



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE MÀSTER

Màster en Enginyeria de Materials

**ESTUDIO DE LA VIABILIDAD DE FABRICACIÓN DE SILLAS EN
PET RECICLADO**



Memòria

Autor: Magali Klotz
Director: Maria Lluïsa Maspoch i Rulduà
Convocatòria: Febrer 2017

Resumen

El objetivo de este proyecto realizado en el Centre Català del Plàstic (CCP) ha sido de determinar la viabilidad de la sustitución del material actualmente utilizado para la fabricación de sillas de exterior por poli(etilén tereftalato) reciclado (R-PET).

Por eso se determinaron en primer lugar las propiedades termo mecánicas del polipropileno (PP) utilizado para la silla, y las de los dos grados de R-PET inicialmente a disposición, llamados PET-R1 y PET-R2.

Resultó que el PET-R2 es el material más adecuado para la aplicación. Sufre menor degradación durante el proceso de inyección, y sus propiedades mecánicas equivalen a, si no superan, las del PP.

Se estudió a continuación la influencia de la incorporación de masterbatch (MB) llevando estabilizantes y colorante sobre las propiedades termo mecánicas del PET-R2. Se tenían a disposición placas de PET-R2 mezclado con MB, y probetas halterio llevando MB con PET-R2B proviniendo del mismo suministrador, pero de un lote diferente.

La presencia de cargas inorgánicas en el MB tiene un efecto nucleante, llevando a un aumento de cristalinidad del polímero.

A nivel mecánico, en el caso de las placas se estableció que el MB no altera las propiedades del material.

En el caso de las probetas halterio, se observó un cambio drástico de comportamiento, evidenciado por una disminución de la resistencia a tracción. Se explicó por la presencia de impurezas en el lote de PET-R2B.



Abstract

The aim of the following project carried out in the Catalan Centre of Plastic (CCP) is to determine if the material currently used to produce outdoor chairs can be replaced by recycled polyethylene terephthalate (R-PET).

For this purpose, the thermo-mechanical properties of the polypropylene (PP) used for the chair fabrication were first determined, as well as those of the two grades of R-PET initially provided, called PET-R1 and PET-R2.

Results showed that PET-R2 is the most suitable material for the application. Suffers less degradation during the injection process, and its mechanical properties are equal to, if not better than, the ones of the PP.

The influence of the incorporation of masterbatch (MB) containing stabilizers and dye on the PET-R2's thermo-mechanical properties was then investigated. Two different configurations were used: sheets containing PET-R2 and MB, and dumbbell-shaped test bars containing MB with PET-R2B coming from the same supplier, but from a different pack.

The presence of inorganic fillers in the MB has a nucleating effect on the polymer, leading to an increase of crystallinity.

At mechanical level, it has been established concerning the sheets that the MB does not affect the material's properties. Concerning the dumbbell-shaped test bars, a severe behaviour change has been observed, highlighted by reduction of tensile resistance. It has been explained by the presence of impurities in the PET-R2B's pack.



Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a la D^a Maria Lluïsa Maspoch por su apoyo y sus consejos a lo largo del proyecto.

También quiero dar las gracias a todas las personas (del CCP, de la ETSEIB y del INTEXTER) que contribuyeron de una manera u otra a este proyecto, asistiéndome cuando lo necesitaba.

Finalmente, agradezco a mi familia y mis amigos por siempre apoyarme, pase lo que pase.



Nomenclatura

a_{CN}	resistencia al impacto con entalla	PVC	Policloruro de vinilo
$^{\circ}C$	grado centígrado	R-PET	Polietileno tereftalato reciclado
CCP	Centre Català del Plàstic	s	segundo
CO_2	dióxido de carbono	T_c	temperatura de cristalización desde el fundido
DSC	calorimetría diferencial de barrido	T_{cc}	temperatura de cristalización en frío
E o E_t	módulo de Young determinado en tracción	T_g	temperatura de transición vítrea
E_f	módulo de Young determinado en flexión	T_m	temperatura de fusión
g	gramo	T_{VICAT}	temperatura de reblandecimiento Vicat
GPa	gigapascal	wt. %	porcentaje en peso
SEC	cromatografía permeación en gel	ΔH_c	entalpía de cristalización desde el fundido
h	hora	ΔH_{cc}	entalpía de cristalización en frío
IP	índice de polidispersión	ΔH_m	entalpía de fusión
J	julio o joule	ΔH_m^0	entalpía de fusión teórica del polímero 100% cristalino
L	litro	ϵ	deformación
\bar{M}_n	peso molecular promedio en número	ϵ_b	deformación a ruptura
M_v	peso molecular viscosimétrico medio	$[\eta]$	viscosidad intrínseca
\bar{M}_w	peso molecular promedio en peso	η_{inh}	viscosidad inherente
MB	masterbatch	η_{red}	viscosidad reducida
min	minuto	σ	tensión
mm	milímetro	σ_{fc}	tensión de flexión para una flecha convencional
MPa	megapascal	σ_m	tensión máxima, resistencia a tracción
N	newton	χ_c	grado de cristalinidad del polímero
PET	Poli(etilén tereftalato)		
PP	Polipropileno		

Índice de figuras

Figura 1. Silla actual, hecha en polipropileno _____	3
Figura 2. Fotografías de los materiales PET-R1 (izquierda) y PET-R2 (derecha) _____	4
Figura 3. Fotografía del masterbatch _____	5
Figura 4. Fotografía y esquema de las placas IQAP _____	7
Figura 5. Escamas de PET-R2 iniciales (izquierda) y escamas de PET-R2 después de 5 pasos en el molino (derecha) _____	8
Figura 6. Granza de PET-R2 amorfa (izquierda) y recristalizada (derecha) _____	9
Figura 7. Dimensiones de las probetas tipo halterio _____	10
Figura 8. Dimensiones de las probetas de tracción para las mezclas R-PET/Masterbatch _____	15
Figura 9. Dimensiones de las probetas de tracción para el PP-Silla _____	16
Figura 10. Dimensiones de las probetas de flexión _____	16
Figura 11. Dimensiones de las probetas para los ensayos de impacto Charpy _____	18
Figura 12. Termogramas DSC obtenidos para el PP-Silla _____	20
Figura 13. Curva de tracción típica obtenida para el PP-Silla _____	21
Figura 14. Probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo) _____	23
Figura 15. Termogramas del primer calentamiento, primer enfriamiento y segundo calentamiento para el PET-R1 y el PET-R2 _____	24
Figura 16. Curvas de tracción obtenidas a una velocidad de 10 mm/min _____	26
Figura 17. Aspecto de las probetas durante el ensayo de tracción a 10 mm/min _____	27
Figura 18. Aspecto de las probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo) después ruptura (Ensayo 10 mm/min) _____	27
Figura 19. Curvas de tracción obtenidas a una velocidad de 300 mm/min _____	28
Figura 20. Aspecto de la superficie de las probetas después ensayo a 300 mm/min _____	28
Figura 21. Aspecto de las probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo) después ruptura (Ensayo 300 mm/min) _____	29
Figura 22. Aspecto de la ruptura frágil de las probetas de PET-R1 _____	29
Figura 23. Curvas típicas de flexión obtenidas para el PET-R1 _____	30
Figura 24. Gráficos SEC obtenidos para el PET-R2 (izquierda) y el PET-R1 (derecha) _____	33
Figura 25. Comparación de las propiedades mecánicas del PP-Silla, PEt-R2 y PET-R2RC (Diagrama de Kiviat) _____	35
Figura 26. Fotografía de las probetas R-PET/Masterbatch _____	36
Figura 27. Termogramas DSC de A2, A3, A4 y D4 _____	38
Figura 28. Curvas típicas obtenidas a tracción para las mezclas (probetas CCP) _____	41
Figura 29. Aspecto de la zona de ruptura frágil de las probetas PET-R2B/Masterbatch _____	41
Figura 30. Curvas de tracción típicas obtenidas para las placas A4 y D4 (espesor 1,8 mm) _____	44
Figura 31. Aspecto de las probetas IQAP después tracción. _____	44

Figura 32. Probetas de PET-R2 (arriba) y PET-R2B (abajo) _____	46
Figura 33. Cuerpos extraños encontrados en la granza _____	48
Figura 34. Izquierda: Aspecto de un cubo previamente llenado de granza de PET-R2B después de vaciarlo _____	48
Figura 35. Huella energética generada por una silla: detallado por etapas _____	50
Figura 36. Huella de carbono generada por una silla: detallado por etapa _____	50
Figura 37. Huella energética generada en función del fin de vida _____	51
Figura 38. Huella de carbono generada en función del fin de vida _____	51

Índice de tablas

Tabla 1. Datos proporcionados por los suministradores sobre el PET-R1 y el PET-R2	4
Tabla 2. Porcentaje medio en peso de poliolefinas presentes en las muestras de PET-R1 y PET-R2	5
Tabla 3. Composición de los 4 masterbatchs (porcentajes en peso)	6
Tabla 4. Proporción de aditivos presentes en las mezclas (% en peso)	7
Tabla 5. Condiciones de inyección de las probetas de PET-R1 y PET-R2	10
Tabla 6. Propiedades térmicas del PP-Silla	20
Tabla 7. Propiedades mecánicas del PP-Silla	22
Tabla 8. Peso de las probetas de PET-R1 y PET-R2	23
Tabla 9. Propiedades térmicas del PET-R1 y del PET-R2	25
Tabla 10. Temperaturas Vicat obtenidas para el PET-R1 y el PET-R2	26
Tabla 11. Propiedades en tracción de las probetas de PET-R1 y R2 a unas velocidades de 10 mm/min y 300 mm/min	30
Tabla 12. Propiedades en flexión de las probetas de PET-R1 y PET-R1	30
Tabla 13. Resultados del ensayo de impacto Charpy (PET-R1 y PET-R2)	30
Tabla 14. Viscosidad intrínseca y peso molecular viscosimétrico antes y después inyección para el PET-R1 y R2	31
Tabla 15. Valores de los pesos moleculares y de la polidispersidad del PET-R1 y R2 antes y después inyección	32
Tabla 16. Propiedades mecánicas del PP-Silla, del PET-R2 y del PET-R2 recocado	34
Tabla 17. Porcentajes en peso de cenizas; Valores experimentales y teóricos	37
Tabla 18. Temperaturas Vicat de las mezclas R-PET + Masterbatch	37
Tabla 19. Resultados DSC de A2, A3, A4 y D4	39
Tabla 20. Viscosidad intrínseca y peso molecular viscosimétrico para A4, B4, C4 y D4	40
Tabla 21. Propiedades a tracción de las mezclas (probetas CCP)	42
Tabla 22. Resultados DSC para las placas A4 y D4 (espesor 2,5 mm)	43
Tabla 23. Propiedades a tracción de las placas A4 y D4	45
Tabla 24. Propiedades a tracción para placa D4 recocida	45
Tabla 25. Resultados DSC y tracción para el PET-R2B	47
Tabla 26. Viscosidad intrínseca de la granza y de la probeta de PET-R2B	47



Sumario

RESUMEN	II
ABSTRACT	IV
AGRADECIMIENTOS	VI
NOMENCLATURA	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABLAS	XII
SUMARIO	XIV
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Contexto actual.....	1
1.2. Objetivo del trabajo.....	2
2. MATERIALES	3
2.1. Silla de polipropileno	3
2.2. PET reciclado: PET-R1 y PET-R2	3
2.3. Masterbatch.....	5
2.4. R-PET + Masterbatch	6
2.4.1. Mezclas inyectadas en el CCP	6
2.4.2. Placas IQAP.....	7
3. MÉTODOS EXPERIMENTALES	8
3.1. Procesos de transformación.....	8
3.1.1. Acondicionamiento del R-PET.....	8
3.1.2. Inyección de R-PET.....	10
3.1.3. Inyección de R-PET + Masterbatch	11
3.2. Caracterización	11
3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	11
3.2.2. Viscosidad intrínseca.....	12
3.2.3. Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	13
3.2.4. Ensayos de tracción	14
3.2.5. Ensayos de flexión.....	16
3.2.6. Ensayos de impacto Charpy	17
3.2.7. Temperatura de reblandecimiento Vicat	18

3.2.8.	Determinación del contenido en cenizas.....	19
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES _____	20
4.1.	Caracterización del PP.....	20
4.1.1.	Caracterización térmica.....	20
4.1.2.	Contenido en cenizas	21
4.1.3.	Propiedades mecánicas de la silla	21
4.2.	Estudio preliminar: selección del PET reciclado	23
4.2.1.	Aspecto y peso de las probetas de PET-R1 y PET-R2	23
4.2.2.	Propiedades térmicas.....	24
4.2.3.	Propiedades mecánicas.....	26
4.2.4.	Determinación del peso molecular	31
4.2.5.	Conclusión del estudio preliminar.....	33
4.3.	Viabilidad de la sustitución del PP por el R-PET	34
4.4.	Caracterización del R-PET + Masterbatch	36
4.4.1.	Probetas inyectadas en el CCP (PET-R2B + MB).....	36
4.4.2.	Placas inyectas por IQAP (PET-R2 + MB).....	43
4.5.	Discusión general: Origen de la fragilización del PET-R2B	46
5.	ANÁLISIS DEL IMPACTO MEDIOAMBIENTAL _____	49
	CONCLUSIONES _____	52
	PRESUPUESTO _____	53
	BIBLIOGRAFÍA _____	56

1. Introducción

1.1. Contexto actual

En 2015 se produjeron 49 millones de toneladas de plásticos en Europa [1]. Se estima que la mitad se usa para la fabricación de productos desechables y que los envases de plástico son la mayor fuente de residuos [2]. Según PlasticsEurope, en 2014 se generaron 25,8 millones de toneladas de residuos plásticos en Europa, de los cuales 40 % son productos a corto tiempo de vida (envases) [1].

La mayoría de los plásticos fueron diseñados para durar y por esta razón, persistirán durante al menos décadas y más probablemente durante siglos. Aunque los objetos se degraden hasta formar trocitos, el polímero en sí mismo necesita mucho más tiempo para degradarse totalmente. Por lo tanto, considerables cantidades de plásticos en fin de vida se acumulan en los vertederos y en el medio ambiente, llevando a problemas de gestión de residuos y daños ambientales [3].

Frente a esta problemática creciente, se desarrollaron directivas europeas destinadas a reducir la cantidad de residuos plásticos generados y a fomentar su revalorización mediante etapas de clasificación de los desechos [4], el objetivo a largo plazo siendo la supresión de los plásticos en los vertederos.

Así en 2014, de los 25 millones de toneladas de desechos plásticos, 29,7 % fueron reciclados, es decir reutilizados para fabricar nuevos productos, 39,5 % fueron incinerados para aprovechar su valor energética y el resto fue puesto en vertederos [1].

Entre los polímeros usualmente utilizados para la producción de envases, se encuentran el polietileno (PE), el poli(etilén tereftalato) (PET) y el polipropileno (PP) que tienen un considerable potencial para el reciclaje [2]. Después recogida estos materiales son separados, triturados, limpiados y separados de nuevo, con el fin de tenerlos lo más puro posible, antes de ser transformados en granza o empleados tal cual bajo forma de escamas para fabricar nuevos objetos.

El siguiente estudio se centra en la reutilización del polietileno tereftalato post consumo. El PET es un polímero termoplástico semicristalino empleado generalmente para la fabricación de envases alimentarios como botellas debido a sus excelentes propiedades barrera [5]. Tiene buena resistencia a tracción y a impacto, resistencia química, buena procesabilidad y estabilidad térmica [6].

Reciclado, el PET se suele usar para la fabricación de nuevos envases (botellas y films) o bien bajo forma de fibras textiles [7]. De manera más marginal, se puede usar también para otras aplicaciones como por ejemplo piezas automótiles [8].

Pero su reciclaje involucra algunas dificultades que hay que tener en cuenta, como posibles degradaciones térmicas, oxidativas, su alta sensibilidad a la presencia de humedad causando

degradación por hidrólisis, y su sensibilidad a la presencia de contaminantes (papel, colas, otros plásticos) que deterioran sus propiedades mecánicas además de hacerlo menos transparente [5].

1.2. Objetivo del trabajo

El presente proyecto se desarrolla bajo la óptica de revalorización de PET post consumo y en el marco de un proyecto industrial en el que participan varias empresas y el Centre Català del Plàstic. El objetivo general del proyecto industrial es poder fabricar sillas de exterior con PET reciclado sustituyendo el material actualmente utilizado para su fabricación (polipropileno, PP).

El presente PFC tiene como objetivo el estudio preliminar del mencionado proyecto industrial y se concreta en los siguientes objetivos parciales:

- Caracterización termo mecánica del material actualmente empleado para la fabricación de sillas de exterior.
- Selección de un grado de PET reciclado (R-PET) adecuado para sustituir el material de la silla.
- Evaluación de la influencia que tiene la adición de aditivos (masterbatch) sobre las propiedades del R-PET.

2. Materiales

En esta primera parte se describen las diferentes materias primas utilizadas durante el proyecto: una silla de polipropileno, dos grados de PET reciclado (R-PET), unos masterbatch conteniendo varias proporciones de aditivos y unas mezclas de R-PET con masterbatch.

2.1. Silla de polipropileno

El objetivo final de este proyecto es determinar si el PET reciclado puede sustituir el material utilizado hoy en día para fabricar sillas de exterior. Por eso se tuvo a disposición unas sillas hechas en polipropileno, de espesor máximo 3 mm. En la Figura 1 se enseña el modelo actual de la silla.



Figura 1. Silla actual, hecha en polipropileno

Se determinaron sus propiedades a fin de compararlas con las del R-PET.

2.2. PET reciclado: PET-R1 y PET-R2

Una de las primeras etapas de este proyecto fue el estudio preliminar de los dos lotes de R-PET a disposición, llamados PET-R1 y PET-R2. Ambos provienen de empresas dedicadas al reciclaje de botellas de plástico post-consumo y se presentan bajo la forma de escamas. En la Tabla 1 se encuentran los datos proporcionados por las empresas para cada uno.

Tabla 1. Datos proporcionados por los suministradores sobre el PET-R1 y el PET-R2

CODIGO	PET-R1	PET-R2
TIPO	Escamas de PET	Escamas de PET
PROCEDENCIA	Botellas post-consumo	Botellas post-consumo
COLOR	Azul (40%) Claro (60%)	Natural + Light Blue*
DIMENSION	Min. 0.6mm – Max 8 mm	80% entre 10-14mm y < 1% < 1mm*
HUMEDAD	Max 0.6%	Aprox. 0.6%*
VISCOSIDAD INTRINSECA (dl/g)	0.7	Aprox. 0.765*
PVC	Max 20 ppm	< 100 ppm
POLIOLEFINAS	Max 10 ppm	< 50 ppm
METAL	Max 10 ppm	< 10 ppm
PAPEL, COLAS, OTROS	Max 20 ppm	< 50 ppm

*Valores típicos

A continuación se puede averiguar en la Figura 2 que las escamas del material PET-R1 son más pequeñas que las del PET-R2. Como las escamas de PET-R2 tienen un tamaño bastante importante se necesitará triturarlas antes de poder inyectarlas, a diferencia del PET-R1.

No se observó de manera evidente a simple vista que uno fuese más brillante y limpio que el otro, pero se puede constatar que el PET-R2 contiene una mayor proporción de escamas de colores extrañas (es decir ni transparente, ni azul).

