



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**LA RADIACIÓN GAMMA COMO METODOLOGÍA ALTERNATIVA PARA LA
MODIFICACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PET DE DESECHO Y SU REUSO COMO
MATERIAL RECICLADO EN CONCRETO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIAS AMBIENTALES**

PRESENTA:

M. en C. A. LILIANA IVETTE ÁVILA CÓRDOBA

DIRIGIDA POR:

**DR. CARLOS EDUARDO BARRERA DÍAZ
DR. GONZALO MARTÍNEZ BARRERA
DR. FERNANDO UREÑA NÚÑEZ**

TOLUCA, MÉXICO; MARZO DE 2015





UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

3° (EV. DE GRADO)
OFICIO NO 020/2015

Toluca, México, 20 de enero de 2015

DOCTORADO EN CIENCIAS AMBIENTALES
LILIANA IVETTE AVILA CORDOBA
FACULTAD DE QUIMICA
P R E S E N T E

La que suscribe Directora de la Facultad de Química, dependiente de la Universidad Autónoma del Estado de México, comunica a Usted que el Jurado de su Evaluación de Grado estará formado por:

Dr. Fernando Ureña Núñez
PRESIDENTE

Dra. Gabriela Roa Morales
SECRETARIO

Dr. Carlos Eduardo Barrera Díaz
PRIMER VOCAL

Dr. Gonzalo Martínez Barrera
SEGUNDO VOCAL

Dr. Miguel Ángel Baltazar Zamora
TERCER VOCAL

Dra. Patricia Balderas Hernández
SUPLENTE

Dr. Luis Alejandro Escamilla Hernández
SUPLENTE

FIRMA

ATENTAMENTE
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO
"2015, Año del Bicentenario Luctuoso de José María Morelos y Pavón"

Guadalupe Ofelia Santamaría González
M. en A.P. GUADALUPE OFELIA SANTAMARIA GONZALEZ
DIRECTORA



c.c.p. Archivo

www.uaemex.mx

Facultad de Química • Paseo Colón Esq. Paseo Tollocan • Toluca Estado de México
Tel. y Fax: 217-5109 y 217-3890 • fquim@uaemex.mx

El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM así como en el Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales de la Facultad de Química y en el Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de México, bajo la dirección del Dr. Carlos Barrera Díaz, del Dr. Gonzalo Martínez Barrera y del Dr. Fernando Ureña Núñez.

Este trabajo de investigación fue registrado con el título: **“La radiación gamma como metodología alternativa para la modificación fisicoquímica de PET de desecho y su reuso como material reciclado en concreto”** con número de registro DCAAM-0112 ante la Secretaría de Investigación y Estudios Avanzados (SIEA).

El proyecto se inscribe en la línea de Generación y Aplicación del Conocimiento (LGAC): Prevención, Control y Efectos de la Contaminación Ambiental, del área de Calidad Ambiental del Programa de Posgrado en Ciencias Ambientales en la Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alfredo Barrera Baca así como al Dr. Amado López Arriaga, Dr. Felipe González Solano, M. en P. E. E. S. Javier Serrano García, M. en I. Gloria Ortega Santillán y al M. en I. Raymundo Medina Negrete por todas las facilidades otorgadas durante los estudios doctorales.

A los Doctores: Carlos Barrera Díaz, Gonzalo Martínez Barrera y Fernando Ureña Núñez por conducir tan acertadamente la realización de este trabajo.

Al personal del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por el apoyo durante el proceso de irradiación y los análisis mediante MEB-EDS.

Al M. en I. José Saturnino Pérez Fajardo, al Ing. Moisés Martínez Suárez y muy sinceramente al T.L. Arcadio Estrada Nava del Laboratorio de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UAEM, por el invaluable soporte técnico proporcionado.

A la M. en C. Alejandra Núñez Pineda del Laboratorio de Infrarrojo del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por su apoyo en la caracterización mediante IR.

