
- Noone, A. (2008) 'Collected PET bottles', Proceedings of 13th International Polyester Recycling Forum.
- Papong, S., Malakul, P., Trungkavashirakun, R., Wenunun, P., Chom-in, T., Nithitanakul, M. and Sarobol, E. (2014) 'Comparative assessment of the environmental profile of PLA and PET drinking water bottles from a life cycle perspective', *Journal of Cleaner Production*, 65, 539-550.
- Park, S.H. and Kim, S.H. (2014) 'Poly (ethylene terephthalate) recycling for high value added textiles', *Fashion and Textiles*, 1(1), 1-17, available: <u>http://dx.doi.org/10.1186/s40691-014-0001-x</u>.
- Pentcore (2011) PET Containers Recycling Europe (Petcore), available: <u>http://www.petcore.org</u> [accessed 22.06.17].
- Pirzadeh, E., Zadhoush, A. and Haghighat, M. (2007) 'Hydrolytic and thermal degradation of PET fibers and PET granule: The effects of crystallization, temperature, and humidity', *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3), 1544-1549, available: http://dx.doi.org/10.1002/app.26788.

Plastic Bottle Village (2017), available: <u>www.plasticbottlevillage.com</u> [accessed 28.08.17].

- PlasticsEurope (2016) Plastics the Facts 2016, available: <u>http://www.plasticseurope.org/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FoIID=2</u> [accessed 22.06.17].
- Pluta, M., Bartczak, Z., Pawlak, A., Galeski, A. and Pracella, M. (2001) 'Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates', *Journal of Applied Polymer Science*, 82(6), 1423-1436, available: http://dx.doi.org/10.1002/app.1980.
- Rieckmann, T. and Volker, S. (2003) 'Poly (ethylene terephthalate) polymerization Mechanism, catalysis, kinetics, mass transfer and reactor design' in Sons, J. W., ed., *Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, 2nd ed., 31–115.
- Saha, B. and Ghoshal, A.K. (2005) 'Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles', *Chemical Engineering Journal*, 111(1), 39-43, available: <u>http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2005.04.018</u>.

- Sebille, v.E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B.D., Franeker, v.J.A., Eriksen, M., Siegel, D., Galgani, F. and Law, K.L. (2015) 'A global inventory of small floating plastic debris', *Environmental Research Letters*, 10(12), available: <u>http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006</u>.
- Shen, L., Worrell, E. and Patel, M.K. (2010) 'Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottleto-fibre recycling', *Resources, Conservation & Recycling*, 55(1), 34-52, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.06.014</u>.

The Plastiki (2017), available: http://theplastiki.com [accessed 28.07.17].

- Tosin, M., Weber, M., Siotto, M., Lott, C. and Innocenti, F.D. (2012) 'Laboratory test methods to determine the degradation of plastics in marine environmental conditions', *Frontiers in Microbiology*, 3, 225, available: <u>http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2012.00225</u>.
- Webb, H.K., Arnott, J., Crawford, R.J. and Ivanova, E.P. (2013) 'Plastic degradation and its environmental implications with special reference to poly(ethylene terephthalate)', *Polymers*, 5(1), 1-18, available: <u>http://dx.doi.org/10.3390/polym5010001</u>.
- Welle, F. (2011) 'Twenty years of PET bottle to bottle recycling—An overview', Resources, Conservation & Recycling, 55(11), 865-875, available: <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.009</u>.
- Yang, Z.J., Harkin-Jones, E., Menary, G.H. and Armstrong, C.G. (2004) 'A non-isothermal finite element model for injection stretch-blow molding of PET bottles with parametric studies', *Polymer Engineering & Science*, 44(7), 1379-1390, available: <u>http://dx.doi.org/10.1002/pen.20133</u>.

Anexos

El contenido de los anexos de este TFG son los gráficos tensión-elongación de todos los ensayos llevados a cabo en este estudio.

Índice de figuras

Figura A. 1. Referencia. Curvas medias. Láser	. 80
Figura A. 2. Referencia. Curvas medias. Guillotina	. 80
Figura A. 3. Referencia. Láser. Tests A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H;	F.
L-HT-45	.81
Figura A. 4. Referencia. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H;	F.
G-HT-45	. 82
Figura A. 5. Agua dulce. Curvas medias. Láser	. 83
Figura A. 6. Agua dulce. Curvas medias. Guillotina	. 83
Figura A. 7. Agua dulce. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-H	T-
45	. 84
Figura A. 8. Agua dulce. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H;	F.
G-HT-45	. 85
Figura A. 9. Agua salada. Curvas medias. Láser	. 86
Figura A. 10. Agua salada. Curvas medias. Guillotina	. 86
Figura A. 11. Agua salada. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L	
HT-45	. 87
Figura A. 12. Agua salada. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-	·H;
F. G-HT-45	. 88
Figura A. 13. Bajas temperaturas. Curvas medias. Láser	. 89
Figura A. 14. Bajas temperaturas. Curvas medias. Guillotina	. 89
Figura A. 15. Bajas temperaturas. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-H	T-H;
F. L-HT-45	. 90
Figura A. 16. Bajas temperaturas. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; I	E.
G-HT-H; F. G-HT-45	.91
Figura A. 17. Altas temperaturas. Curvas medias. Láser	. 92
Figura A. 18. Altas temperaturas. Curvas medias. Guillotina	. 92
Figura A. 19. Altas temperaturas. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT	Г-Н;
F. L-HT-45	. 93
Figura A. 20. Altas temperaturas. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E	:. G-
HT-H; F. G-HT-45	.94
Figura A. 21. Luz UV. Curvas medias. Láser	. 95

Figura A. 22. Luz UV. Curvas medias. Guillotina	95
Figura A. 23. Luz UV. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT	-45
	96
Figura A. 24. Luz UV. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F	⁼. G-
HT-45	97

A.1. Referencia





Figura A. 3. Referencia. Láser. Tests A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 4. Referencia. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45





Figura A. 5. Agua dulce. Curvas medias. Láser



Figura A. 6. Agua dulce. Curvas medias. Guillotina



Figura A. 7. Agua dulce. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 8. Agua dulce. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45









Figura A. 10. Agua salada. Curvas medias. Guillotina



Figura A. 11. Agua salada. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 12. Agua salada. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45



A.4. Temperaturas bajo cero





Figura A. 14. Bajas temperaturas. Curvas medias. Guillotina



Figura A. 15. Bajas temperaturas. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 16. Bajas temperaturas. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45



A.5. Altas temperaturas





Figura A. 18. Altas temperaturas. Curvas medias. Guillotina



Figura A. 19. Altas temperaturas. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 20. Altas temperaturas. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45





Figura A. 22. Luz UV. Curvas medias. Guillotina



Figura A. 23. Luz UV. Láser. A. L-NHT-V; B. L-NHT-H; C. L-NHT-45; D. L-HT-V; E. L-HT-H; F. L-HT-45



Figura A. 24. Luz UV. Guillotina. A. G-NHT-V; B. G-NHT-H; C. G-NHT-45; D. G-HT-V; E. G-HT-H; F. G-HT-45