Los datos de la Tabla 1 ponen en evidencia el hecho de que el PET-R1 contiene menos impurezas que el PET-R2, lo que le hace ya más interesante para este proyecto. En efecto estas impurezas llevan aspectos negativos para la revalorización del PET. Los contaminantes como adhesivos, PVC, etc. liberan a temperaturas elevadas ácidos que catalizan la hidrólisis del PET y conducen a una degradación de sus propiedades [9].

**Figura 2.** Fotografías de los materiales PET-R1 (izquierda) y PET-R2 (derecha)

Para estimar la proporción de poliolefinas que se encuentra en cada lote, varias muestras de 20 gramos PET-R1 y PET-R2 fueron puestas en agua destilada. Se recogieron y pesaron las partículas que flotaban. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje medio en peso de poliolefinas presentes en las muestras de PET-R1 y PET-R2

CODIGO	PET-R1	PET-R2
% MEDIO EN PESO DE POLIOLEFINAS	0,12 ± 0,06	0,13 ± 0,12

A pesar de que los porcentajes obtenidos no pueden ser totalmente representativos de la cantidad real de poliolefinas que se encuentran en los dos lotes de PET reciclado, se puede sin embargo constatar que quedan muy pocas poliolefinas en las muestras estudiadas.

Es importante que el PET usado para fabricar la pieza sea lo más puro posible a fin de minimizar la degradación de sus propiedades finales.

2.3. Masterbatch

Tras escoger la materia prima adecuada para seguir el estudio, se le añadieron aditivos para garantizar el estético y la durabilidad del producto final. Por eso se dispone de 4 masterbatch diferentes suministrados por la empresa IQAP Masterbatch, llamados A, B, C y D.

Como se puede ver en la Figura 3, el masterbatch viene bajo forma de granza, y no se observan diferencias visualmente entre los cuatro grados.



Figura 3. Fotografía del masterbatch

Por razones de confidencialidad, no se puede comunicar la composición exacta de los masterbatches. Sin embargo, los datos de la Tabla 3 contienen informaciones suficientes para entender la diferencia entre los 4 masterbatches.

Tabla 3. Composición de los 4 masterbatchs (porcentajes en peso)

CODIGO	% PET Virgen	% Agentes colorantes	% Carga 1	% Carga 2	% Antioxidantes	% Filtros UV
A	60	20	12,5	5,5	-	-
B	60	20	11,45	5,5	1,05	-
C	60	20	2,5	5,5	-	10
D	60	20	1,45	5,5	1,05	10

El masterbatch A corresponde a una formulación conteniendo solamente los aditivos involucrados en la coloración del polímero. Contiene también cargas inorgánicas: un opacificante que permite la obtención de un color uniforme en toda la pieza y previene el efecto de opacificación de la pieza si el material llega a cristalizar, y otro que sirve de buffer (amortiguador).

Estos dos componentes son susceptibles de tener un efecto sobre las propiedades del PET.

Excepto en el caso de la carga 1, todos los aditivos presentes en el masterbatch A constituyen una composición base, cuya proporción no cambia en los siguientes masterbatchs presentados ya que el color del producto final es una variable muy importante.

En el masterbatch B, se quita carga 1 para añadir antioxidantes.

El masterbatch C lleva, además de los agentes colorantes, filtros ultravioletas.

Y finalmente el masterbatch D contiene los tres tipos de aditivos: colorantes, antioxidantes y filtros UV. Por lo tanto, corresponde al masterbatch que se utilizaría para la fabricación del producto final.

2.4. R-PET + Masterbatch

En esta parte se diferencian las mezclas R-PET/Masterbatch inyectadas en el CCP bajo forma de probetas halterio de las inyectadas por IQAP Masterbatch bajo forma de placas.

2.4.1. Mezclas inyectadas en el CCP

Se inyectaron en el CCP seis mezclas de granza de PET-R2 con diferentes proporciones y tipos de aditivos cuyas características se presentan en la Tabla 4. *Proporción de aditivos presentes en las mezclas (% en peso).*

Para el masterbatch A, se prepararon 3 mezclas diferentes añadiendo 2, 3 y 4 wt.% de masterbatch al R-PET.

En el caso de los masterbatchs B, C y D, se mezclaron 4 wt.% de cada con la granza de R-PET.

Tabla 4. Proporción de aditivos presentes en las mezclas (% en peso)

CODIGO	% Masterbatch	% PET Virgen	% Agentes colorantes	% Carga 1	% Carga 2	% Antioxidantes	% Filtros UV
A2	2	1,2	0,4	0,25	0,11	-	-
A3	3	1,8	0,6	0,375	0,165	-	-
A4	4	2,4	0,8	0,5	0,22	-	-
B4	4	2,4	0,8	0,458	0,22	0,4	-
C4	4	2,4	0,8	0,1	0,22	-	0,4
D4	4	2,4	0,8	0,058	0,22	0,4	0,4

2.4.2. Placas IQAP

Se obtuvieron unas placas de varios espesores inyectadas por IQAP Masterbatch. Las mezclas empleadas para hacer las placas fueron A4, B4, C4 y D4 (referirse a la Tabla 4. *Proporción de aditivos presentes en las mezclas (% en peso)* para la composición en aditivos).

En la Figura 4 se enseñan las dimensiones de las placas, así que su aspecto visual.

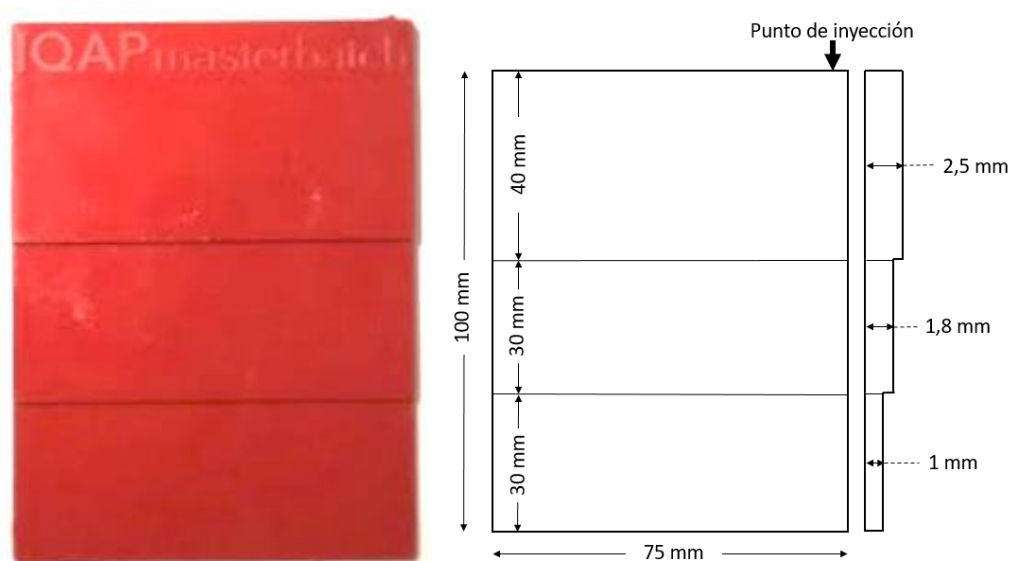


Figura 4. Fotografía y esquema de las placas IQAP

3. Métodos experimentales

3.1. Procesos de transformación

3.1.1. Acondicionamiento del R-PET

Es necesario acondicionar el R-PET antes de inyectarlo para prevenir cualquier problema durante el proceso.

3.1.1.1. Trituración del PET-R2

Como se puede ver en la Tabla 1 las escamas de PET-R2 son más grandes y se necesita triturarlas para poder inyectarlas. Por eso se intentó disminuir su tamaño pasándolas por un molino FRISCH. Se obtuvo un tamaño aceptable de las escamas más grandes después de cinco pasos del PET-R2 en el molino. Al hacerlo, resulta que el PET-R2 triturado contiene mucho polvo, muy volátil, lo que no es óptimo para inyectar. En la Figura 5 se muestra la diferencia entre las escamas iniciales de PET-R2 y las que pasaron en el molino cinco veces seguidas.



Figura 5. Escamas de PET-R2 iniciales (izquierda) y escamas de PET-R2 después de 5 pasos en el molino (derecha)

Una solución sería tamizar las escamas como primer paso, para poder triturar solamente las escamas más grandes y así disminuir la cantidad de polvo. Sin embargo eso necesitaría tiempo y equipo adicional, y por lo tanto no es viable a escala industrial.

Se concluyó que el PET-R2 no se puede usar tal cual para un proceso de inyección por su tamaño demasiado importante y la inviabilidad para una empresa de encargarse de triturarlas. Por eso se decidió pedir al suministrador granza del mismo PET-R2 (de tamaño comprendido entre 1 y 3 mm).

3.1.1.2. Cristalización de la granza de PET-R2

La granza de PET-R2 es amorfa, por lo tanto es necesario proceder a su recristalización antes de secarla para evitar que pegue y forme un bloque. La recristalización del dicho material se hizo mediante un tratamiento a 120°C durante 4 horas en un secador Cramer-Trockner.

En la Figura 6 se puede observar la diferencia entre la granza amorfa y la granza recristalizada, respectivamente transparente y opaca.



Figura 6. Granza de PET-R2 amorfa (izquierda) y recristalizada (derecha)

3.1.1.3. Secado en tolva

Antes de inyectar el PET, se necesita deshumidificarlo para evitar degradaciones durante el moldeo por inyección. El agua es un producto de la polimerización del PET, por eso es también responsable de su despolimerización cuando el polímero al estado fundido se encuentra en presencia de agua [5]. El hidrolisis induce cortes de cadenas, lo que reduce el peso molecular del PET y degrada sus propiedades mecánicas.

Las pequeñas cantidades de humedad provocan también un aumento de la tasa de nucleación y una disminución de las temperaturas de transición vítrea y de cristalización. Eso modifica la cristalinidad del material y resulta en una pérdida de las propiedades de ruptura [9].

En el caso de este proyecto, se ha estimado suficiente un secado preliminar de 4 h a 120 °C. Se verificó con unas muestras puestas en una estufa que las escamas no se pegaban entre ellas bajo estas condiciones.

3.1.2. Inyección de R-PET

Se obtuvieron probetas mediante un proceso de moldeo por inyección. Previamente, los grados fueron secados a 120°C durante 4 horas en una tolva de secado de marca PIOVAN 506HE.

Se empleó una inyectora Engel Victory 500/110 acoplada a un molde de dos cavidades con geometría de probeta ISO halterio.

Los parámetros de inyección empleados se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones de inyección de las probetas de PET-R1 y PET-R2

DOSIFICACIÓN	
Temperaturas (°C)	275 40
Carga (cm ³)	50
Velocidad (m/s)	0,3
Contrapresión (bar)	60
Retardo dosificación (s)	10
INYECCIÓN	
Velocidad de inyección (cm ³ /s)	75
Presión de mantenimiento (bar)	600
Tiempo presión (s)	20
MOLDE	
Tiempo de molde cerrado (s)	15
Temperatura del molde (°C)	25

Trabajando con el PET-R1, se constató que las escamas no se alimentaban de manera continua y por lo tanto el ciclo de inyección es inconsistente. Esto da lugar a problemas de compactación del material en el molde. Se encontrarían estos mismos problemas a escala industrial.

En la Figura 7 se presentan las dimensiones de las probetas tipo halterio.

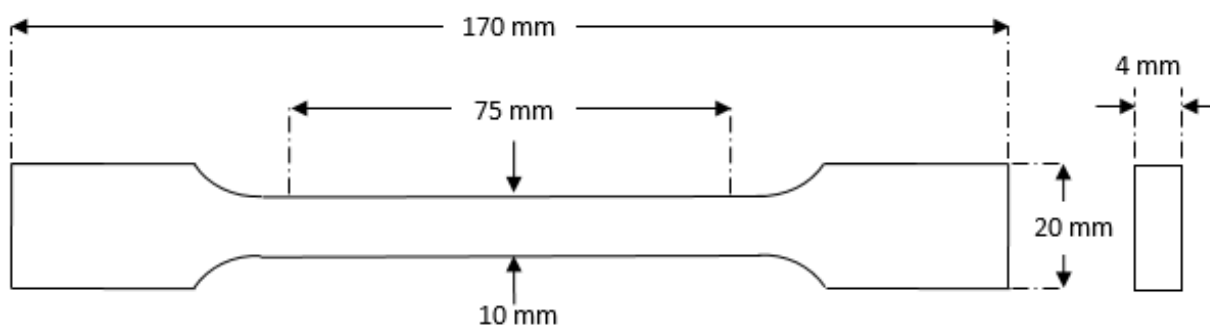


Figura 7. Dimensiones de las probetas tipo halterio

3.1.3. Inyección de R-PET + Masterbatch

Durante la inyección de las mezclas PET-R2/Masterbatch en el CCP, se empleó R-PET proviniendo de otro saco (mismo suministrador). La granza vino ya cristalizada por el suministrador. A continuación, cuando se mencionará este R-PET procedente de otro lote, se utilizará el código **PET-R2B**.

Los parámetros empleados fueron los mismos que aquellos mencionados en la parte 3.1.2.

Las placas IQAP fueron inyectadas con la misma granza de PET-R2 empleada en la parte 3.1.2.

3.2. Caracterización

3.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Este ensayo fue realizado para los materiales siguientes:

- Probetas de PET-R1 y PET-R2
- Probeta recocida de PET-R2 (PET-R2RC)
- Silla de polipropileno (PP-Silla)
- A2, A3, A4 y D4 bajo forma de probeta (espesor 4 mm)
- A4 y D4 bajo forma de placa (espesor 2,5 mm)
- Probeta de PET-R2B

Se realizó el procedimiento experimental llevado a cabo para analizar los materiales plásticos por calorimetría diferencial de barrido. El procedimiento experimental consistió inicialmente en encapsular una porción determinada (~8 mg) de la muestra extraída del centro de una probeta halterio en una cápsula de aluminio. Una vez encapsulada la muestra, se realizó un estudio térmico de la misma por DSC en atmósfera de nitrógeno empleando un calorímetro de TA Instruments (modelo DSC Q2000 con sistema de control de temperatura TA RCS 90) calibrado con indio.

Se empleó el siguiente programa de temperaturas en el caso de las muestras de R-PET:

1. Un calentamiento de la muestra de 30 a 290°C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. Se mantuvo el calentamiento a 290°C durante 3 min (isoterma), considerado suficiente para garantizar el borrado de la historia térmica de la muestra.
2. Tras el borrado de la historia térmica se realizó un enfriamiento controlado a 10°C/min de 290 a 30°C, seguido de una etapa isotérmica a 30°C durante 3 min.
3. Después del enfriamiento de la muestra hasta 30°C, se realizó una nueva etapa de calentamiento a 10°C/min de 30 a 290°C.

En el caso de la muestra de polipropileno, el programa de temperaturas fue el siguiente:

1. Calentamiento de la muestra de 30 a 200°C a una velocidad de calentamiento constante de 10°C/min. Se mantuvo el calentamiento a 200°C durante 3 min (isoterma), considerado suficiente para garantizar el borrado de la historia térmica de la muestra.
2. Tras el borrado de la historia térmica se realizó un enfriamiento controlado a 10°C/min de 200 a 30°C, seguido de una etapa isotérmica a 30°C durante 3 min.
3. Después del enfriamiento de la muestra hasta 30°C, se realizó una nueva etapa de calentamiento a 10°C/min de 30 a 200°C.

Los termogramas obtenidos permitieron determinar con el programa **TA Instruments Universal Analysis 2000** las propiedades calorimétricas siguientes:

- la temperatura de transición vítrea (T_g);
- la temperatura de cristalización en frío (T_{cc})
- la entalpia de cristalización en frío (ΔH_{cc})
- la temperatura de fusión (T_m)
- la entalpia de fusión (ΔH_m)
- la cristalinidad inicial de las muestras (χ_c)
- la temperatura de cristalización desde el fundido (T_c)
- la entalpia de cristalización desde el fundido (ΔH_c)

La cristalinidad χ_c viene por la Ecuación 1.

$$\chi_c = 100 \cdot \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cc}|}{\Delta H_m^0} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

donde ΔH_m^0 es la entalpia de fusión teórica del polímero 100% cristalino.

Para el PET es igual a 135,8 J.g⁻¹ [10] y para el PP vale 207 J.g⁻¹ [11].

3.2.2. Viscosidad intrínseca

Se determinó la viscosidad intrínseca de los siguientes materiales:

- PET-R1 bajo forma de escamas y de probeta
- PET-R2 bajo forma de granza y de probeta
- A4, B4, C4 y D4 bajo forma de probeta
- PET-R2B bajo forma de probeta

de acuerdo con la norma ISO 1628 [12], usando un viscosímetro capilar Cannon-Ubbelohde y una temperatura de baño de 30°C. Para cada caso se disolvió 50 mg de polímero en una mezcla de fenol y 1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 en peso) bajo una temperatura de 80°C, de manera que la solución inicial tenga una concentración polimérica de 0,5 g/dL.

En el caso de las probetas conteniendo aditivos, después dilución del polímero en el solvente se centrifugaron las soluciones para eliminar los sedimentos inorgánicos.

Se mido cuatro veces el tiempo de caída del sistema para cada concentración polimérica. En total, para cada grado se determinaron la viscosidad inherente (η_{inh}) y la viscosidad reducida (η_{red}) para cuatro concentraciones diferentes (0,5 g/dL, 0,39 g/dL, 0,3 g/dL y 0,2 g/dL) según las Ecuaciones 2 y 3.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(t/t_0)}{C} \quad \text{(Ecuación 2)}$$

$$\eta_{red} = \frac{t-t_0}{t_0 \cdot C} \quad \text{(Ecuación 3)}$$

Donde t es el tiempo de caída de la solución polimérica en segundos, t_0 es el tiempo de caída del solvente en segundos y C es la concentración en g/dL.

Se determinó la viscosidad intrínseca ($[\eta]$ en dL/g) por extrapolación de curvas, graficando η_{inh} y η_{red} en función de la concentración. $[\eta]$ corresponde al valor de la ordenada del punto de intersección de las dos curvas extrapoladas, cuando la concentración es nula.

Se determinó el peso molecular viscosimétrico medio (M_v) mediante la relación de Mark-Houwink (Ecuación 4).

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad \text{(Ecuación 4)}$$

Donde K vale $7,44 \cdot 10^{-4}$ dL/g y α vale 0,648 a 25°C [13] aunque los ensayos fueron realizados a 30°C. Sin embargo, no tiene mucha importancia ya que M_v no es una medición absoluta, depende del solvente. Por lo tanto sirve aquí únicamente para comparar los diferentes grados estudiados.

3.2.3. Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)

La cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) es una técnica que permite separar las moléculas de un polímero basada en su tamaño en disolución. Con eso se puede determinar el peso molecular del material. Es una propiedad fundamental del material, ya que las propiedades mecánicas dependen del dicho peso molecular.

La SEC permite determinar el peso molecular promedio en número (\overline{M}_n) y el peso molecular promedio en peso (\overline{M}_w), así que el índice de polidispersión (IP) que es simplemente el cociente de \overline{M}_w por \overline{M}_n .

En este proyecto se hizo el análisis SEC para los materiales siguientes:

- PET-R1 bajo forma de escamas y de probeta

- PET-R2 bajo forma de granza y de probeta

Se disolvió 12 mg de cada muestra en 0,5 mL de o-clorofenol bajo una temperatura de 80°C durante unos 30 minutos. Se añadieron 4,5 mL de cloroformo HPLC, de tal manera que la disolución sea de 0,25% (peso/volumen).