Al Dr. Enrique Viguera Santiago del Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales de la Facultad de Química de la UAEM por el apoyo en la realización de las espectroscopías por UV.

A los Doctores: Sergio Alejandro Díaz Camacho, Luis Alejandro Escamilla Hernández, Miguel Ángel Baltazar Zamora y a la M. en C. E. María Teresa Aguilar Sepúlveda por su tiempo y asesoría disciplinaria.

Este trabajo está especialmente dedicado:

A Dios, por acompañarme en todo momento
e iluminar mi camino.

A mis papás: Lolis y
Augusto, porque gracias
a ellos pude forjarme
como mujer y
profesionista.

A mi abuelita Aurora y mi tío Paco,
quienes siempre están presentes en
mi mente y mi corazón.

A mi tío Rafa por su incondicional apoyo y cariño.

A Alejandro, por su afecto y comprensión.

A mis alumnos, quienes son motivo de constante
superación académica.

CONTENIDO

	PÁG.
RELACIÓN DE TABLAS.....	10
RELACIÓN DE FIGURAS.....	11
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
 CAPÍTULO I	
1. MARCO TEÓRICO.....	16
1.1 Generalidades.....	17
1.1.1 Polímeros.....	17
1.1.2 Plásticos.....	18
1.1.2.1 Reacciones de polimerización.....	19
1.1.3 Politereftalato de etileno (PET).....	20
1.1.3.1 Descripción, síntesis y propiedades.....	21
1.1.3.1.1 Síntesis y proceso de producción.....	21
1.1.3.1.2 Propiedades del PET.....	26
1.1.3.2 Usos del PET.....	27
1.1.4 El contexto socioeconómico nacional en la problemática de la generación de envases de PET.....	30
1.1.5 Reciclaje del PET, ventajas ambientales y aplicaciones.....	31
1.1.5.1 Reciclaje físico.....	34
1.1.5.2 Reciclaje químico.....	35
1.1.5.3 Reciclaje térmico.....	37
1.1.5.4 Reciclaje mediante radiación gamma.....	37
1.1.5.4.1 Efectos de la radiación gamma en PET y reciclaje.....	38
1.1.6 Aplicaciones del RPET.....	41
1.1.7 Concreto.....	43
1.1.7.1 Concreto reforzado.....	45
1.1.7.1.1 Concreto reforzado con fibras o partículas poliméricas.....	46
1.1.8 Empleo de la radiación gamma en concreto hidráulico.....	48
1.2 Justificación.....	49
1.3 Hipótesis.....	51
1.4 Objetivos.....	51
 CAPÍTULO II	
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	52
2.1. Descripción de la metodología.....	53
2.1.1 Material y reactivos.....	53
2.1.2 Equipo.....	53