La SEC se hizo mediante un equipo HPLC Perkin Elmer Series 200, con un caudal de 1 mL/min y una temperatura de 40°C.

3.2.4. Ensayos de tracción

Se ensayaron a tracción los materiales siguientes:

- PP-Silla
- PET-R1
- PET-R2
- PET-R2RC
- A2, A3, A4, B4, C4 y D4 bajo forma de probeta
- A4, B4, C4 y D4 bajo forma de placas
- D4 bajo forma de placa recocido (D4RC)
- PET-R2B bajo forma de probeta

En el caso del PET-R1 y PET-R2 se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente y para dos velocidades de separación de mordaza: 10 mm/min y 300 mm/min. En ambos casos la medición del módulo elástico se hizo con una velocidad de 1mm/min. Estos ensayos fueron basados en la normativa ISO 527 [14] y se utilizó una máquina de ensayos universal Zwick/Roell Z010 dotada con una célula de carga de 11 kN y con un extensómetro para medir la deformación. Se ensayaron 5 probetas tipo halterio (ver Figura 7) para cada condición y para cada grado de R-PET.

Mediante estos ensayos se determinaron a partir de las curvas tensión-deformación el módulo de Young (E_t), la resistencia a la tracción (σ_m) y la deformación en el punto de ruptura (ε_b), usando respectivamente las Ecuaciones 5, 6 y 7.

$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde E_t es el módulo de Young (MPa), σ_1 es la tensión en MPa a una deformación $\varepsilon_1 = 0,0005$, y σ_2 es la tensión en MPa a una deformación $\varepsilon_2 = 0,0025$.

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{A} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

Donde σ_m es la resistencia a tracción (MPa), F_{max} es la carga máxima soportada por la probeta en N, y A es la sección inicial de la probeta en mm².

$$\varepsilon_b = \frac{\Delta L_0}{L_0} \cdot 100\% \quad \text{(Ecuación 7)}$$

Donde ε_b es la deformación en la rotura (%), L_0 es distancia inicial entre mordazas en mm, y ΔL_0 es el incremento de la longitud de la probeta en mm.

En el caso del PET-R2RC, de las mezclas R-PET/Masterbatch y del PET-R2B, se realizaron ensayos de tracción para todas bajo las mismas condiciones, pero con una única velocidad de separación de mordaza (10mm/min).

Para evaluar la influencia del espesor de las probetas se hicieron ensayos de tracción fuera de normas con las placas IQAP para tener una idea del comportamiento mecánico del material. La distancia inicial entre mordazas era de 40 mm, y en la Figura 8 se puede apreciar el aspecto de las probetas hechas a partir de las placas IQAP.

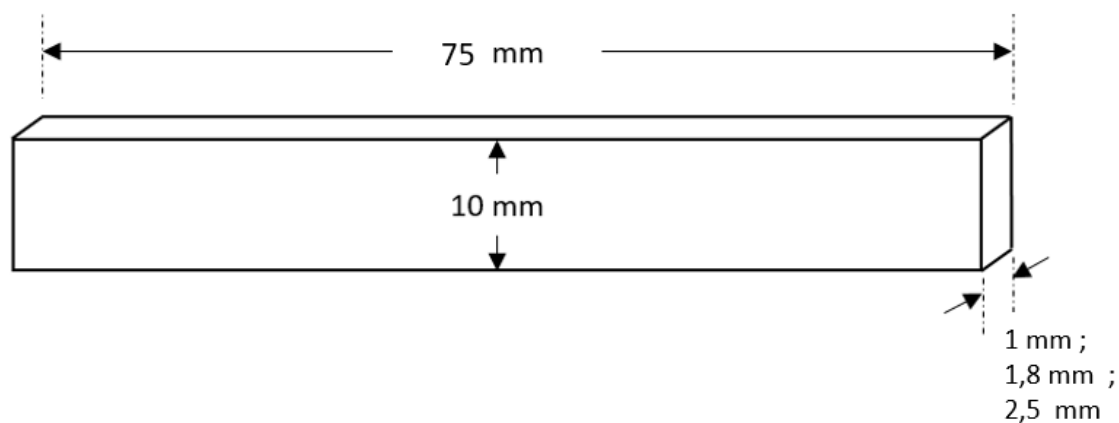


Figura 8. Dimensiones de las probetas de tracción para las mezclas R-PET/Masterbatch

En cuanto al polipropileno, se sacaron probetas a partir de la silla, de mismas dimensiones que la presentada en la Figura 9. La velocidad de separación de mordazas fue también de 10 mm/min.

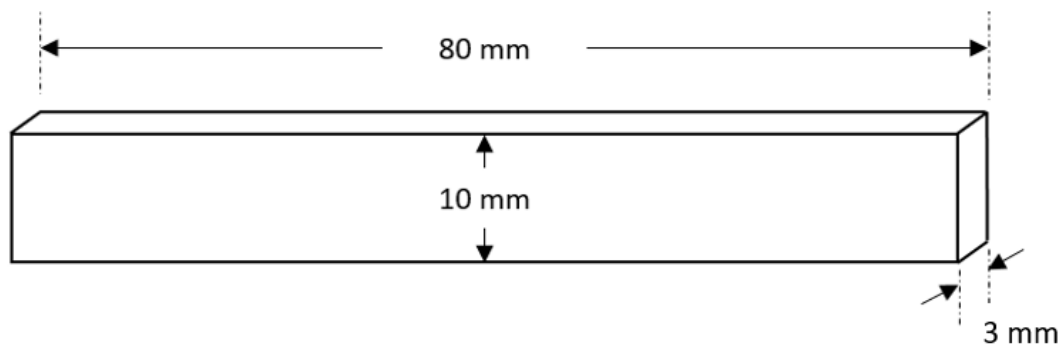


Figura 9. Dimensiones de las probetas de tracción para el PP-Silla

3.2.5. Ensayos de flexión

Se realizaron ensayos de flexión a temperatura ambiente según la normativa ISO 178 [15] con la misma máquina que los ensayos de tracción, pero con una célula de 1 kN. La velocidad de desplazamiento ha sido de 2 mm/min y la distancia entre apoyos de 64 mm.

Las probetas prismáticas utilizadas para el ensayo de flexión fueron obtenidas a partir de las probetas tipo halterio inyectadas. En la Figura 10 se presentan las dimensiones de estas probetas.

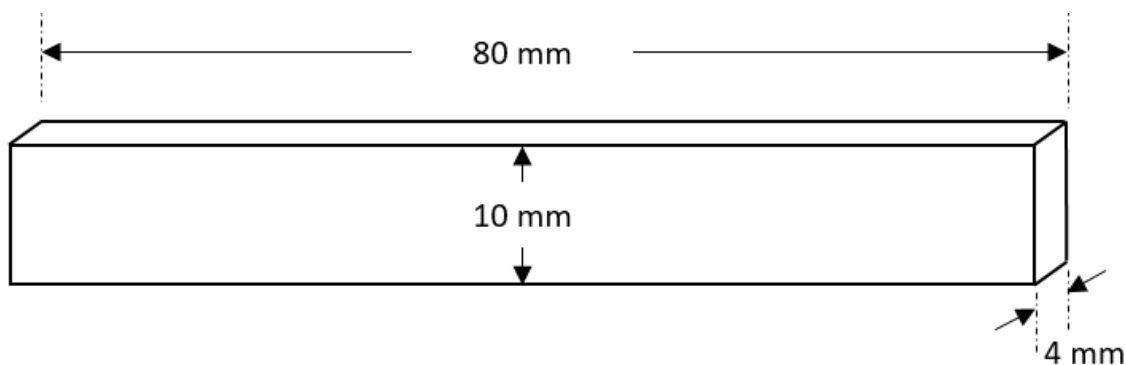


Figura 10. Dimensiones de las probetas de flexión

Con este ensayo se determinaron el módulo de elasticidad de flexión (E_f) y la resistencia a flexión (σ_{fc}) del:

- PET-R1
- PET-R2
- PET-R2RC
- PP-Silla

E_f (en MPa) viene dado por la Ecuación 8.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad \text{(Ecuación 8)}$$

Donde σ_{f1} es la tensión en MPa a una deformación $\varepsilon_{f1} = 0,0005$, y σ_{f2} es la tensión en MPa a una deformación $\varepsilon_{f2} = 0,0025$.

Y σ_{fc} (en MPa) se calcula usando la Ecuación 9.

$$\sigma_{fc} = \frac{3F_{max}L}{2bh^2} \quad \text{(Ecuación 9)}$$

Donde F_{max} es la carga máxima soportada por la probeta en newtons, L es la distancia entre apoyos en mm, h es el espesor de la probeta en mm y b es el ancho de la probeta en mm.

En el caso de la silla, las probetas empleadas fueron las mismas que para el ensayo de tracción (Ver Figura 9).

3.2.6. Ensayos de impacto Charpy

Se determinó la resistencia al impacto de las probetas de:

- PET-R1
- PET-R2
- PET-R2RC
- PP-Silla

mediante el método Charpy de acuerdo con la normativa ISO 179-1 [16]. Se utilizó una máquina de impacto pendular analógica CEAST RESIL IMPACTOR 16690.

Las probetas fueron obtenidas a partir de las probetas halterio inyectadas y fueron entalladas (entalla tipo A) con un entallador CEAST. Las dimensiones de las probetas prismáticas entalladas se presentan en la Figura 11.

El péndulo utilizado tiene una energía nominal de 1 J y se deja caer desde una posición de 150° con una velocidad de impacto teórica de 2,9 m/s.

Se ensayaron unas series de cinco probetas para cada material bajo atmosfera ambiente.

La resistencia al impacto con entalla (a_{CN}) en $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ se calculó mediante la Ecuación 10.

$$a_{CN} = \frac{E}{B(W-a)} \cdot 10^3 \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde E es la energía consumida en J, B es el espesor de la probeta, W la anchura de la probeta y a la profundidad de entalla en mm.

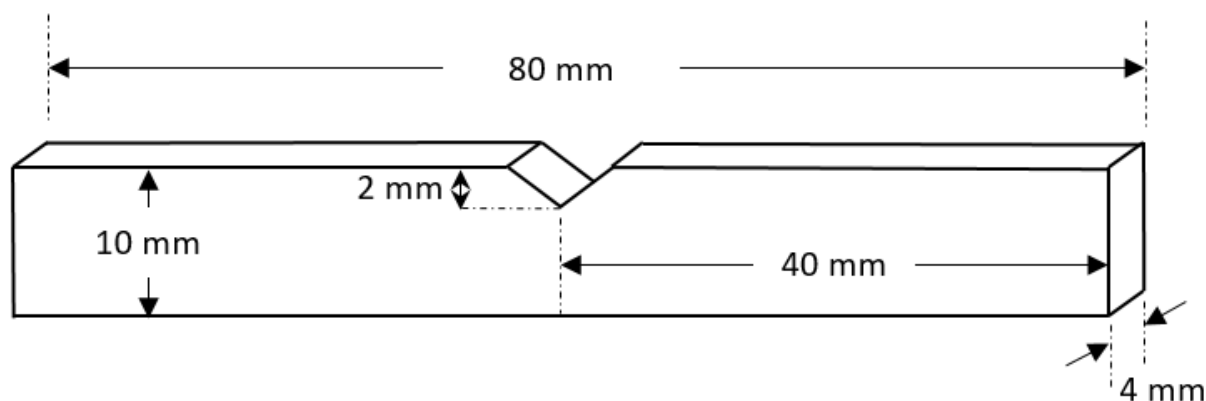


Figura 11. Dimensiones de las probetas para los ensayos de impacto Charpy

a_{CN} corresponde a la cantidad de energía necesaria para fracturar las probetas bajo las condiciones escogidas.

En el caso de las probetas de PP, las dimensiones son las mismas que en la Figura 9 pero con una entalla tipo A de 2 mm en el centro.

3.2.7. Temperatura de reblandecimiento Vicat

Este ensayo permite determinar la temperatura a la cual una aguja normalizada penetra 1 mm en una probeta de material termoplástico, es decir la temperatura a la cual el material empieza a sufrir un reblandecimiento.

El ensayo se hizo según la norma ISO 306 [17], método B120 con un equipo CEAST. Se aplicó una carga total de 5 kg y la velocidad de calentamiento fue de 120°C/h. Las probetas tenían una dimensión de aproximadamente 2 cm² con un espesor nominal de 4 mm.

El valor de temperatura Vicat es el valor promedio de tres determinaciones para cada grado.

Se realizó este ensayo para los materiales siguientes:

- PET-R1
- PET-R2
- A2, A3, A4, B4, C4 y D4 (inyectados en el CCP)

3.2.8. Determinación del contenido en cenizas

Para cada de las seis dosificaciones presentadas en la Tabla 4. *Proporción de aditivos presentes en las mezclas (% en peso)*, se realizó la determinación del contenido en cenizas de acuerdo con la norma ISO 3451-1 [18], aplicando el método A. Para cada dosificación se hizo la prueba dos veces, usando muestras pesando alrededor de 2,5 g. La temperatura de calcinación escogida fue de $600 \pm 25^\circ\text{C}$.

El porcentaje en peso de cenizas experimental viene dado por la Ecuación 11.

$$\frac{m_1}{m_0} \cdot 100 \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde m_0 es la masa inicial de la muestra en gramos y m_1 es la masa de cenizas obtenidas en gramos.

De esta manera se puede determinar la cantidad de cargas minerales que se encuentra en el material, porque son los únicos componentes que quedan después calcinación a 600°C .

Se realizó la misma prueba bajo las mismas condiciones en el caso de la silla de polipropileno, utilizando tres muestras pesando alrededor de 7 g.

4. Resultados y discusiones

4.1. Caracterización del PP

4.1.1. Caracterización térmica

El análisis DSC de la silla de polipropileno permite determinar si el grado utilizado es un homopolímero o un copolímero.

En la Figura 12 se presentan los termogramas obtenidos y en la Tabla 6 se encuentran las propiedades térmicas del PP-Silla

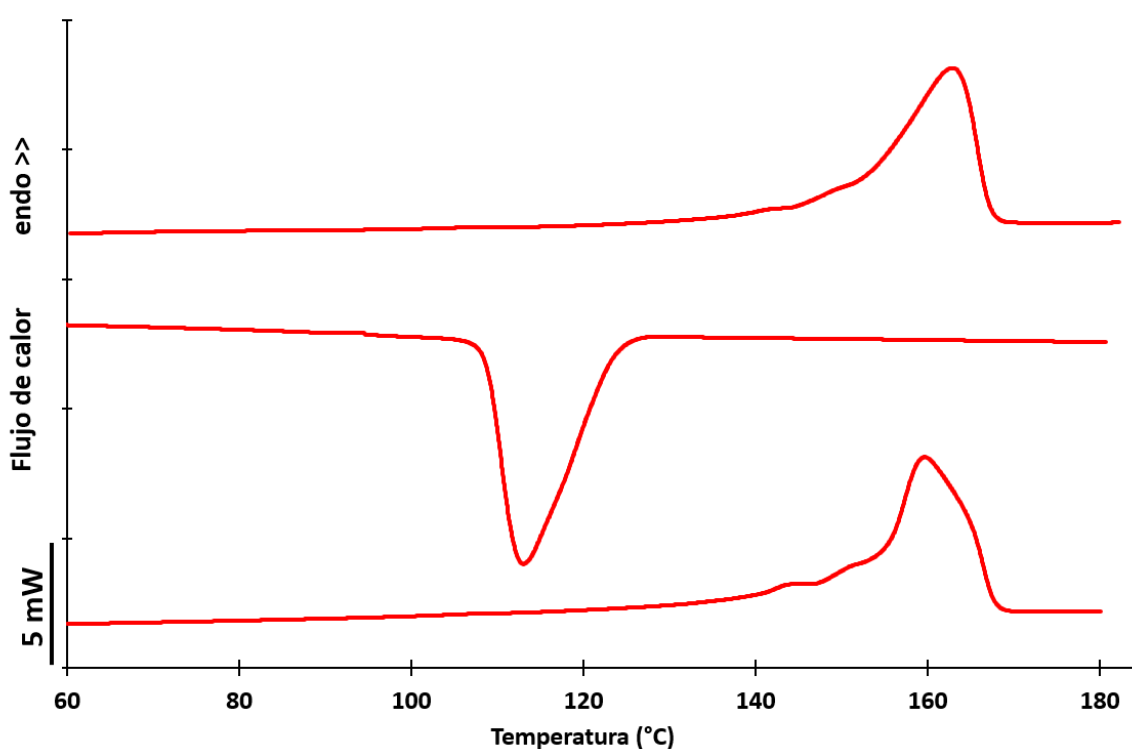


Figura 12. Termogramas DSC obtenidos para el PP-Silla

Tabla 6. Propiedades térmicas del PP-Silla

	1° calentamiento			1° enfriamiento		2° calentamiento	
	T_m	ΔH_m	X_c	T_c	ΔH_c	T_m	ΔH_m
	[°C]	[J/g]	[%]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]
PP-SILLA	163,0	80,4	38,8	113,0	93,1	159,8	73,3

No se observa ningún fenómeno de cristalización en frío durante el primer calentamiento, significa que el polímero ya está cristalizado a su máximo potencial.

La temperatura de fusión determinada al punto máximo del pico se acerca a los 160°C, lo que es característico de un polipropileno isotáctico. El rango de temperatura de fusión para este tipo de polipropileno se encuentra entre 160 y 180°C [11], [19]. No se observan otros picos de fusión, por lo tanto el polipropileno isotáctico empleado para hacer esta silla es un homopolímero.

Durante el segundo calentamiento, se observa un hombro a mayor temperatura en el pico de fusión. Este fenómeno es dependiente de las condiciones de cristalización del polipropileno isostático [11], [19].

4.1.2. Contenido en cenizas

La determinación del contenido en cenizas de las muestras sacadas de la silla de polipropileno da el resultado siguiente: el polímero contiene **1,3 ± 0,2 wt.%** de sustancias inorgánicas.

Con el fin de saber qué tipo de carga lleva exactamente el polipropileno de la silla, cabe caracterizar las cenizas mediante cristalografía de rayos X o espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

4.1.3. Propiedades mecánicas de la silla

En tracción, el polipropileno presenta un comportamiento transicional entre frágil y dúctil, ya que rompe justo después de empezar a entrar en cedencia para un valor de elongación relativamente bajo [20]. Durante el ensayo, sobre la probeta, se veía, que el cuello de estricción no logra estabilizarse, tal como se aprecia en la Figura 13.

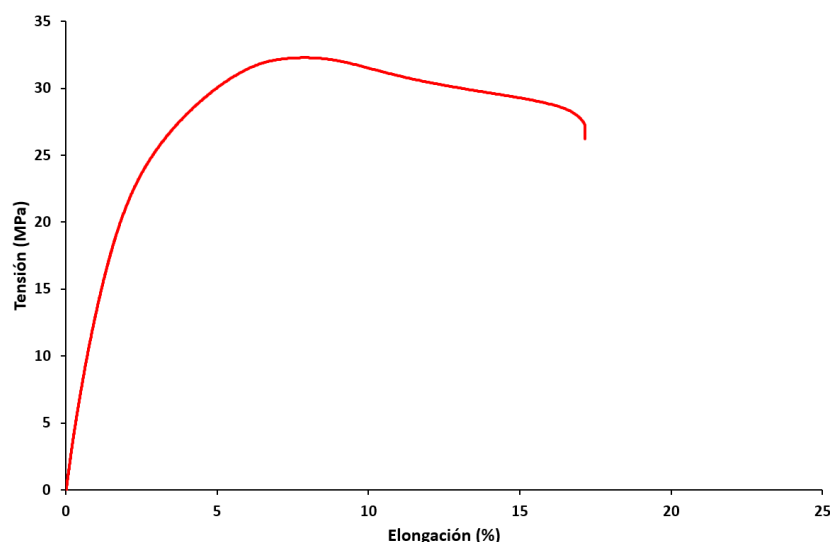


Figura 13. Curva de tracción típica obtenida para el PP-Silla

En la Tabla 7 se encuentran los resultados obtenidos a tracción, flexión e impacto Charpy para la silla de polipropileno.