2.2 Método.....	54
2.2.1 Diagrama de flujo.....	54
2.3 Procedimiento experimental.....	55
2.3.1 Acopio, molienda y tamizado de envases de PET post-consumo.....	55
2.3.2 Irradiación gamma de partículas de PET recicladas.....	55
2.3.3 Caracterización de las partículas de PET recicladas pre y post-irradiadas.....	55
2.3.4 Fabricación de los especímenes de concreto.....	55
2.3.4.1 Elaboración de probetas testigo.....	56
2.3.4.2 Elaboración de probetas con RPET.....	57
2.3.5 Irradiación de especímenes de concreto.....	57
2.3.6 Pruebas mecánicas de los concretos.....	58
2.3.6.1 Resistencia a la compresión.....	58
2.3.6.2 Módulo de elasticidad.....	58
2.3.7 Caracterización morfológica estructural de las probetas de concreto.	58
 CAPÍTULO III	
3. RESULTADOS.....	59
3.1 Artículo 1 (publicado)	61
Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites	
3.2 Artículo 2 (enviado)	
Modified PET Waste by Gamma Radiation and its use on the Improvement of Concrete).....	68
3.3 Capítulo de libro (publicado)	
Electron Microscopy for the Evaluation of Concrete Surfaces Modified by Gamma Radiation.....	83
3.4 Capítulo de libro (publicado)	
Recent Developments in Polymer Recycling.....	106
3.5 Resultados no publicados.....	130
3.5.1 Pruebas de resistencia mecánica a 150 y 200 kGy.....	130
3.5.1.1 Dosis: 150 kGy: (a) Probetas testigo, (b) Probetas irradiadas..	130
3.5.1.1.1 PET 0.5 mm 1.0 %.....	130
3.5.1.1.2 PET 0.5 mm 2.5 %.....	131
3.5.1.1.3 PET 0.5 mm 5.0 %.....	132
3.5.1.1.4 PET 1.5 mm 1.0 %.....	133
3.5.1.1.5 PET 1.5 mm 2.5 %.....	134
3.5.1.1.6 PET 1.5 mm 5.0 %.....	135
3.5.1.1.7 PET 3.0 mm 2.5 %.....	136
3.5.1.1.8 PET 3.0 mm 5.0%.....	137
3.5.1.2 Dosis: 200 kGy: (a) Probetas testigo, (b) Probetas irradiadas...	138
3.5.1.2.1 PET 0.5 mm 1.0 %.....	138
3.5.1.2.2 PET 0.5 mm 2.5 %.....	139
3.5.1.2.3 PET 0.5 mm 5.0 %.....	140
3.5.1.2.4 PET 1.5 mm 1.0 %.....	141
3.5.1.2.5 PET 1.5 mm 2.5 %.....	142
3.5.1.2.6 PET 1.5 mm 5.0 %.....	143
3.5.1.2.7 PET 3.0 mm 1.0 %.....	144

3.5.1.2.8 PET 3.0 mm 2.5 %.....	145
3.5.1.2.9 PET 3.0 mm 5.0 %.....	146
CAPÍTULO IV	
4. DISCUSIÓN GENERAL.....	147
CAPÍTULO V	
5. CONCLUSIONES.....	152
ANEXOS.....	155
Anexo 1. Propiedades generales del PET.....	156
Anexo 2. Fundamentos de las técnicas analíticas instrumentales empleadas en la caracterización del PET post-consumo.....	157
Anexo 3. Constancia de asistencia al IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales.....	159
Anexo 4. Constancia de asistencia a taller disciplinario.....	161
Anexo 5. Reconocimiento por aprovechamiento.....	162
Anexo 6. Espectros IR del RPET irradiado a dosis de 0, 100, 150 y 200 kGy.....	163
REFERENCIAS.....	170

RELACIÓN DE TABLAS

CAPÍTULO I

	PÁG.
Tabla 1. Comparación cualitativa de propiedades entre PET amorfo y cristalino.....	27
Tabla 2. Clasificación general de los cementos en México.....	43

CAPÍTULO II

Tabla 3. Granulometría para la arena sílica (módulo de finura = 1.59).....	56
Tabla 4. Granulometría para la grava.....	56
Tabla 5. Composición de la mezcla de concreto para las probetas testigo.....	56
Tabla 6. Composición de la mezcla de concreto con PET reciclado.....	57

RELACIÓN DE FIGURAS

CAPÍTULO I

	PÁG.
Figura 1. Reacción general de polimerización por adición.....	19
Figura 2 Reacción general de polimerización por condensación.....	20
Figura 3. Unidad estructural del PET y simbología de identificación.....	21
Figura 4. Reacciones para la obtención del PET.....	21
Figura 5. Obtención del tereftalato de 2-hidroxietileno.....	22
Figura 6. Obtención del PET a nivel industrial.....	22
Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 1: Reacción de sustitución nucleofílica acílica.....	23
Figura 7.a. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 2: Adición nucleofílica.....	23
Figura 7.b. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 3: Formación de un nuevo enlace éster.....	24
Figura 7.c. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 4: Obtención del producto intermediario: tereftalato de 2-hidroxietileno.....	24
Figura 7.d. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 5: Adición nucleofílica del tereftalato de 2-hidroxietileno.....	25
Figura 7.e. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET	
Paso 6: Agrandamiento de la molécula.....	25
Figura 8. Proceso para el reciclaje físico del PET.....	34

CAPÍTULO II

Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología.....	54
--	----

ANEXOS

Figura 10. Espectro IR del PET testigo.....	163
Figura 11. Espectro IR del PET irradiado (3.0 mm-150 kGy).....	164
Figura 12. Espectro IR del PET irradiado (3.0 mm-200 kGy).....	165
Figura 13. Espectro IR del PET irradiado (1.5 mm-150 kGy).....	166
Figura 14. Espectro IR del PET irradiado (1.5 mm-200 kGy).....	167
Figura 15. Espectro IR del PET irradiado (0.5 mm-150 kGy).....	168
Figura 16. Espectro IR del PET irradiado (0.5 mm-200 kGy).....	169

RESUMEN

El impacto ambiental negativo que en la actualidad está ocasionando la elevada generación e inadecuada disposición de los envases de PET condujo a plantear en este trabajo de tesis el reciclaje del plástico por radiación gamma como una metodología alternativa y limpia encaminada a su reducción y reuso.

El PET reciclado se incorporó a concreto hidráulico como sustituto de arena para evaluar la modificación en las propiedades mecánicas del material (resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y deformación unitaria). Las variables a considerar fueron el tamaño de partícula (0.5, 1.0 y 3.0 mm), concentración de PET en volumen (1.0, 2.5 y 5.0 %) y dosis de radiación gamma empleada (100, 150 y 200 kGy).

Los resultados obtenidos muestran que para las muestras irradiadas a una dosis de 100 kGy, la resistencia a la compresión fue mayor (entre 15% y 35%) en comparación con las no irradiadas. Para probetas no irradiadas la resistencia a la compresión decrece cuando se incrementa el tamaño de PET sin importar el porcentaje utilizado. En el caso de las muestras irradiadas a 150 y 200 kGy, se observa un aumento de aproximadamente el 50% en la resistencia mecánica comparada con las irradiadas a 100 kGy, sin embargo, no se presenta diferencia en la resistencia de las muestras irradiadas a 150 y 200 kGy entre sí a ningún tamaño ni concentración de RPET.

Referente al módulo de elasticidad para ambos tipos de especímenes, los valores son similares existiendo una relación inversa entre esta propiedad mecánica y el tamaño de PET: a menor tamaño mayor módulo de elasticidad. Finalmente en cuanto a la deformación unitaria, los valores obtenidos para especímenes irradiados fueron entre un 20% y 70% menores comparados con los no irradiados.

ABSTRACT

The negative environmental impact that is currently causing the high generation and improper disposal of PET containers has lead this thesis to propose the recycling of plastic using gamma radiation as an alternative and clean methodology destined to reduce and reuse this materials.

The recycled PET was incorporated in hydraulic concrete as a substitute for sand for evaluating the change in the material properties (compressive strength, elasticity modulus and strain). The consider variables were the particle size (0.5, 1.0 and 3.0 mm), PET volume concentration (1.0, 2.5 and 5.0%) and gamma radiation dose (100, 150 and 200 kGy).

The results show that for the irradiated samples at a dose of 100 kGy, the compressive strength was higher (between 15% and 35%) compared with non-irradiated. For samples not irradiated the compressive strength decreases as the size of PET is increased regardless of the ratios used. For samples irradiated at 150 and 200 kGy, an increase of approximately 50% in the mechanical strength compared with the irradiated at 100 kGy is observed, however, no difference occurs in the resistance of the samples irradiated at 150 and 200 kGy this valid for any size or concentration of RPET.