Tabla 7. Propiedades mecánicas del PP-Silla

		PP-Silla
Tracción (10 mm/min)	E_t (GPa)	1,6 ± 0
	σ_M (MPa)	32 ± 0
	ϵ_B (%)	19 ± 9
Flexión	E_f (GPa)	1,6 ± 0
	σ_{fc} (MPa)	32 ± 0
	Rotura	Sin rotura
Charpy	a_{cn} (kJ/m²)	1,3 ± 0,4

4.2. Estudio preliminar: selección del PET reciclado

Como se dispone de dos grados diferentes de R-PET, se analizaron las propiedades del PET-R1 y del PET-R2 a fin de determinar cuál de los dos presenta las mejores.

Por eso se compararon su aspecto, sus propiedades térmicas y mecánicas así que su peso molecular.

4.2.1. Aspecto y peso de las probetas de PET-R1 y PET-R2

En la Figura 14 se presentan las probetas obtenidas para el PET-R1 y el PET-R2, con una diferencia evidente de color. También se puede destacar que las probetas de PET-R2 son más transparentas mientras las de PET-R1 son más opacas. Además, se observaron más defectos como infundidos o puntos negros en las probetas de PET-R1, que fueron obtenidas directamente a partir de las escamas de botellas.



Figura 14. Probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo)

Además, para cada grado, se pesaron unas muestras de trece probetas con el fin de averiguar la homogeneidad de las piezas inyectadas. En la Tabla 8 se encuentran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Peso de las probetas de PET-R1 y PET-R2

PROBETAS	PESO MEDIO (g)	PESO MÁXIMO (g)	PESO MÍNIMO (g)
PET-R1	14,50 ± 0,17	14,67	14,04
PET-R2	14,35 ± 0,02	14,37	14,32

Los resultados ponen en evidencia el hecho de que el peso de las probetas de PET-R1 varía más, mientras que el peso de las probetas de PET-R2 es bastante estable con pocas variaciones. Eso se debe a la utilización de escamas en vez de granza durante el proceso de inyección. Como mencionado en la parte 3.1.2, utilizando el PET-R1, no se pudo controlar la cantidad de material inyectado y resulta que la compactación es irregular.

4.2.2. Propiedades térmicas

4.2.2.1. Análisis DSC

En la Figura 15 se presentan los termogramas obtenidos por DSC para el PET-R1 y el PET-R2, y en la Tabla 9 se presentan los resultados asociados.

El primer calentamiento indica el estado del material después de inyectarlo, que depende del procesado. El primer calentamiento permite borrar toda la historia térmica del material, y por lo tanto el segundo calentamiento revela sus propiedades térmicas inherentes. Sin embargo, considerando la aplicación específica que tendrá el producto, el estado actual del material es de interés y por eso se calculó su cristalinidad a partir de los datos obtenidos durante el primer calentamiento.

No existen diferencias significativas entre los dos grados de PET-R. La transición vítrea determinada durante el primer calentamiento se encuentra entre 73 y 74°C. La cristalización en frío ocurre entre 115 y 150°C y alcanza un máximo entre 127 y 129°C. La fusión ocurre entre 215 y 260°C y la temperatura de fusión está comprendida entre 248 y 249°C. Se determinó un grado de cristalinidad entre 9 y 12%.

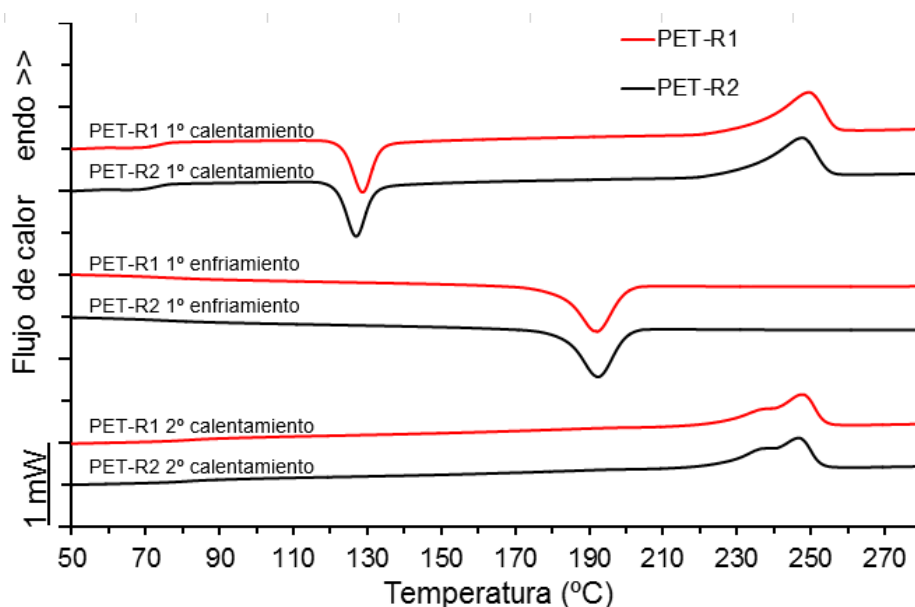


Figura 15. Termogramas del primer calentamiento, primer enfriamiento y segundo calentamiento para el PET-R1 y el PET-R2

Tabla 9. Propiedades térmicas del PET-R1 y del PET-R2

	PARÁMETRO	PET-R1	PET-R2
1° CALENTAMIENTO	T_g (°C)	74,1	72,9
	T_{cc} (°C)	128,7	126,9
	ΔH_{cc} (J.g ⁻¹)	26,6	28,5
	T_m (°C)	249,4	247,5
	ΔH_m (J.g ⁻¹)	42,6	41,5
	χ_c (%)	11,8	9,6
1° ENFRIAMIENTO	T_c (°C)	192,1	192,3
	ΔH_c (J.g ⁻¹)	40,7	39,7
2° CALENTAMIENTO	T_{m1} (°C)	236,0	236,1
	T_{m2} (°C)	247,8	246,7
	ΔH_m (J.g ⁻¹)	35,1	36,5

Durante el enfriamiento ambos materiales cristalizan entre 205 y 170°C, alcanzando un máximo de cristalización a 192°C. Las entalpías de cristalización (ΔH_c) equivalen a las entalpías de fusión (ΔH_m) del primer calentamiento. Quiere decir que el enfriamiento es suficientemente lento (10°C/min) para que el material logre su porcentaje máximo de cristalinidad.

Por eso no se observa de pico exotérmico de cristalización en frío durante el segundo calentamiento. Se observa solamente el fenómeno endotérmico de fusión entre 215 y 260°C con dos picos a 236°C y 247°C.

Aunque las explicaciones siguen siendo controvertidas, existen dos teorías a propósito de este doble pico observado durante la fusión del PET. La primera es que este comportamiento está relacionado con una fusión parcial de los cristales antes re-cristalización y re-fusión. La otra es que este fenómeno puede ser atribuido a la escisión de las cadenas durante el reproceso del material, que modifica la distribución del espesor lamelar [21], y por lo tanto los dos picos representan la fusión de dos morfologías cristalinas diferentes.

La ocurrencia de un proceso de reorganización (fusión parcial, re-cristalización, re-fusión) durante el calentamiento es el planteamiento que parece ser el más aceptado. Las fracciones moleculares que forman las lamelas más imperfectas funden parcialmente y recrystalizan, incorporándose a las lamelas de mayor espesor antes de la fusión final [22].

Sin embargo, otros estudios reportaron que el primer pico de fusión es debido a la fusión de cristales secundarios mientras el segundo pico se atribuye a la fusión de cristales primarios, sugiriendo que estos dos tipos de cristales tienen entalpías de fusión diferentes, lo que fuerza la aparición de un doble pico [6].

En todo caso este fenómeno no tiene un impacto directo sobre las propiedades de la silla, lo más interesante para este estudio siendo los resultados del primer calentamiento.

4.2.2.2. Temperatura de reblandecimiento Vicat

Las temperaturas Vicat obtenidas y presentadas en la Tabla 10 son coherentes con los datos obtenidos durante la DSC. Las temperaturas Vicat tienen aproximadamente el mismo valor que las temperaturas de transición vítrea determinadas por DSC. Es lógico que la aguja pueda penetrar el material bajo este rango de temperatura (entre 73 y 75°C) ya que el PET es compuesto de una parte amorfa que reblandece el material por encima de T_g .

Tabla 10. Temperaturas Vicat obtenidas para el PET-R1 y el PET-R2

PROBETA	T_{VICAT} (°C)
PET-R1	$73,9 \pm 0,8$
PET-R2	$74,7 \pm 1,2$

T_{VICAT} indica la temperatura a la cual la resistencia mecánica del material ya no es suficiente [23]. Por lo tanto, es recomendable no exponer el material tal cual bajo carga a temperaturas superiores a 70°C. En el caso contrario se corre el riesgo de que se deforme el plástico.

4.2.3. Propiedades mecánicas

4.2.3.1. Propiedades a tracción

En la Figura 16 se presentan las curvas de tracción típicas obtenidas a una velocidad de 10 mm/min para el PET-R1 y el PET-R2. De manera general, ambos tienen el mismo comportamiento frente al ensayo. Se puede ver en la Figura 17 el aspecto que tienen las probetas a medida que el ensayo avanza.

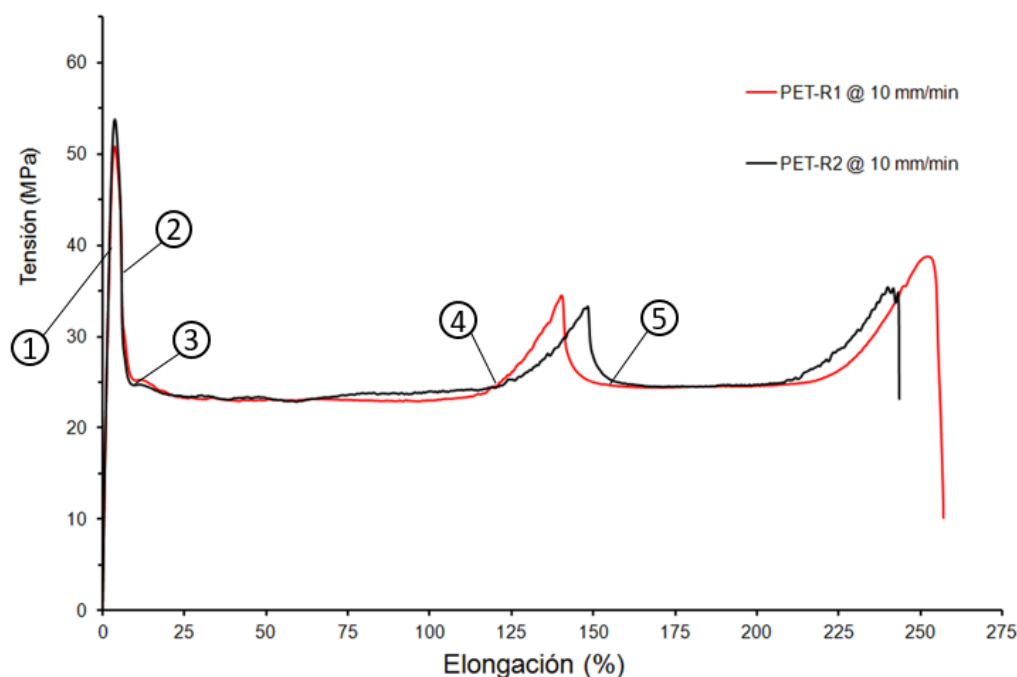


Figura 16. Curvas de tracción obtenidas a una velocidad de 10 mm/min

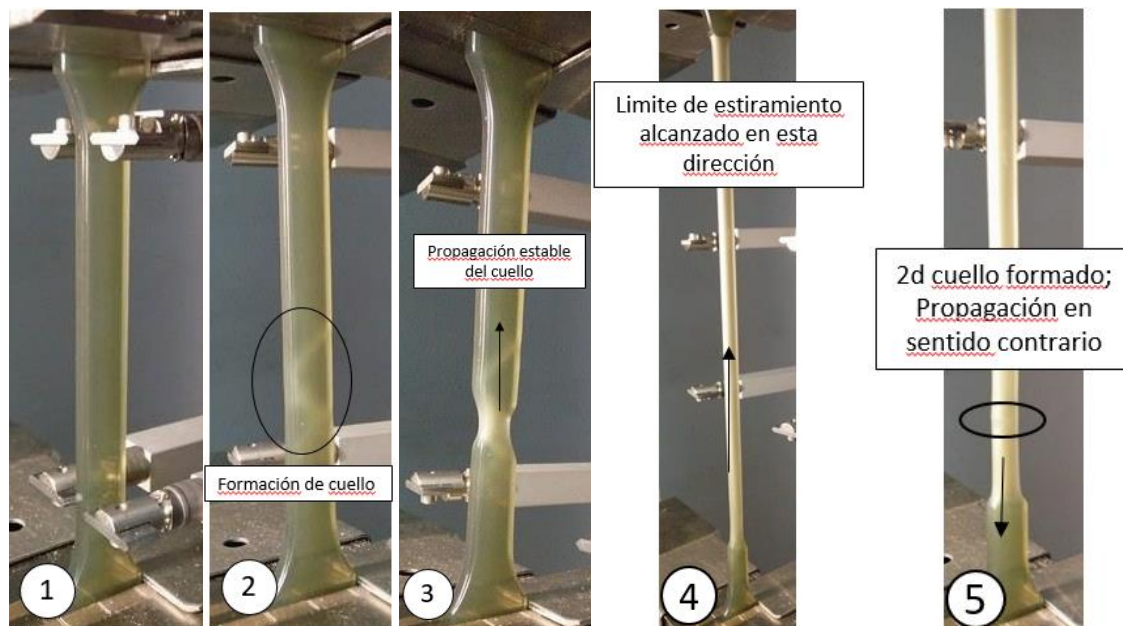


Figura 17. Aspecto de las probetas durante el ensayo de tracción a 10 mm/min

En la primera imagen de la Figura 17 la probeta está sufriendo deformación elástica hasta alcanzar su límite de elasticidad. A partir de este momento, un cuello de estricción empieza a desarrollarse como se puede ver en la segunda imagen de la Figura 17. El tipo de deformación que ocurre en este caso es cedencia por cizalladura. En la tercera imagen, el cuello se propaga de manera estable en la parte de la probeta situada por encima de la zona de estricción. La dirección de propagación es indicada por la flecha. En la cuarta imagen, se alcanza el límite de estiramiento en esta dirección. Por lo tanto la tensión llega a un segundo máximo local, se forma un segundo cuello de estricción en el mismo sitio en el que se desarrolló el primero y el cuello se propaga en la parte de la probeta que todavía no ha sufrido deformación plástica, como se puede ver en la quinta imagen de la Figura 17. Cuando la probeta entera ya no se puede estirar más la tensión aumenta hasta que llegue la ruptura del material. En la Figura 18 se presenta el aspecto que tienen las probetas después ruptura.

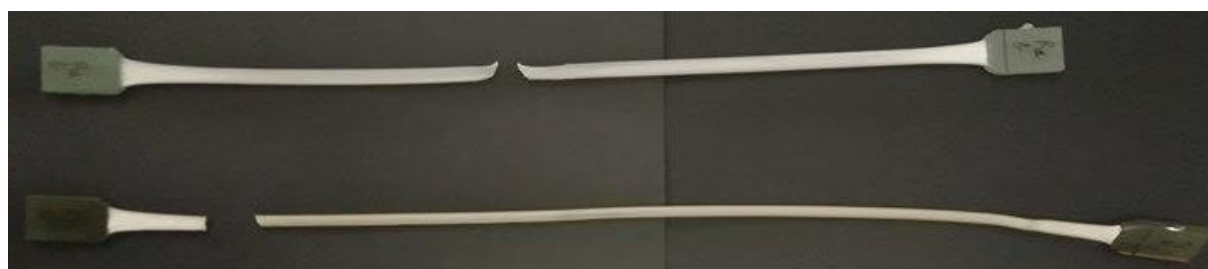


Figura 18. Aspecto de las probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo) después ruptura (Ensayo 10 mm/min)

Las curvas típicas de tracción obtenidas para una velocidad de 300 mm/min se encuentran en la Figura 19. Para ambos ensayos, la velocidad de separación de mordaza es la misma en la zona de deformación

elástica. Una vez alcanzado el esfuerzo en el punto de fluencia, o sea la resistencia a la tracción, la velocidad del ensayo aumenta hasta 300 mm/min. Por lo tanto la propagación de cuello no tiene el tiempo de estabilizarse y se observan “vibraciones” en las curvas que corresponden a estos cuellos que empiezan a formarse pero no pueden desarrollarse. En la Figura 20 se ponen en evidencia las estrías visibles sobre la superficie de las probetas y debidas a la formación de cuellos de estricción inestables. Una razón que podría explicar este comportamiento sería la formación de una nueva estructura cristalina durante la orientación por estiramiento. Esta formación no sería lo suficientemente rápida como para acompañar la velocidad del ensayo (300 mm/min), lo que podría haber causado las inestabilidades observadas [24].

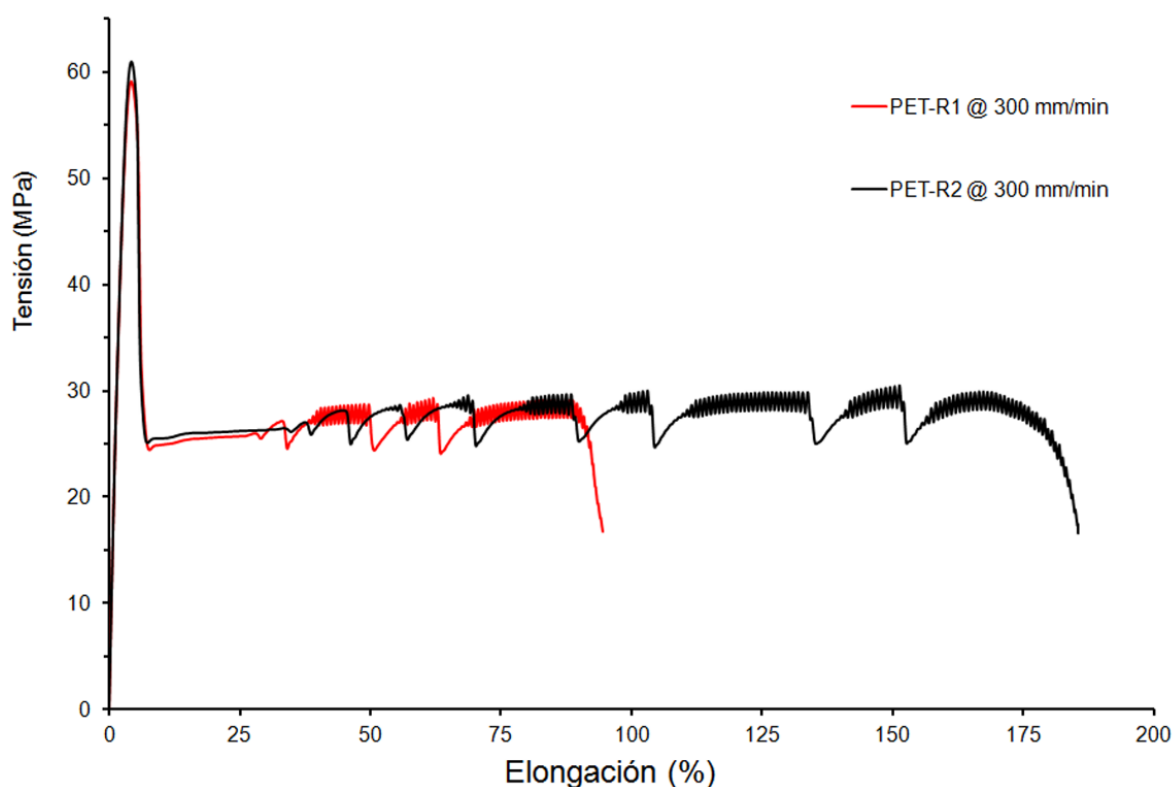


Figura 19. Curvas de tracción obtenidas a una velocidad de 300 mm/min



Figura 20. Aspecto de la superficie de las probetas después ensayo a 300 mm/min

En la Figura 21 se presenta el aspecto que tienen las probetas después ruptura.