Concerning the elastic modulus for both types of specimens, the values are similar, with an inverse relationship between the mechanical properties and the size of RPET: the smaller the particle size, the higher modulus of elasticity.

Finally with regard to strain, the values obtained for irradiated specimens were 20% and 70% lower compared with the non-irradiated.

INTRODUCCIÓN

El siglo XXI ha conllevado un uso casi ilimitado de los plásticos; los productos elaborados con estos materiales se encuentran presentes en la vida cotidiana constituyendo o formando parte de variados objetos como muebles, juguetes, piezas de automóvil y recipientes para alimentos, solo por mencionar algunas aplicaciones. Su empleo contribuye al desarrollo de la tecnología para el beneficio de la humanidad, por ser materiales con mayor resistencia y mejores propiedades.

Sin embargo, desde hace aproximadamente 50 años con el progreso de la industria del plástico también se presenta el uso indiscriminado de envases “desechables” para transportar y contener toda clase de artículos, los que después de una muy corta vida útil, se convierten en basura, contribuyendo a deteriorar el entorno ya que al degradarse, entran en las cadenas alimenticias de animales, plantas y del mismo ser humano. Evidentemente lo anterior ha generado a una crisis ambiental que en la actualidad alcanza dimensiones mundiales.

Actualmente, México es el mayor comprador de envases de politereftalato de etileno (PET) gracias al excesivo consumo de agua purificada que se presenta por la falta de acceso al agua potable; en este sentido, la ingesta por persona asciende a más de 234 litros al año. Se estima que durante 2013, el desecho masivo de envases fabricados con PET alcanzó en el país más de 7800 millones de botellas de agua embotellada en presentaciones no retornables, lo cual implica la acumulación de miles de toneladas de este tipo de residuo plástico, situación que agudiza los problemas de generación de desechos y manejo municipal de basura sólida debido a que no es biodegradable.

El PET ofrece ventajas extraordinarias que facilitan su reciclaje por ser un plástico de alto costo de producción entre los de consumo masivo, debido principalmente a que este material se ha encarecido por el aumento en los precios del petróleo. Además, la calidad del PET reciclado puede ser superior al del material virgen, dependiendo del uso al cual sea destinado.

El reciclaje del PET tiene tres consecuencias ecológicas principales: en primer término, la disminución del volumen de residuos, y por lo tanto de la contaminación que genera. En segundo lugar, la preservación de los recursos naturales (pues el plástico reciclado se reutiliza) y finalmente la reducción de costos asociados a la producción de nuevos bienes; el reuso de productos de PET reciclado, disminuye el consumo de energía así como el empleo de combustibles fósiles, con la consecuente disminución en la generación de CO₂ y por lo tanto de la lluvia ácida, reduciendo concomitantemente el efecto invernadero.

Tradicionalmente el reciclaje de PET en México se efectúa por métodos mecánicos o químicos, por lo que son necesarios estudios que conduzcan al desarrollo de metodologías limpias y alternativas, como el uso de la radiación gamma. Actualmente, ésta es una tecnología en proceso de aceptación desde el punto de vista ecológico y económico debido a la capacidad de la radiación ionizante para alterar la estructura y propiedades de prácticamente cualquier material polimérico. Al respecto, existen tres principales

aplicaciones: (1) mejora de las propiedades mecánicas y del desempeño de plásticos para recubrimiento o mezclas de ellos, principalmente a través de entrecruzamiento o por modificación de la superficie de distintas fases combinadas; (2) aumento en la velocidad de descomposición de los polímeros particularmente por escisiones de las cadenas, que producen polvos o mezclas de polímeros de bajas masas moleculares, los cuales pueden ser usados como aditivos o materias primas en procesos variados y (3) la producción de materiales poliméricos avanzados, diseñados específicamente para ser compatibles con el ambiente.