Figura 21. Aspecto de las probetas de PET-R1 (arriba) y PET-R2 (abajo) después ruptura (Ensayo 300 mm/min)

Cabe destacar que durante estos ensayos, aunque la mayoría de las probetas presentaron un comportamiento dúctil, se observaron sin embargo varios casos de rupturas frágiles para el PET-R1 y ninguno para el PET-R2. Se puede ver en la Figura 22 que estos casos de ruptura frágil son debidos a la presencia de impurezas en el material que actúan como concentradores de tensión. Como dicho previamente, las probetas de PET-R1 presentaban más defectos como puntos negros o infundidos que las de PET-R2.



Figura 22. Aspecto de la ruptura frágil de las probetas de PET-R1

En la Tabla 11 se presentan los resultados obtenidos. En cuanto al módulo elástico las diferencias entre los dos grados no son significativas, se puede concluir que vale 2,3 GPa. La resistencia a tracción del PET-R1 es ligeramente menor a la del PET-R2, para ambas velocidades de ensayo. Para los ensayos a 10 mm/min, ambos materiales alcanzan en promedio una deformación a rotura superior a 200%. Para los ensayos a mayor velocidad las probetas de PET-R2 se extienden en general más que las de PET-R1. Durante los ensayos, las probetas se comportaron de manera dúctil.

Tabla 11. Propiedades en tracción de las probetas de PET-R1 y R2 a unas velocidades de 10 mm/min y 300 mm/min

PROBETA	E (GPa)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)
PET-R1 (10 mm/min)	$2,3 \pm 0,1$	51 ± 1	272 ± 37
PET-R2 (10 mm/min)	$2,4 \pm 0,1$	54 ± 1	243 ± 71
PET-R1 (300 mm/min)	$2,3 \pm 0,0$	57 ± 5	101 ± 69
PET-R2 (300 mm/min)	$2,3 \pm 0,0$	61 ± 1	171 ± 78

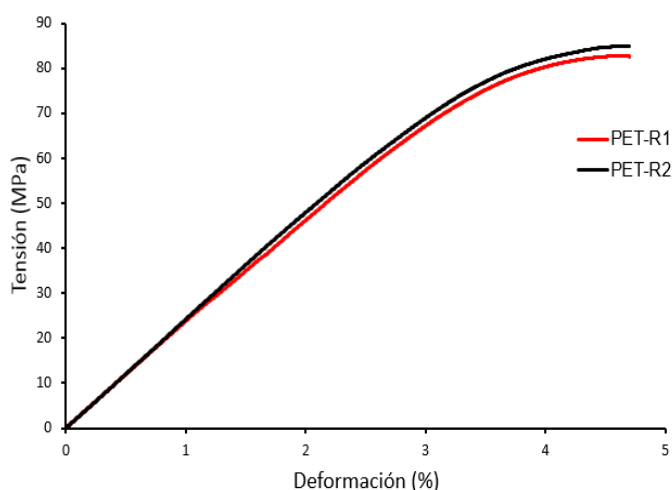
4.2.3.2. Propiedades a flexión

En la Tabla 12 se presentan los resultados obtenidos para los dos grados, y en la Figura 23 se encuentran las curvas típicas de flexión.

Ambos materiales presentan el mismo comportamiento relativo a flexión. El módulo de Young determinado por el ensayo de flexión no difiera del obtenido mediante el ensayo de tracción, sigue siendo comprendido entre 2,3 y 2,4 GPa. La resistencia a flexión del PET-R2 es ligeramente superior a la del PET-R1, los valores obtenidos siendo respectivamente 83 MPa y 85 MPa.

Tabla 12. Propiedades en flexión de las probetas de PET-R1 y PET-R2

	PET-R1	PET-R2
E_f (GPa)	$2,3 \pm 0$	$2,4 \pm 0$
σ_{fc} (Mpa)	83 ± 1	85 ± 2
Rotura	Sin rotura	Sin rotura

**Figura 23.** Curvas típicas de flexión obtenidas para el PET-R1 y el PET-R2

4.2.3.3. Ensayo de impacto Charpy

En la Tabla 13 se presentan los resultados obtenidos. Todas las probetas presentaron una rotura completa.

Tabla 13. Resultados del ensayo de impacto Charpy (PET-R1 y PET-R2)

PROBETA	a_{cn} (kJ/m ²)
PET-R1	$2,3 \pm 0,4$
PET-R2	$2,0 \pm 0,2$

Los dos materiales no presentan grande diferencia en cuanto al valor de resistencia al impacto.

4.2.4. Determinación del peso molecular

4.2.4.1. Viscosidad intrínseca

En la Tabla 14 se encuentra los resultados de la medición de viscosidad intrínseca.

En el caso del PET-R1, la viscosidad intrínseca de las escamas tiene un valor de 0,706 dL/g. Este resultado corresponde al valor de $[\eta]$ dado por el suministrador. Sin embargo, una vez el material inyectado se constata que $[\eta]$ disminuye fuertemente (de 0,706 a 0,469 dL/g), lo que induce una reducción a la mitad del peso molecular (de 39 309 a 20 437 g/mol).

La viscosidad intrínseca del PET-R2 bajo forma de granza vale 0,605 dL/g, lo que es inferior al valor de $[\eta]$ de las escamas iniciales (aproximadamente 0,765 dL/g según el suministrador, ver Tabla 1). Después inyección, se constata que los valores $[\eta]$ y M_v bajan consecuentemente (M_v pasa de 30 976 g/mol a 22 790 g/mol).

Tabla 14. Viscosidad intrínseca y peso molecular viscosimétrico antes y después inyección para el PET-R1 y R2

CODIGO	$[\eta]$ (dL/g)	M_v (g/mol)
PET-R1 ESCAMA	0,706	39 309
PET-R1 PROBETA	0,469	20 437
PET-R2 GRANZA	0,605	30 976
PET-R2 PROBETA	0,496	22 797

Esta reducción de peso molecular bastante importante se debe seguramente al hecho de que el PET reciclado es más sensible a la degradación térmica e hidrolítica que el PET virgen [25].

En el caso del PET-R1, como la diferencia de peso molecular es mucha más importante después inyección, puede dejar pensar que quedaba más humedad residual en las escamas debido a su geometría más compleja que la de la granza. También las escamas y la granza no tienen la misma historia térmica y mecánica. Las primeras que provienen de botellas post-consumo fueron cristalizadas mediante estiramiento mecánico, mientras que la segunda fue cristalizada por tratamiento térmico (ver parte 3.1.1.2).

El peso molecular de la probeta de PET-R2 es ligeramente superior al de la probeta de PET-R1. Es coherente con los resultados de DSC (ver Tabla 9), donde se obtuvo un grado de cristalinidad de 9,6 % para el PET-R2 y de 11,8 % para el PET-R1. En efecto, una reducción de viscosidad y por lo tanto de peso molecular induce la presencia de cadenas más cortas, lo que favorece la cristalización del material.

4.2.4.2. Cromatografía permeación en gel (SEC)

Los resultados obtenidos mediante SEC y presentados en la Tabla 15 concuerdan con los datos de la medición de viscosidad intrínseca. En efecto \overline{M}_v debe estar comprendido entre \overline{M}_w y \overline{M}_n , lo que se comprueba aquí.

Tabla 15. Valores de los pesos moleculares y de la polidispersidad del PET-R1 y R2 antes y después inyección

CODIGO	\overline{M}_w	\overline{M}_n	IP
PET-R1 ESCAMA	77 213	30 752	2,084
PET-R1 PROBETA	44 558	15 996	2,786
PET-R2 GRANZA	68 584	29 810	2,301
PET-R2 PROBETA	53 084	14 096	3,766

Se recuerda que el peso molecular promedio en peso es influido por la fracción de alto peso molecular que se encuentra dentro del material, mientras que el peso molecular promedio en número es influido por la fracción de bajo peso molecular. Por lo tanto, no se puede caracterizar un polímero considerando sólo \overline{M}_n . No tener en cuenta la polidispersidad puede resultar ser sumamente engañoso ya que las propiedades de un polímero dependen en mayor grado de las moléculas de mayor tamaño que las más pequeñas [26].

Así, aunque se obtienen valores de \overline{M}_n muy bajos para las probetas (15 996 g/mol en el caso del PET-R1 y 14 096 g/mol para el PET-R2) se observa que los valores de los índices de polidispersidad para ambas muestras son muy elevados, sobre todo en el caso del PET-R2 (3,766). Un pequeño porcentaje de moléculas de bajo peso molecular basta para aumentar el valor de la polidispersidad.

Los índices de polidispersidad de las escamas de PET-R1 y de la granza de PET-R2 son dentro del mismo rango de valores (respectivamente 2,084 y 2,301).

Se nota que \overline{M}_w es más bajo en el caso de la granza (68 584 g/mol contra 77 213 g/mol para las escamas), lo que concuerda con los resultados de viscosimetría. Esta diferencia puede ser explicada por el hecho de que la granza ha sufrido un ciclo más de proceso para su confección.

En cuanto a las probetas, \overline{M}_w es más alto en el caso del PET-R2 (53 084 g/mol contra 44 558 g/mol para el PET-R1). Además, cuando se observan las curvas obtenidas que se enseñan en la Figura 24, se ve claramente que la proporción de oligómeros es más elevada en las probetas de PET-R1. En las probetas de PET-R2, la presencia de dichos oligómeros es mínimo en comparación con la proporción de moléculas de alto peso molecular cuyo pico representativo es más alto y estrecho. En el caso del PET-R1 no se observa un pico parecido.

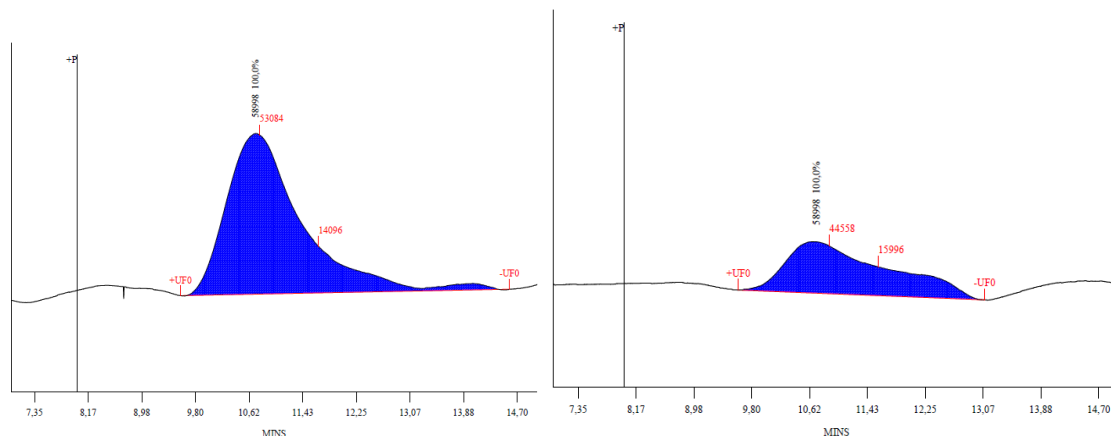


Figura 24. Gráficos SEC obtenidos para el PET-R2 (izquierda) y el PET-R1 (derecha)
(Abscisas: Tiempo de retención)

Por lo tanto, estos resultados refuerzan aquellos dados por la medición de viscosidad intrínseca.

El hecho de que las probetas de PET-R1 sean las que tienen el peso molecular más bajo no era esperado, ya que proviene de las escamas y como dicho antes este material ha sufrido un ciclo menos de proceso. Por lo tanto, sería más lógico que sus propiedades sean mejores que las de las probetas de PET-R2. Como mencionado antes en la parte **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, puede ser explicado por una presencia de humedad más importante por culpa de la geometría compleja de las escamas.

4.2.5. Conclusión del estudio preliminar

Los resultados de los ensayos realizados demuestran que ambos grados de R-PET presentan de manera general las mismas características térmicas y mecánicas una vez inyectados, a pesar de que el PET-R1 contenga una proporción más elevada de cadenas cortas. Por lo tanto, los parámetros determinantes para escoger el material con el cual seguir el estudio son la facilidad de procesarlo y el precio.

El PET-R2 que se encuentra bajo forma de granza es más fácil de secar y procesar gracias a su geometría sencilla, lo que garantiza respectivamente un menor riesgo de degradación del material y una mayor regularidad de las piezas obtenidas. Además sale más barato que el PET-R1. Es por aquellas razones que se ha decantado por el PET-R2 como material para proseguir el estudio.

Sin embargo, el hecho de que el material sea casi totalmente amorfo puede presentar un problema. Aunque este estado garantiza un buen comportamiento frente a las deformaciones ya que la ruptura es dúctil, si se almacenan las piezas en un entorno cuya temperatura es elevada, como por ejemplo un depósito metálico expuesto al sol, no se puede descartar la probabilidad de que el PET empiece a cristalizar lo que podría inducir deformaciones del material, cambio de color y cambio de las propiedades físicas.

4.3. Viabilidad de la sustitución del PP por el R-PET

En la Tabla 16 se comparan las propiedades mecánicas del PP de la silla con las del PET-R2 seleccionado en la parte previa. Se añaden a estos datos los obtenidos para el PET-R2 recocado (PET-R2RC). Este recocado fue realizado sometiendo el material a una temperatura de 120°C durante 4 horas, llevándolo a un **grado de cristalinidad de 30 %** (determinado por DSC). El interés aquí es determinar si las propiedades del PET-R2, incluso cuando sea cristalino, equivalen a o superan las del PP, ya que se mencionó en la parte 4.2.5 la posibilidad de que el polímero cristalice si las condiciones de almacenamiento alcanzan temperaturas elevadas.

Que sea solicitado en tensión o en flexión, el PP tiene un módulo de Young y una resistencia menores que los del PET-R2. El PP-Silla tiene también menor resistencia a impacto Charpy que el PET-R2.

El PET-R2RC sometido a tracción rompe frágilmente, con poca elongación, contrariamente al PET-R2. Concuere con estudios que demostraron que el PET amorfo tiene una elongación a ruptura superior a 100 % mientras que un PET cristalino no alcanza los 10 % [25].

Tabla 16. Propiedades mecánicas del PP-Silla, del PET-R2 y del PET-R2 recocado

		PP-Silla	PET-R2	PET-R2RC
Tracción (10 mm/min)	E_t (GPa)	1,6 ± 0	2,4 ± 0,1	3,0 ± 0
	σ_M (MPa)	32 ± 0	54 ± 1	77 ± 2
	ϵ_B (%)	19 ± 9	243 ± 71	4,4 ± 0,4
Flexión	E_f (GPa)	1,6 ± 0	2,4 ± 0	2,8 ± 0
	σ_{fc} (MPa)	32 ± 0	85 ± 2	116 ± 0
	Rotura	Sin rotura	Sin rotura	Sin rotura
Charpy	a_{cn} (kJ/m²)	1,3 ± 0,4	2,0 ± 0,2	1,3 ± 0

Pero aunque tiene menor elongación a deformación, el PET-R2RC es más rígido y puede soportar tensiones superiores comparado con el PET-R2 y el PP-Silla. Su resistencia a impacto Charpy es menor que la del PET-R2, pero equivale a la del PP-Silla.

El diagrama de Kiviat presentado en la Figura 25 facilita la comparación del PP-Silla con el PET-R2 y PET-R2RC. A las propiedades mecánicas del PP se atribuye el valor 1, y se asimile como siendo el mínimo requerido para la aplicación deseada.

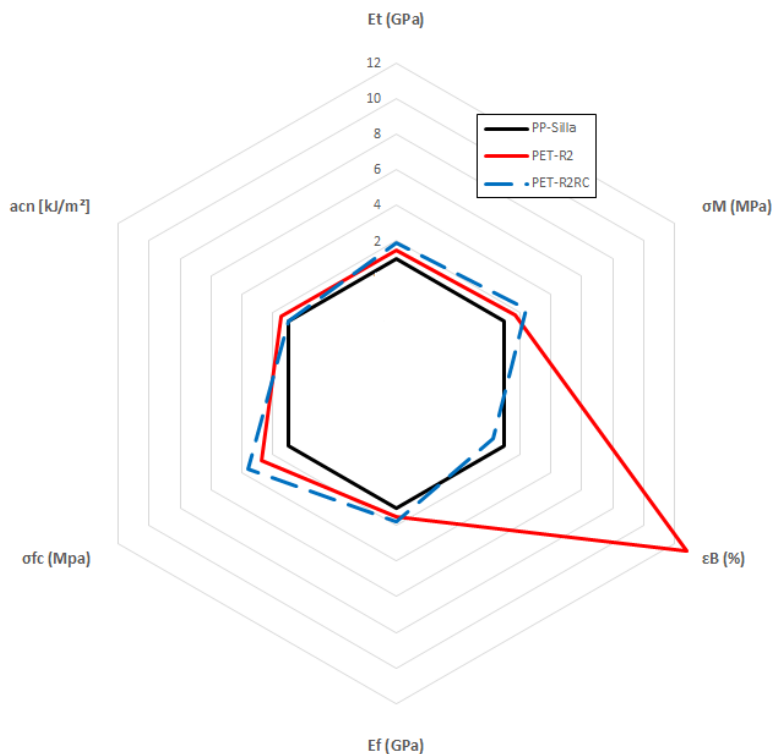


Figura 25. Comparación de las propiedades mecánicas del PP-Silla, PET-R2 y PET-R2RC (Diagrama de Kiviat)

Considerando los resultados en cuanto a las propiedades mecánicas del PET-R2 comparadas con las del PP-Silla, se puede decir que el R-PET tal cual, cristalino o no, puede sustituir el homopolímero de polipropileno isotáctico empleado para esta aplicación.

Incluso, para deshacerse de la problemática de cristalización en frío del PET-R2 se puede considerar cristalizar directamente en el molde la silla, ya que la única propiedad que es inferior a la del PP en este caso es la elongación a ruptura en tracción y se puede solucionar mediante el uso de algún plastificante.

La siguiente etapa constituye en determinar si la incorporación de aditivos en el R-PET cambia de manera significativa o no estas propiedades.

4.4. Caracterización del R-PET + Masterbatch

4.4.1. Probetas inyectadas en el CCP (PET-R2B + MB)

4.4.1.1. Aspecto y contenido en cenizas de las probetas

En la Figura 26

Figura 26 se enseñan las probetas obtenidas para las seis mezclas. A simple vista todas parecen tener el mismo color, independientemente de la composición del masterbatch.

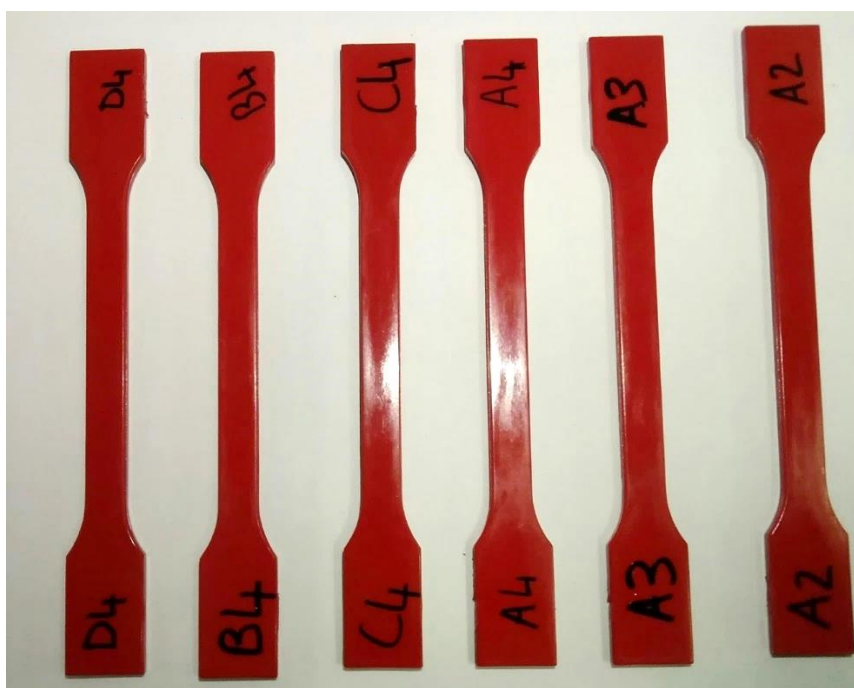


Figura 26. Fotografía de las probetas R-PET/Masterbatch

En la Tabla 17 se compara el valor experimental del contenido en cenizas al valor teórico para averiguar que se obtiene bien la cantidad de cargas minerales inducidas por la composición y la dosificación del masterbatch.

El porcentaje en peso de cenizas teórico se determinó sumando la proporción de cargas inorgánicas presentes en la mezcla final y presentados en la Tabla 4.

Tabla 17. Porcentajes en peso de cenizas; Valores experimentales y teóricos

CODIGO	% cenizas experimental	% cenizas teórico
A2	0,365 ± 0,007	0,37
A3	0,535 ± 0,007	0,54
A4	0,730 ± 0,014	0,72
B4	0,672 ± 0,007	0,678
C4	0,315 ± 0,007	0,32
D4	0,276 ± 0,002	0,278

Los resultados experimentales quedan muy cercanos a los valores teóricos. Las pequeñas diferencias pueden ser justificadas por posibles incertidumbres de medida.

Por lo tanto, la determinación del contenido en cenizas permite confirmar que el masterbatch se mezcló bien con el R-PET y que el material final contiene bien unas proporciones de aditivos muy parecidas a las calculadas en la Tabla 4.

4.4.1.2. Temperatura de reblandecimiento Vicat

Se determinó la temperatura Vicat de las seis mezclas, tomando muestras a partir de las probetas halterio inyectadas en el CCP. En la Tabla 18 se comparan los valores obtenidos con la T_{VICAT} del PET-R2.

Tabla 18. Temperaturas Vicat de las mezclas R-PET + Masterbatch

PROBETA	PET-R2	A2	A3	A4	B4	C4	D4
T_{VICAT} (°C)	74,7 ± 1,2	149,2 ± 7,5	162,4 ± 11,5	166,8 ± 10,0	172,2 ± 3,5	173,7 ± 2,9	151,3 ± 15,1

T_{VICAT} aumenta considerablemente, pasando de una temperatura próxima a la T_g hasta valores comprendidas entre 150 y 170 °C. La desviación estándar aumenta también, sin embargo es claro que ahora, el material puede aguantar hasta temperaturas muy superiores a 100°C mientras antes, una vez pasado T_g se reblandecía.

El incremento de T_{VICAT} se explica por la presencia de cargas, que acercan la temperatura de reblandecimiento al punto de fusión [27].

4.4.1.3. Análisis DSC

En esta parte, se estudiaron las propiedades de las mezclas PET-R2B/Masterbatch para probetas de 4 mm de espesor inyectadas en el CCP, llevando diferentes porcentajes de cargas inorgánicas.

Con el fin de determinar el efecto que tienen las cargas minerales sobre las propiedades del R-PET, se analizaron varias muestras por calorimetría diferencial de barrido.

En la Figura 27 se encuentran los termogramas obtenidos, comparados con el del PET-R2 sin aditivos, y los datos asociados están colocados en la Tabla 19.

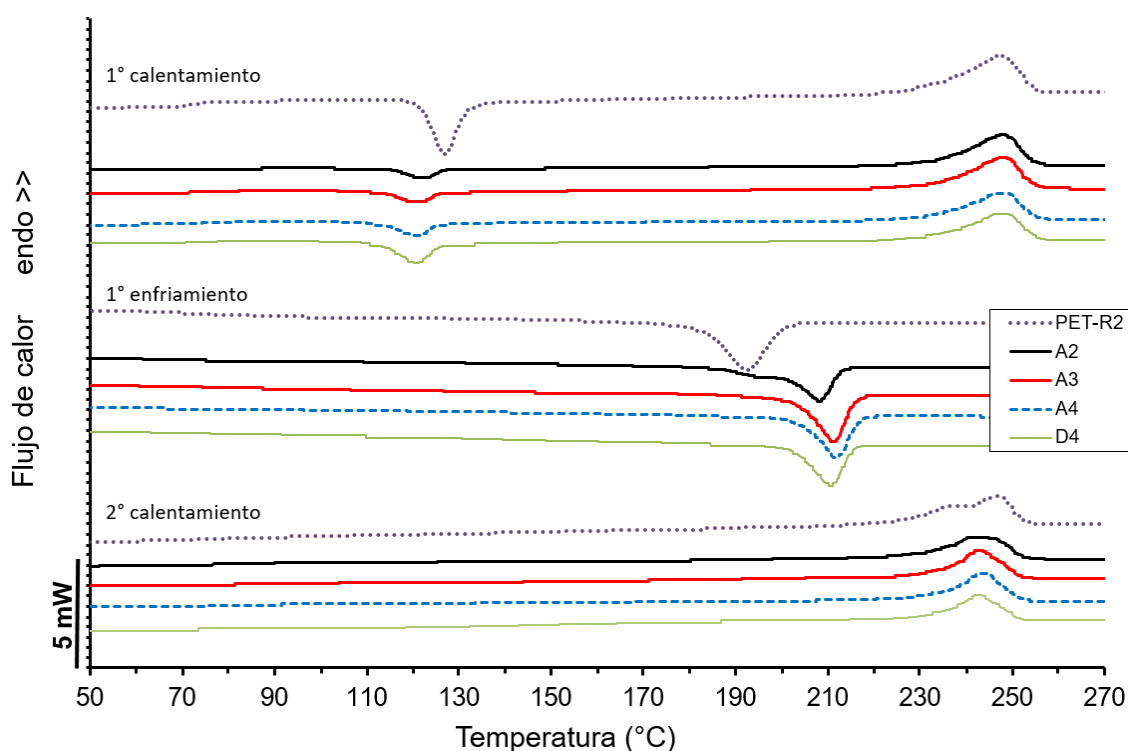


Figura 27. Termogramas DSC de A2, A3, A4 y D4

Estos resultados ponen en evidencia el hecho de que, añadiendo aditivos al material, se activa un fenómeno de cristalización tan rápido que no es impedido por la etapa de enfriamiento en molde.

En efecto, durante el primer calentamiento se observa claramente una disminución del valor de la entalpía de cristalización en frío, y por lo tanto un aumento del valor de cristalinidad inicial del material. Sin aditivos, el PET-R2 tiene inicialmente una tasa de cristalinidad de aproximadamente 10 % mientras que con aditivos se alcanzan valores superiores. El hecho de que D4 tenga menor cristalinidad que las otras mezclas (unos 14 %) puede explicarse por su menor contenido en cargas.

La otra diferencia destacable es el cambio de valor de las temperaturas de cristalización en frío y desde el estado fundido. En los termogramas de la Figura 27 se observa muy bien este fenómeno. Los picos

de cristalización en frío se desplazan hacia temperaturas más bajas en comparación con el material original, mientras que los picos de cristalización desde el fundido se desplazan hacia mayores temperaturas, es decir con un subenfriamiento menor.

Tabla 19. Resultados DSC de A2, A3, A4 y D4

CODIGO	1º calentamiento						1º enfriamiento		2º calentamiento	
	T_g	T_{cc}	ΔH_{cc}	T_m	ΔH_m	X_c	T_c	ΔH_c	T_m	ΔH_m
	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]	[%]	[°C]	[J/g]	[°C]	[J/g]
A2	74,4	122,4	9,9	248,1	45,0	25,9	208,1	46,3	242,7	36,7
A3	73,6	121,1	13,6	248,3	46,2	24,0	211,2	42,2	243,1	44,0
A4	73,4	120,8	18,6	247,8	46,2	20,3	211,8	43,0	243,8	43,4
D4	73,4	120,7	27,4	248,0	46,6	14,1	210,5	45,7	242,8	45,7

El aumento de la cristalinidad inicial, la disminución de T_{cc} y el aumento de T_c ponen en evidencia la presencia de un efecto nucleante en el material, inducido por los aditivos incorporados mediante el masterbatch [9], [28], [29], [30], [31].

Es importante recordar que el efecto de las partículas sobre la cristalización de un polímero depende de su distribución y dispersión en la matriz, así que de su geometría y su tamaño [32]. Por lo tanto, es complejo determinar los efectos que tienen sobre los mecanismos de cristalización, y cabría realizar análisis complementarios para mejor explicar los resultados obtenidos.

La temperatura de transición vítrea aumentó ligeramente, entre 0,5 y 1,5 °C más. Es un otro fenómeno inducido por la adición de partículas en la matriz de R-PET. La T_g tiende a aumentar, debido a las interacciones entre las cadenas del polímero y las cargas inorgánicas y a la reducción de movilidad de la cadena macromolecular en la zona alrededor de dichas cargas [33].

La temperatura de fusión del primer calentamiento no parece ser afectada por la presencia de partículas, ya que no se observan cambios significativos.

Durante el segundo calentamiento, se sigue observar un codo asociado al pico de fusión, excepto en el caso de la muestra A4 donde no se detecta ninguno. Este codo se desliza hacia mayores temperaturas en comparación con el termograma obtenido para el PET-R2.

En fin, lo que se puede concluir del análisis DSC llevado a cabo es que la presencia de cargas inorgánicas en el R-PET conduce a un aumento de X_c y de T_{cc} , así que a una disminución de T_c .

4.4.1.4. Peso molecular

Después medición, resulta que en presencia de los aditivos, la viscosidad intrínseca del material disminuye, pasando de 0,496 dL/g a un intervalo comprendido entre 0,455 y 0,379 dL/g como se puede ver en la Tabla 20, lo que induce una reducción de peso molecular.

Tabla 20. Viscosidad intrínseca y peso molecular viscosimétrico para A4, B4, C4 y D4

CODIGO	[η] (dL/g)	M_v (g/mol)
PET-R2 PROBETA	0,496	22 797
A4	0,406	16 738
B4	0,379	15 060
C4	0,421	17 696
D4	0,455	19 931

Como el análisis DSC de las muestras A4 y D4 demostró la presencia de una fase cristalina más importante que en el PET-R2 se asume que la cristalinidad de las muestras B4 y C4 se encuentra entre las de las muestras A4 y D4.

Relacionando el valor del peso molecular viscosimétrico con el porcentaje de cristalinidad, los resultados concuerdan entre ellos. La muestra A4 es la que tiene un menor peso molecular y por lo tanto una mayor cristalinidad (20,3%). En cuanto a D4, tiene mayor peso molecular y menor cristalinidad (14,1 %).

Varios estudios relatan el hecho de que refuerzos como CaCO_3 o TiO_2 implican una reducción de la viscosidad intrínseca del PET [30], [33]. Esto significa que el PET mezclado con partículas es aún más sensible a la degradación que el PET reciclado solo.

Un otro factor que hay que tener en cuenta y que puede influir sobre el peso molecular es que se utilizó granza de PET-R2B, proviniendo de un saco diferente del empleado para el estudio preliminar (ver parte 3.1.3). Por lo tanto no se puede descartar la probabilidad de que esta granza que sirvió para inyectar las mezclas venga más degradada o contenga más impurezas.

4.4.1.5. Propiedades mecánicas

En la Figura 28 se presentan las curvas representativas del comportamiento de cada material, comparadas con la del PET-R2. Se nota muy bien la diferencia de comportamiento del material frente a un mecanismo de tracción cuando se le añaden aditivos. Todas las probetas rompen antes de que aparezca el fenómeno de estricción, lo que es característico de una ruptura frágil, contrariamente al

PET-R2 que presentaba un comportamiento dúctil [34]. En la Figura 29 se puede apreciar la zona de ruptura obtenida, similar para todas las probetas ensayadas.

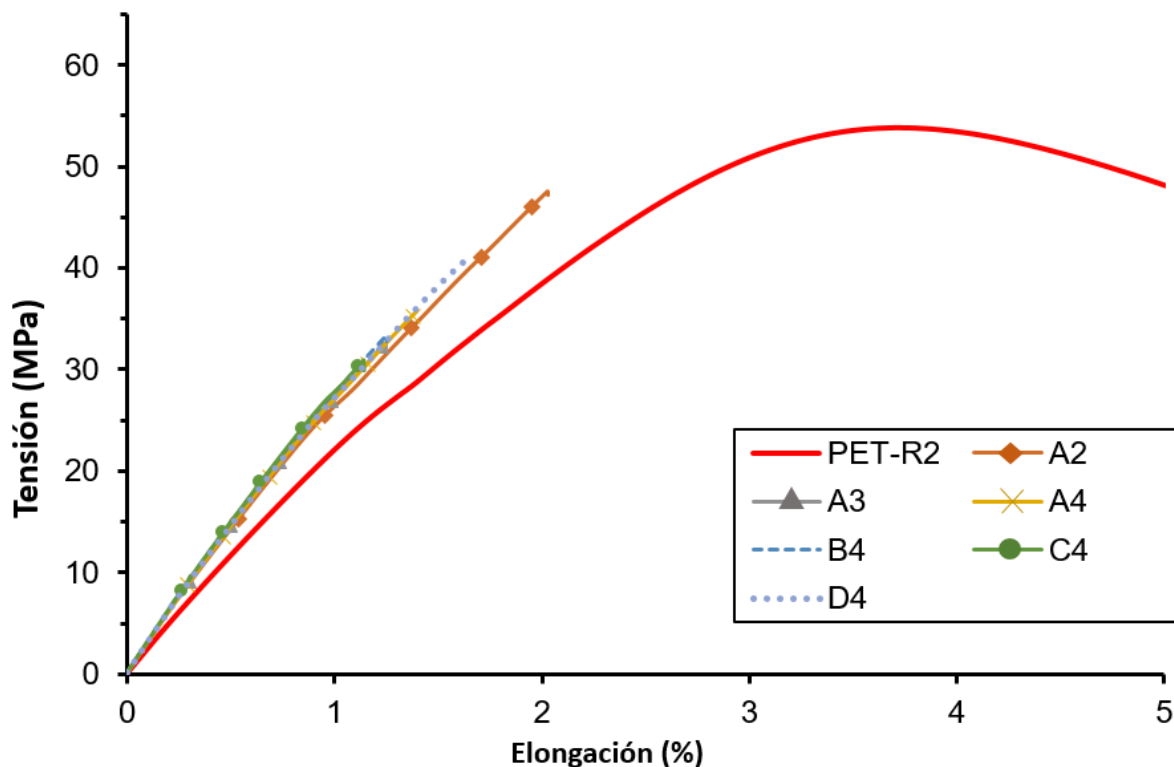


Figura 28. Curvas típicas obtenidas a tracción para las mezclas (probetas CCP)

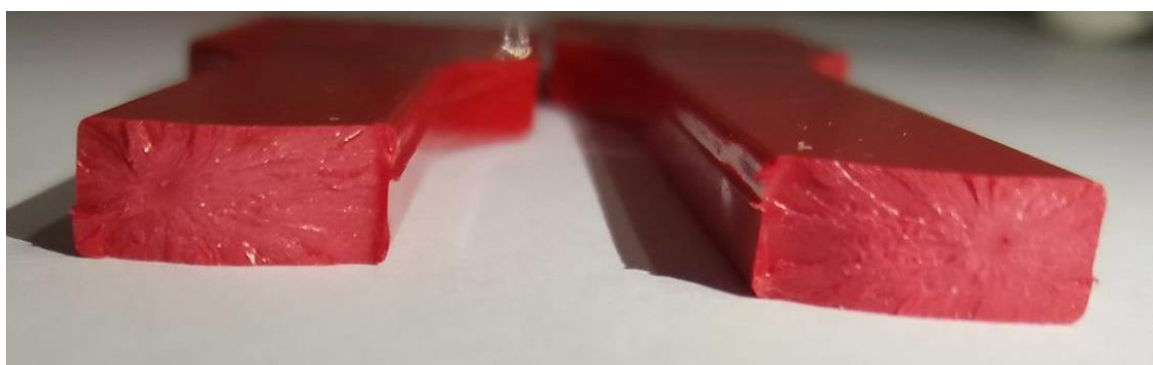


Figura 29. Aspecto de la zona de ruptura frágil de las probetas PET-R2B/Masterbatch

En la Tabla 21 se reportan los parámetros obtenidos durante ensayos de tracción, comparados con los del PET-R2.

Tabla 21. Propiedades a tracción de las mezclas (probetas CCP)

PROBETA	E_t (GPa)	σ_M (MPa)	ϵ_B (%)
PET-R2	2,4 ± 0,1	54 ± 1	243 ± 71
A2	3,0 ± 0,0	45 ± 6	1,9 ± 0,3
A3	3,1 ± 0,0	32 ± 2	1,2 ± 0,1
A4	3,0 ± 0,0	31 ± 8	1,2 ± 0,4
B4	3,1 ± 0,0	33 ± 2	1,2 ± 0,1
C4	3,1 ± 0,1	30 ± 6	1,1 ± 0,3
D4	3,0 ± 0,1	38 ± 10	1,5 ± 0,5

El módulo de elasticidad es el mismo para todas las mezclas y es superior al del PET-R2, ya que sube de 2,4 hacia 3 GPa, lo que indica un aumento de la rigidez del material.

La resistencia a tracción disminuye, pasa de 54 MPa a un intervalo de valores comprendidos entre 30 y 45 MPa.

En fin, como consecuencia del carácter frágil de las mezclas PET-R2B/Masterbatch, la elongación a ruptura disminuye considerablemente, pasando de 243 % a un promedio de 1,35 %.

El aumento del valor del módulo de elasticidad se debe seguramente al mayor porcentaje de fase cristalina en las mezclas PET-R2B/Masterbatch, ya que su valor es igual al obtenido en el caso del PET-R2RC. En cuanto a ϵ_B , su disminución podría también ser explicada por el aumento de cristalinidad [25].