Dada la factibilidad de dicha tecnología para el reciclaje de plásticos que por su elevada generación representan un importante problema de contaminación ambiental, se planteó como objetivo general del presente proyecto de investigación: evaluar los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades fisicoquímicas del PET de desecho para su reuso como material reciclado sustituto de agregado fino en concreto, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas de éste, dado su amplio uso en la industria de la construcción.

Este trabajo de investigación consta de cinco capítulos. En el primero de ellos se presenta el marco teórico, donde se abordan aspectos generales relacionados con los plásticos y procesos de polimerización para posteriormente hacer alusión específica al PET, considerando síntesis, propiedades y procesos de reciclaje además de otros aspectos ambientales. También se presentan los usos del plástico reciclado y el empleo de la radiación gamma como metodología alternativa para el reciclamiento del PET y su uso en concreto.

El capítulo II se refiere al desarrollo experimental; aquí se describe la metodología empleada para la fabricación de los especímenes de concreto testigo y con PET reciclado. Del mismo modo, se explica el procedimiento para la caracterización e irradiación y la realización de las pruebas mecánicas.

Los resultados obtenidos como productos de esta investigación, son presentados en el capítulo III, donde se incluyen los dos artículos escritos (uno de ellos publicado y otro enviado en proceso de revisión), así como dos capítulos de libro publicados. En el capítulo IV se muestra la discusión general de los resultados.

Finalmente en el capítulo V se citan las conclusiones a las cuales se llegaron en este estudio.

Cabe mencionar que se han incluido seis anexos donde se presentan respectivamente: datos técnicos del PET, fundamentos de las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización del plástico, constancias de participación en eventos científicos, cursos y reconocimientos obtenidos así como espectros IR del PET a las distintas dosis. Al término del documento se localizan las referencias consultadas.

Es así que la presente investigación se planteó ante la necesidad de combatir y resolver los problemas relacionados con el uso irracional del plástico en cuestión, que han sido causa del detrimento de la calidad del entorno en nuestro país.

CAPÍTULO I
MARCO TEÓRICO

CAPÍTULO I MARCO TEÓRICO

1.1 Generalidades

1.1.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión covalente de unidades estructurales llamadas monómeros. Estos materiales se caracterizan por tener elevada masa molecular y se clasifican según su origen como:

- a) Naturales: proteínas, ácidos nucleicos, polisacáridos (como la celulosa y la quitina), hule o caucho natural, lignina, entre otros.
- b) Semisintéticos: se obtienen por transformación de polímeros naturales, tal es el caso de la nitrocelulosa y el caucho vulcanizado.
- c) Sintéticos: como el nylon, el politereftalato de etileno, cloruro de polivinilo o polietileno, por ejemplo (Seymour y Carraher, 2013).

De acuerdo a su composición química, los polímeros pueden ser:

- a) Polímeros orgánicos: poseen en la cadena principal átomos de carbono; dentro de éstos se encuentran las poliolefinas (polietileno y polipropileno), polímeros estirénicos (poliestireno y caucho-estireno-butadieno, por ejemplo) y polímeros vinílicos halogenados, que incluyen átomos de cloro o flúor en su composición (tal es el caso del cloruro de polivinilo). También contempla polímeros acrílicos (polimetacrilato de metilo) y polímeros orgánicos no vinílicos, los que además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su estructura base (como poliésteres, poliamidas y poliuretanos).
- b) Polímeros inorgánicos: basados en azufre (polisulfuros) y silicio (siliconas) principalmente. (Osswald, *et al.*, 2010)

Por sus aplicaciones, los materiales poliméricos se catalogan en:

- a) Elastómeros: son materiales con bajos módulos de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman considerablemente al someterlos a un esfuerzo, pero recuperan su forma inicial al ser éste eliminado. Se caracterizan por la carencia en la cadena polimérica principal de fuerzas intermoleculares poderosas, ramificaciones y grupos voluminosos o que confieran rigidez.
- b) Fibras: presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables. Presentan grupos rigidizantes, enlaces intermoleculares (normalmente por puente de hidrógeno) y sustituyentes pendientes en forma irregular.