Sin embargo, el hecho de que baje tanto la resistencia a tracción no se puede explicar por el aumento de X_c . Este valor debería aumentar en el caso de que solamente el grado de cristalinidad aumente y nada más cambie en el material [20], [35], como ya se ha constatado en la parte 0. con el caso del PET-R2RC.

Una explicación podría ser el hecho de que el peso molecular disminuyó hasta estar por debajo de un valor límite, con lo cual la fragilidad del polímero aumenta [36]. Se establece que para masas moleculares bajas, la tensión necesaria para romper la probeta disminuye [37].

Además, las propiedades mecánicas de un polímero semicristalino pueden ser afectadas por el tamaño de los cristales y el número de estructuras cristalinas, los cuales son afectados por la masa molecular [38].

Entonces el comportamiento mecánico de un polímero semicristalino se ve afectado por su masa molecular y su grado de cristalinidad que puede cambiar con la masa molecular.

Dados los resultados de DSC y de tracción, se supone hasta ahora que la fragilidad del material cuando se le añade el masterbatch se debe a dos factores que actúan en sinergia. Estos factores son los siguientes:

- El aumento de la cristalinidad, favorecido por la presencia de cargas inorgánicas actuando como agentes nucleantes y por el grosor de la pieza.
- La degradación del material, hipotéticamente causado por la presencia de cargas inorgánicas, llevando a una disminución de masa molecular.

Habida cuenta del comportamiento muy frágil de las probetas, no se consideró necesario realizar los ensayos de flexión y de impacto Charpy. En efecto, se constató que las propiedades mecánicas del material son tan malas que se rompen fácilmente con las manos.

4.4.2. Placas inyectas por IQAP (PET-R2 + MB)

4.4.2.1. Análisis DSC

En la Tabla 22 se comparan los resultados obtenidos por DSC para las muestras A4 y D4 con un espesor de 2,5 mm.

Tabla 22. Resultados DSC para las placas A4 y D4 (espesor 2,5 mm)

PARÁMETRO		ESPESOR: 2,5 mm	
		A4	D4
1° CALENTAMIENTO	T _g (°C)	74,5	73,7
	T _{cc} (°C)	121,2	122,1
	T _m (°C)	247,4	246,1
	χ _c (%)	15,0	9,7
1° ENFRIAMIENTO	T _c (°C)	206,4	205,5

El A4 que lleva mayor proporción de cargas inorgánicas es un 5 % más cristalino, poniendo en evidencia el efecto nucleante que pueden tener. D4 que contiene la menor proporción tiene un grado de cristalinidad igual al del PET-R2. En comparación con las mismas mezclas inyectadas bajo forma de probeta (espesor de 4 mm), se observa una diferencia de cristalinidad del orden de los 5 %.

La T_c y la T_{cc} son del mismo orden que las obtenidas durante el análisis DSC de las probetas halterio (respectivamente unos 208 °C y unos 120°C), confirmando el papel de agente nucleante que tienen las cargas.

4.4.2.2. Propiedades a tracción

Como mencionado en la parte 3.2.4 se realizaron ensayos de tracción fuera de norma para obtener una estimación del comportamiento de las mezclas inyectadas bajo forma de placas.

A título de ejemplo se enseñan en la Figura 30 las curvas típicas obtenidas para las probetas A4 y D4 con un espesor de 1,8 mm. Son similares para otros espesores y otras formulaciones. En la Figura 31 se ilustra de manera general el aspecto que tienen las probetas después el ensayo.

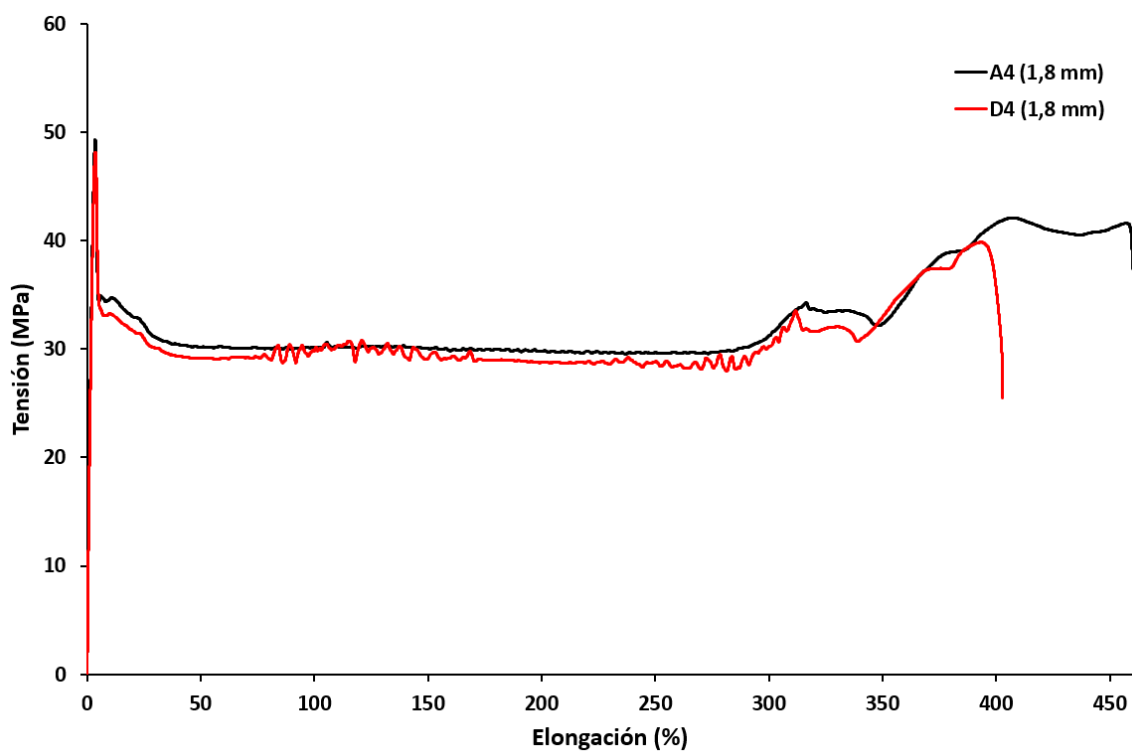


Figura 30. Curvas de tracci3n t3picas obtenidas para las placas A4 y D4 (espesor 1,8 mm)



Figura 31. Aspecto de las probetas IQAP despu3s tracci3n.

De arriba hacia abajo: Tama1o inicial; Probeta espesor 1 mm; Probeta espesor 1,8 mm; Probeta espesor 2,5 mm

Se ubican en la Tabla 23 los resultados para A4 y D4. Se obtienen resultados parecidos para B4 y C4.

Tabla 23. Propiedades a tracción de las placas A4 y D4

PROBETA	A4			D4		
	1 mm	1,8 mm	2,5 mm	1 mm	1,8 mm	2,5 mm
E_t (GPa)	2,5 ± 0,0	2,5 ± 0,0	2,5 ± 0,0	2,5 ± 0,0	2,4 ± 0,0	2,5 ± 0,0
σ_M (MPa)	48 ± 2	45 ± 6	47 ± 1	49 ± 1	47 ± 2	45 ± 4
ε_{tb} (%)	392 ± 0	426 ± 30	101 ± 80	380 ± 4	402 ± 154	45 ± 15

En este caso el valor de la elongación a ruptura en sí misma no es necesariamente significativo ya que las probetas de mayor espesor acabaron por romperse debido a defectos inducidos por su preparación. Lo más importante que sale de este ensayo es la formación de un cuello en todos los casos, característico de un comportamiento dúctil, y el valor del módulo de Young, que es igual al del PET-R2. La tensión a cedencia es un poco más baja, otra vez debida a los defectos de las probetas cortadas, pero parecida.

De esta prueba se concluye que el espesor de las probetas no parece jugar un gran papel sobre las propiedades mecánicas a tracción del material.

De la misma manera que en la parte 0 se recoció D4 durante 4 horas a 120 °C, con el fin de averiguar si el cambio de cristalinidad da los mismos resultados que previamente. Las propiedades determinadas se encuentran en la Tabla 24, con independencia del espesor, ya que se ha establecido que el espesor no influye.

Tabla 24. Propiedades a tracción para placa D4 recocida

	D4RC
E_t (GPa)	3,1 ± 0,2
σ_M (MPa)	77 ± 2
ε_{tb} (%)	5 ± 1

Resulta que las probetas se rompen de manera frágil y se obtienen las mismas tendencias que en el caso del PET-R2RC, a saber un aumento del módulo de Young y de la resistencia a tracción acompañado con una importante reducción de la elongación a ruptura. Además se obtienen valores similares a los obtenidos para el PET-R2RC.

4.5. Discusión general: Origen de la fragilización del PET-R2B

La caracterización de las mezclas R-PET/Masterbatch llevada a cabo en la parte 0 destaca una diferencia notable de comportamiento mecánico entre las placas y las probetas halterio. Esta diferencia no se puede totalmente atribuir a la diferencia de espesor que podría actuar sobre el grado de cristalinidad.

Se ha establecido en este estudio que un aumento de cristalinidad provoca una ruptura frágil, con aumento de la resistencia a tracción. No obstante, las probetas PET-R2B/Masterbatch presentan una resistencia menor que las de PET-R2.

Con el fin de despejar las dudas sobre el hecho de que este segundo lote tenga o no exactamente las mismas propiedades que el primero, se inyectaron con este material probetas sin masterbatch bajo las mismas condiciones indicadas en la parte 3.1.2.

En la Figura 32 se compara la probeta de PET-R2B con la de PET-R2.



Figura 32. Probetas de PET-R2 (arriba) y PET-R2B (abajo)

Resulta que la probeta de PET-R2B es opaca y se observa muy bien el efecto piel/núcleo. La parte exterior de la pieza que estaba en contacto directo con el molde es amorfa, mientras que la parte interior que tardó más en enfriarse es totalmente cristalina.

Como la única variable que cambió entre las dos piezas es la granza, se deduce que es la responsable de este cambio.

Se hizo el análisis DSC, el ensayo a tracción y la medición de la viscosidad intrínseca para el PET-R2bis. Los resultados están colocados en la Tabla 25 y la Tabla 26.

Tabla 25. Resultados DSC y tracción para el PET-R2B

	DSC					Tracción		
	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _m (°C)	X _c (%)	T _c (°C)	E _t (GPa)	σ _M (MPa)	ε _B (%)
PET-R2B	76	123,7	248,8	22,1	201,9	2,7 ± 0,1	35 ± 4	1,6 ± 0,2

El análisis DSC corrobora las observaciones visuales, a saber que la cristalinidad de las probetas obtenidas con la granza del segundo lote es más elevada. Se encuentra un valor de 22 % lo que es aproximadamente el doble de lo que se había determinado para el PET-R2 (9 %).

En cuanto a las propiedades a tracción, se observa el mismo comportamiento que para las probetas llevando el masterbatch (ver Tabla 21). Es decir una ruptura frágil con aumento del módulo de Young debido al aumento de cristalinidad, una disminución de la resistencia a tracción hasta unos 35 MPa y una elongación a ruptura que no alcanza los 2 %.

Por lo tanto, se concluye que las malas propiedades mecánicas de las probetas PET-R2B/Masterbatch no se deben a la incorporación del masterbatch sino bien al uso del PET-R2B.

La medición de la viscosidad intrínseca de la granza de PET-R2bis y de su probeta permite establecer dos hechos.

Tabla 26. Viscosidad intrínseca de la granza y de la probeta de PET-R2B

CODIGO	[η] (dL/g)	M _v (g/mol)
PET-R2B GRANZA	0,596	30 237
PET-R2B PROBETA	0,373	14 713

El primero es que la granza no vino degradada en sí misma, ya que su viscosidad intrínseca vale unos 0,6 dL/g, exactamente como el primero lote de PET-R2.

El segundo es que durante la inyección (siempre con los mismos parámetros) hubo un fenómeno de degradación tan importante que [η] disminuyó hasta unos 0,37 dL/g, dividiendo el peso molecular viscosimétrico por dos.

Una inspección visual de la granza de PET-R2B permitió darse cuenta de que este lote, recristalizado por el suministrador, llevaba mucha suciedad como lo atesta la Figura 33 donde se enseña la granza recristalizada acompañada por varios cuerpos extraños.

No se observó cosa parecida para la granza que llega amorfa. En la Figura 34 se presenta el aspecto de un cubo, inicialmente limpio, después de haber sido llenado de PET-R2B frente al aspecto que tiene después haber contenido PET-R2.

En el caso del PET-R2B, queda mucha suciedad en el fondo del cubo, mientras que para el PET-R2 solamente queda polvo de granza y ningún cuerpo extraño.

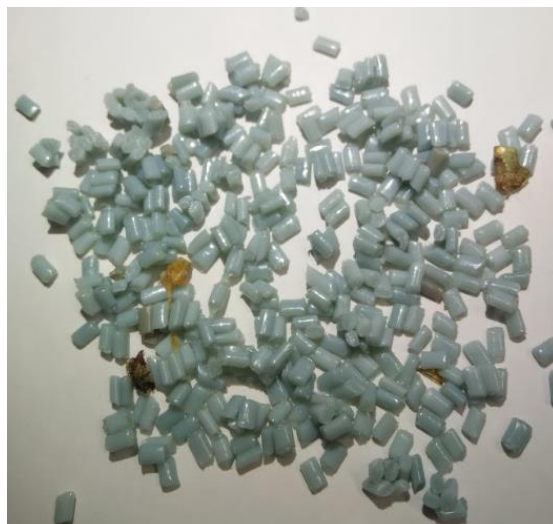


Figura 33. Cuerpos extraños encontrados en la granza

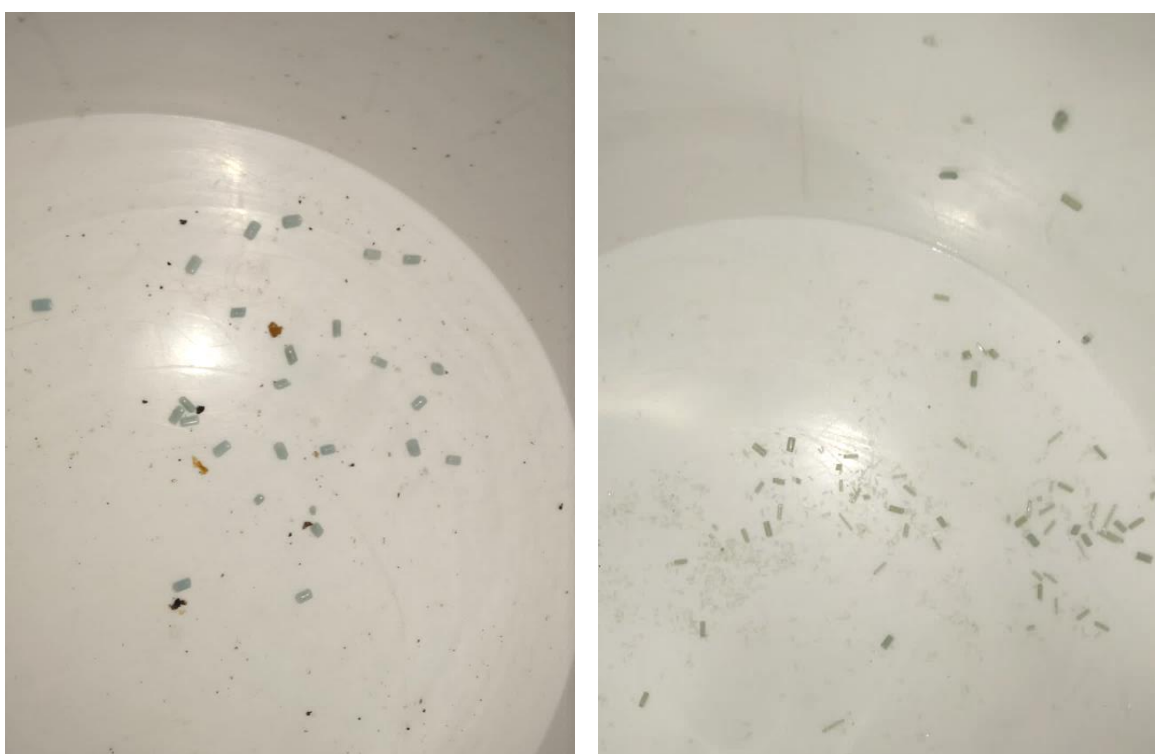


Figura 34. Izquierda: Aspecto de un cubo previamente llenado de granza de PET-R2B después de vaciarlo
Derecha: Aspecto de un cubo previamente llenado de granza de PET-R2 después de vaciarlo

Finalmente, todo da a concluir que el PET-R2B fue cristalizado y/o almacenado en un entorno que favoreció la incorporación de objetos extraños en cantidad no despreciable en el lote. Como el PET reciclado es un material sensible, la presencia de dichas impurezas facilitó la degradación del material por corte de cadenas perjudicando las propiedades mecánicas.

5. Análisis del impacto medioambiental

En esta última parte se comparan los impactos que tienen durante su tiempo de vida las sillas de PP y las sillas de R-PET. Por eso se hizo una estimación de las huellas energética y de carbono mediante la herramienta de **Eco-Audit del programa CES EduPack 2010**.

La huella energética corresponde a la consumación de energía global relacionada con el producto y se exprime en megajulio (MJ). La huella de carbono corresponde a la cantidad de carbono emitida por el producto durante su ciclo de vida y se exprime en kilogramos de CO₂.

El caso planteado es el siguiente:

- La **silla lleva 2,6 kg de polipropileno**, lo que equivale a un volumen de 2,9 dm³ de plástico considerando que el PP tiene una densidad media de 900 kg.m⁻³ *.
- Se estima que una **silla de R-PET llevaría 3,9 kg de plástico** para un volumen de 2,9 dm³ considerando que el PET tiene una densidad media de 1350 kg.m⁻³ *.
- En ambos casos, las sillas se fabrican mediante un **proceso de inyección en molde**.
- El transporte de las sillas se hace con un **camión 32 toneladas durante un recorrido de 50 km**.
- **Durante su uso, el producto no tiene impacto** ya que solamente sirve para sentarse.
- Se consideran **4 fines de vida diferentes: vertido, revalorización energética por combustión, reciclaje y reutilización** del producto.
- Todas las etapas ocurren **en España**, incluso el transporte y la producción de electricidad.

* Valores dados por el programa CES Edupack 2010

En las figuras 35 y 36 se evalúan la huella energética y la huella de carbono para cada etapa de la vida de ambas sillas.

Considerando las etapas anteriores a la utilización (material, fabricación y transporte), la utilización del R-PET permite ahorrar energía. Para estas tres etapas, la huella del PP es de casi 300 MJ, frente a 200 MJ en el caso de R-PET. A nivel de huella de carbono, no hay diferencia apreciable, las dos sillas generando unos 10 kg de CO₂.

Considerando los fines de vida propuestos, los dos materiales tienen aproximadamente el mismo impacto (a nivel energético y de carbono) en los casos de vertido y combustión. Si la silla se recicla o se reutiliza después su fin de vida, entonces el PP permite ahorrar más energía y generar menos carbono.

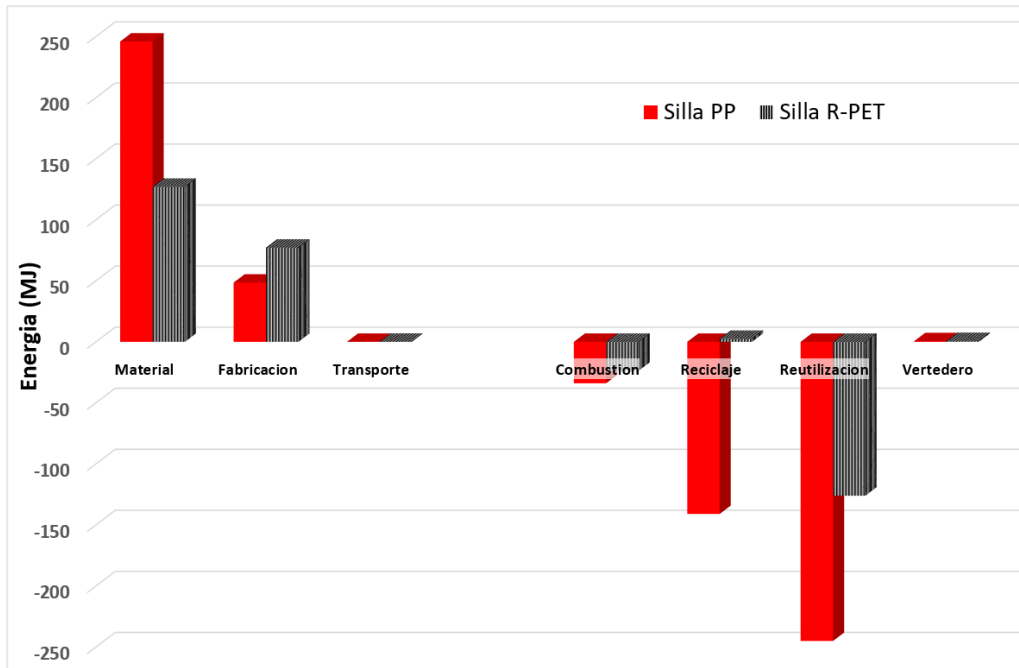


Figura 35. Huella energética generada por una silla: detallado por etapas

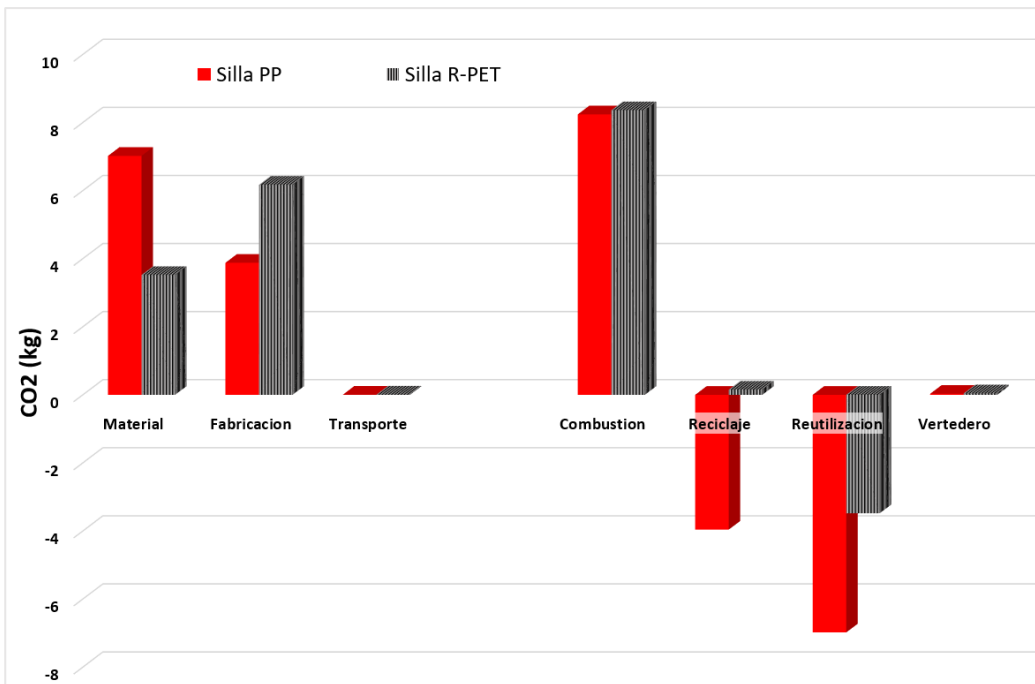


Figura 36. Huella de carbono generada por una silla: detallado por etapa

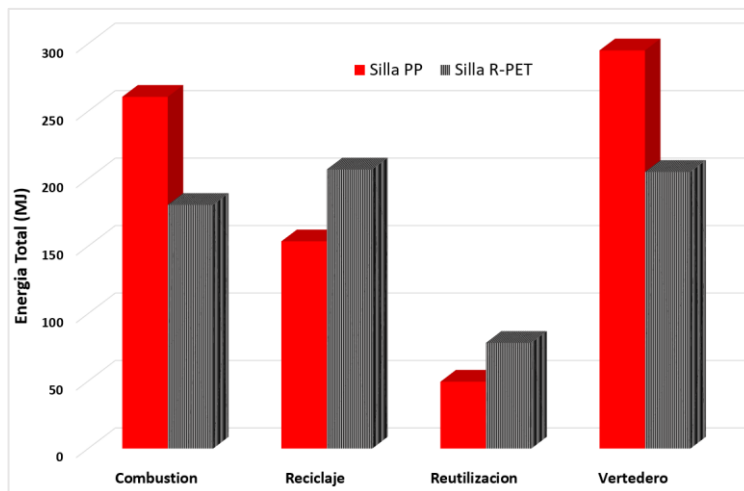


Figura 37. Huella energética generada en función del fin de vida

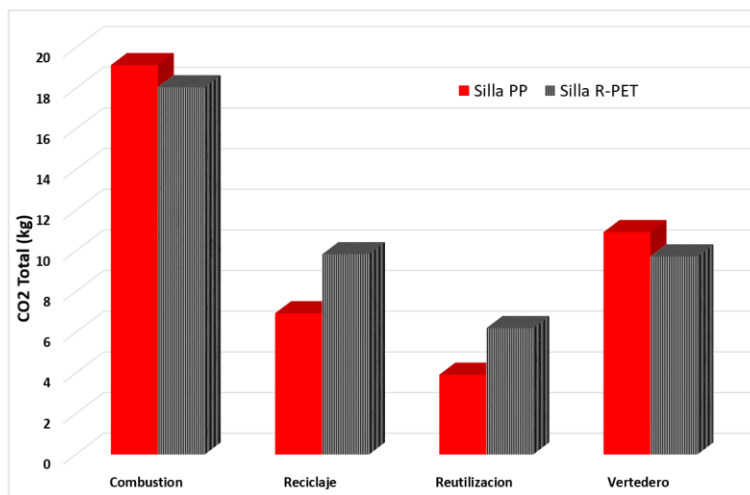


Figura 38. Huella de carbono generada en función del fin de vida

Los gráficos de las figuras 27 y 38 estiman el impacto total que tienen las sillas en función del fin de vida propuesto. Los resultados indican que en el caso de vertido o combustión, la utilización del R-PET permite reducir el impacto medioambiental del producto, contrariamente a los casos de reciclaje y de reutilización.

Cabe tomar ciertas distancias con respecto a estos resultados, ya que este análisis de ciclo de vida (ACV) se hizo con el programa CES EduPack 2010. Es la versión educativa (i.e. no completa) de un software no dedicado de manera específica a la realización de ACV, y no se puede descartar la probabilidad de que los datos sean obsoletos en 2017.

Entonces los resultados obtenidos aquí se pueden considerar como estimaciones, pero en ningún caso como hechos establecidos formalmente.

Conclusiones

Del estudio llevado a cabo se pueden establecer los hechos siguientes:

- De los dos grados de PET reciclado inicialmente a disposición, se seleccionó el PET-R2 por su mejor procesabilidad, su menor sensibilidad a la degradación, sus propiedades termo mecánicas ligeramente superiores y su precio más barato en comparación con el PET-R1.
- El PET-R2 sin aditivos, incluso después de un tratamiento de recocido, tiene propiedades mecánicas equivalentes si no superiores a las del PP actualmente utilizado para la fabricación de la silla estudiada. Por eso se estima viable la sustitución del PP por este material.
- En las placas PET-R2 + Masterbatch (inyectadas en IQAP) las propiedades mecánicas no varían debido a la incorporación del masterbatch, aunque tenga un cierto efecto nucleante de la cristalinidad. Tampoco se observaron cambios de comportamiento al variar el espesor.
- El estudio de las probetas PET-R2B + Masterbatch permitió darse cuenta de la sensibilidad del PET reciclado a la presencia de impurezas, manifestándose por una reducción del peso molecular y un aumento de cristalinidad tal que la resistencia del material disminuye fuertemente. En consecuencia, es importante que el R-PET sea lo más limpio posible.

Por último, se acaba esta memoria mencionando las acciones futuras que quedan por realizar.

Hasta ahora el PET reciclado fue inyectado bajo forma de placa o de probeta halterio. Cabe inyectarlo en el molde de la silla para averiguar si se logran las mismas propiedades que las determinadas durante este estudio.

En cuanto al masterbatch, se estudió aquí solamente uno que confiere un color rojo a la pieza. No obstante se desean desarrollar dos otros colores, el blanco y el negro, involucrando diferentes proporciones de cargas inorgánicas. Por lo tanto, habrá que evaluar la influencia que tienen sobre el material para poder a continuación ajustar las formulaciones, teniendo como objetivo final que las sillas tengan las mismas propiedades independientemente del color.

Presupuesto

En esta parte se evalúa el importe de la factura que se tendría que pagar en el caso de que una empresa solicite el Centre Català del Plàstic para llevar este estudio.

Las tarifas se dividen por bloques, detallados a continuación:

1. Ensayos realizados en el CCP

Tarifas aprobadas por M^a Lluïsa Maspoch y Rulduà – Directora del CCP – en enero 2016.

• Taller de inyección

Utilización de máquina de inyección. Incluye tiempo de montaje de molde, purga de material, uso de secador por aire caliente y atemperador de molde (se estiman como máximo 3 horas): 540€.

Hora adicional de uso: 150€/h.

Utilización de deshumidificador: 40€/h.

	Tarifas del CCP (€)	Horas	Coste Total (€)
Inyección	540	3	540
Horas adicionales	150	6	900
Deshumidificador	40	36	1440
Total	-	-	2880

• Ensayos térmicos

- HDT-Vicat

Serie inicial (5 probetas): 150€; Serie adicional: 90€/serie.

	Tarifas del CCP (€)	Series	Coste Total (€)
Serie inicial	120	1	120
Series adicionales	90	7	630
Total	-	8	750

- DSC

Muestra inicial: 240€; Muestra adicional: 150€/muestra. Cada serie de barrido incluye encapsulación, 1º calentamiento, enfriamiento, 2º calentamiento.

	Tarifas del CCP (€)	Muestras	Coste Total (€)
Muestra inicial	240	1	240
Muestras adicionales	150	10	1500
Total	-	11	1740

- **Ensayos mecánicos**

- Tracción

Serie inicial: 200€; Serie adicional: 120€/serie.

	Tarifas del CCP (€)	Muestras	Coste Total (€)
Serie inicial	200	1	200
Series adicionales	120	14	1680
Total	-	15	1880

- Flexión

Serie inicial: 200€; Serie adicional: 120€/serie.

	Tarifas del CCP (€)	Muestras	Coste Total (€)
Serie inicial	200	1	200
Series adicionales	120	3	360
Total	-	4	560

- Impacto Charpy

Serie inicial: 200€; Serie adicional: 120€/serie.

	Tarifas del CCP (€)	Muestras	Coste Total (€)
Serie inicial	200	1	200
Series adicionales	120	3	360
Total	-	4	560

- **Contenido de carga inorgánica por calcinación**

Serie inicial: 150€; Serie adicional: 90€/serie.

	Tarifas del CCP (€)	Muestras	Coste Total (€)
Serie inicial	150	1	150
Series adicionales	90	6	540
Total	-	7	690

- **Acondicionamiento de probetas**

Mecanizado y entallado de probetas: 60€/h.

Se estima que se necesitaron en total **2 horas** para acondicionar las probetas, para un precio total de **120€**.

- **Honorarios del ingeniero cualificado**

20€/h durante 400 horas estimadas, para un precio total de **8000€**.

2. Ensayos realizados en la ETSEIB (UPC)

• **Viscosidad intrínseca**

Corresponde a la adquisición de los solventes. Suministrador: *PanReac AppliChem*.

	Litros	Precio (€)
1,1,2,2-tetracloroetano	1	195,80
Fenol	1	56,38
Total	-	252,18

3. Ensayos realizados en INTEXTER (UPC)

• **SEC**

Muestra: 75€/muestra.

	Tarifas de INTEXTER (€)	Muestras	Coste Total (€)
SEC	75	4	300

Finalmente, el importe total del proyecto asciende a: **17 732,18 €**, sin IVA.

Bibliografia

- [1] PlasticsEurope, “Plastics - the Facts 2016,” 2016. [Online]. Available: https://issuu.com/plasticseuropeebook/docs/plastics_the_facts_2016_final_veri.
- [2] J. Hopewell, R. Dvorak, and E. Kosior, “Plastics recycling: Challenges and opportunities,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 2115–2126, 2009.
- [3] D. K. a Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, and M. Barlaz, “Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments.,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 364, no. 1526, pp. 1985–1998, 2009.
- [4] LE PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L’UNION EUROPÉENNE, “Directive relative aux déchets plastiques.” 2008.
- [5] S. Venkatachalam, S. Nayak, and J. Labde, “Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate),” *Polyester*, pp. 75–98, 2012.
- [6] F. Awaja and D. Pavel, “Recycling of PET,” *Eur. Polym. J.*, vol. 41, no. 7, pp. 1453–1477, 2005.
- [7] R. Siddique, J. Khatib, and I. Kaur, “Use of recycled plastic in concrete: A review,” *Waste Manag.*, vol. 28, no. 10, pp. 1835–1852, 2008.
- [8] Valorplast, “Recyclage des emballages plastiques : quels débouchés ?” [Online]. Available: <http://www.valorplast.com/espace-collectivites/votre-filiere/les-debouches/>.
- [9] H. E. Ferrando i Lebraud, “Estudi de la Viabilitat de la Utilizació de Materials Termoplàstics Reciclatats per a Aplicacions en el Sector de l’Electrònica de Consum,” Universitat Politècnica de Catalunya, 2007.
- [10] J. P. Jog, “Crystallization of Polyethyleneterephthalate,” *J. Macromol. Sci.*, vol. C35(3), pp. 531–553, 1995.
- [11] M. Iijima and G. Strobl, “Isothermal crystallization and melting of isotactic polypropylene analyzed by time- and temperature-dependent small-angle X-ray scattering experiments,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 14, pp. 5204–5214, 2000.
- [12] ISO-1628, “Plastics - Determination of the viscosity of polymers in dilute solution using capillary viscometers.” International Organisation for Standardisation, 2009.
- [13] *Encyclopedia of Chemical Technology (4th Edition) - Volume 19*. Kirk-Othmer, 1998.
- [14] ISO-527, “Plastics - Determination of tensile properties.” International Organisation for Standardisation, 1995.
- [15] ISO-178, “Plastics - Determination of flexural properties.” International Organisation for Standardisation, 2010.
- [16] ISO-179-1, “Plastics - Determination of Charpy impact properties.” International Organisation

for Standardisation, 2010.

- [17] ISO-306, "Plastics - Thermoplastic materials - Determination of Vicat softening temperature (VST)." International Organisation for Standardisation, 2004.
- [18] ISO-3451, "Plastics - Determination of ash." International Organisation for Standardisation, 1997.
- [19] Y. C. Kim, W. Ahn, and C. Y. Kim, "A Study on Multiple Melting of Isotactic Polypropylene," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 37, no. 6, pp. 1003–1011, 1997.
- [20] M. a. Kennedy, a. J. Peacock, and L. Mandelkern, "Tensile properties of crystalline polymers: Linear polyethylene," *Macromolecules*, vol. 27, no. 19, pp. 5297–5310, 1994.
- [21] J. D. Badía, F. Vilaplana, S. Karlsson, and A. Ribes-Greus, "Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate)," *Polym. Test.*, vol. 28, no. 2, pp. 169–175, 2009.
- [22] J. J. Sánchez Mora, "Comportamiento Térmico y Mecánico del Poli(Etilén Tereftalato) (PET) Modificado con Resinas Poliméricas Basadas en Bisfenol-A," Universitat Politècnica de Catalunya, 2003.
- [23] C. S. de la R. et de la P. du P. et du G. Naturel, *Circuits eau de mer - Traitements et Matériaux*. Editions Technip, 1993.
- [24] S. D. Mancini and M. Zanin, "Consecutive steps of PET recycling by injection: Evaluation of the procedure and of the mechanical properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 76, no. 2, pp. 266–275, 2000.
- [25] N. Torres, J. J. Robin, and B. Boutevin, "Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 10, pp. 2075–2080, 2000.
- [26] F. López Carrasquero, "Fundamentos de Polímeros - VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química," Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, 2004.
- [27] M. Carrega, *Aide-mémoire - Matières plastiques - 2ème édition*. Dunod, 2009.
- [28] Z. Pingping and M. Dezhu, "Study on the double cold crystallization peaks of poly(ethylene terephthalate). 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO₃)," *Eur. Polym. J.*, vol. 36, no. 11, pp. 2471–2475, 2000.
- [29] H. Agrawal, S. Agarwal, Y. K. Saraswat, K. Awasthi, and V. K. Saraswat, "Synthesis and Crystallization Studies of Thermo-plastic Polyester/Titania Nanocomposites," *J. Nucl. Physics, Mater. Sci. Radiat. Appl.*, vol. 1, no. 2, pp. 207–211, 2014.
- [30] L. V. Todorov, C. I. Martins, and J. C. Viana, "Characterization of PET Nanocomposites with Different Nanofillers," *Solid State Phenom.*, vol. 151, pp. 113–117, 2009.
- [31] W. Przygocki and A. Wlochowicz, "Effect of nucleating agents upon the kinetics of poly

- (ethylene terephthalate) crystallization," *J. Appl. Polym. ...*, vol. 19, pp. 2683–2697, 1975.
- [32] A. Vivet, "Renforcement des matrices polymères et des matériaux composites par des nanoparticules," Université de Caen, 2012.
- [33] W. Gao, X. Ma, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhu, "Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability," *Powder Technol.*, vol. 244, pp. 45–51, 2013.
- [34] P. Krawczak, "Essais mécaniques des plastiques - Caractéristiques instantanées," *Tech. l'ingénieur*, vol. 33, 1999.
- [35] A. El-Hadi, R. Schnabel, E. Straube, G. Müller, and S. Henning, "Correlation between degree of crystallinity, morphology, glass temperature, mechanical properties and biodegradation of poly (3-hydroxyalkanoate) PHAs and their blends," *Polym. Test.*, vol. 21, no. 6, pp. 665–674, 2002.
- [36] M. Kriss, *Handbook of Digital Imaging*. John Wiley & Sons, 2015.
- [37] T. Q. Nguyen and H. H. Kausch, "Molecular Weight Distribution and Mechanical Properties," in *Mechanical Properties and Testing of Polymers*, G. M. Swallowe, Ed. 1999, pp. 143–150.
- [38] R. Nunes, J. Martin, and J. Johnson, "Influence of molecular weight and molecular weight distribution on mechanical properties of polymers," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 205–228, 1982.