- c) Recubrimientos: sustancias regularmente líquidas que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.
- d) Adhesivos: combinan una alta adhesión y cohesión, lo que les permite unir dos o más cuerpos por contacto superficial.
- e) Plásticos: materiales poliméricos sintéticos que en alguna etapa de su fabricación o utilización exhiben propiedades plásticas (dicho término se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros) (Seymour y Carraher, 2013; <http://ocw.usal.es/eduCommons/ensenanzastecnicas>, consulta: agosto 2014).

1.1.2 Plásticos

El término plástico proviene de la palabra griega “plastikos” que significa “capaz de ser moldeado”, la cual se usó originalmente para denotar a todo material que era fácil de modelar, así se tratara de barro, yeso, cerámica o cera. Actualmente, se aplica para describir una amplia variedad de materiales que difieren por sus propiedades físicas, químicas, estructura molecular y composición, los cuales tienen un escaso grado de movilidad y facilidad para adquirir cierta forma.

En su significado más general, los plásticos son compuestos poliméricos resultantes de la modificación de productos naturales, o bien de reacciones de síntesis en cuya formulación se incluyen uno o varios aditivos que les confieren características específicas. Carecen de un punto fijo de evaporación y poseen durante un intervalo de temperaturas, propiedades de elasticidad y flexibilidad que permiten moldearlas y adaptarlas a diferentes formas y aplicaciones (Osswald, *et al.*, 2010).

La investigación de los materiales plásticos comenzó en 1830, pero fue hasta 1907 cuando el químico norteamericano de origen belga Leo Hendrik Baekeland, sintetizó un polímero de gran interés comercial, a partir de moléculas de fenol y formaldehído al que se le llamó baquelita (primer plástico totalmente sintético de la historia) dando lugar a la “era” de estos materiales. A lo largo del siglo XX, iniciaron numerosas investigaciones científicas que produjeron enormes avances en dicha área de la química y fue de esta manera, que el uso de los plásticos se hizo extremadamente popular llegando así a sustituir a otros materiales tanto en el ámbito doméstico, como industrial y comercial (IMPI, 2000).

Los plásticos se clasifican principalmente en función de su comportamiento cuando se someten a condiciones de elevada temperatura. Lo anterior, constituye la principal subdivisión de este tipo de materiales: si funden y fluyen o por el contrario no lo hacen, se diferencian dos tipos:

- a) Termoplásticos

Aquellos materiales que tienen la capacidad de volverse a fundir después de haber solidificado en un proceso físico reversible; su estructura molecular presenta pocos (o

ningún) entrecruzamientos. Cuando los termoplásticos se solidifican, pueden adquirir dos tipos diferentes de estructuras: amorfa y semicristalina; los polímeros amorfos son aquellos cuyas moléculas solidifican en disposiciones aleatorias a diferencia de los polímeros semicristalinos, donde algunas de las moléculas se alinean con las más próximas, para formar regiones que tienen un orden tridimensional. Ejemplos: polietileno, polipropileno, politereftalato de etileno o cloruro de polivinilo.

b) Termoestables

Polímeros que solidifican como resultado de una reacción química que provoca que las moléculas se entrecrucen lo que impide sus desplazamientos relativos, es decir, se descomponen químicamente. Estos materiales no pueden volverse a fundir una vez que han solidificado, como es el caso de las resinas fenol-formaldehído y los poliuretanos entre otros (Osswald, *et al.*, 2010).

Los polímeros de estructura química más sencilla son aquellos formados por un solo tipo de monómero o grupo funcional y se denominan homopolímeros. Cuando en el polímero coexisten dos tipos distintos de unidades monoméricas se les llama copolímeros (éstos a su vez se pueden clasificar de acuerdo al grado de ordenamiento de los monómeros en la cadena polimérica como aleatorios, alternados, en bloque o injerto). Los polímeros que están formados por tres grupos de monómeros se designan como terpolímeros (Osswald y Giménez, 2008).

1.1.2.1 Reacciones de polimerización

La síntesis de los materiales plásticos se realiza a través de reacciones químicas en las cuales se emplean catalizadores, luz o calor. Éstas se pueden clasificar en:

a) Polimerización por adición o vinílica:

Involucra la unión de moléculas insaturadas a través de enlaces múltiples. Procede mediante una reacción en cadena (iónica o por radicales libres) y se caracteriza porque el esqueleto del polímero formado, está constituido únicamente por átomos de carbono y el número de éstos en la unidad repetitiva, es igual al número de ellos en el monómero precursor, es decir, las unidades monoméricas se van agregando sin pérdida de átomos, como se observa en la reacción general representada en la Figura 1:

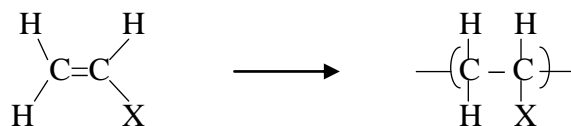


Figura 1. Reacción general de polimerización por adición

El polietileno, polipropileno, estireno y teflón, son ejemplos de plásticos que se sintetizan por adición.

b) Polimerización por condensación

En este tipo de reacción, el número de átomos en la unidad repetitiva es menor que el encontrado en los monómeros precursores debido a que durante la reacción, generalmente se forman moléculas de agua, alcohol o amoníaco como subproductos; el esqueleto del polímero contiene normalmente átomos de más de una clase de elementos, por ejemplo oxígeno, nitrógeno o azufre según se observa en la Figura 2:

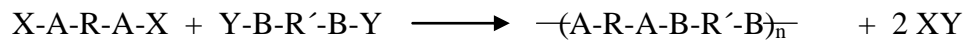


Figura 2. Reacción general de polimerización por condensación

Donde:

A-X = -NH₂, -SH, -CONH₂, -OH, -NOH

Y-B = -COOH, -COCl, -SO₂Cl, -PORCl

Dicha polimerización se realiza por pasos entre pares de grupos funcionales asociados con dos diferentes moléculas o compuestos produciéndose una secuencia de reacciones de acoplamiento que forman la cadena polimérica. Las unidades estructurales del polímero contienen por ende, grupos en los cuales el arreglo de los átomos no es el mismo que el de los monómeros iniciales. Poliésteres, poliamidas y poliuretanos, se obtienen mediante condensación.

c) Copolimerización

Es la polimerización conjunta de dos o varios monómeros diferentes, por lo que la macromolécula obtenida contiene como unidades estructurales los monómeros participantes, como en el caso del acrilonitrilo-butadieno-estireno, caucho-estireno-butadieno y etileno-acetato de vinilo (IMPI, 2000; Seymour y Carraher, 2013).

Dentro de la amplia variedad de materiales plásticos que en la actualidad se utilizan, el politereftalato de etileno (PET por sus siglas en inglés y que se describe a continuación) cobra gran importancia dadas sus numerosas aplicaciones.

1.1.3 Politereftalato de etileno (PET)

Descubierto en 1941 por John Rex Whilfield y James Tennant Dickson; aparece en el mercado hasta 1965, cuando Nathaniel Wyeth de la empresa DuPont[®], fabrica envases destinados a bebidas carbonatadas. En 1977, Pepsi-Cola[®] empieza la comercialización de sus productos en botellas de PET biorientadas, lo que condujo a un avance vertiginoso en el área de producción este tipo de contenedores, así como de nuevos fabricantes en todo el mundo, haciendo del PET el material con el más alto crecimiento de la época (IMPI, 2000).

1.1.3.1 Descripción, síntesis y propiedades

El PET se considera como un termoplástico de alta calidad (reconocido dentro de los plásticos comodities) que se identifica con el número uno o las siglas PET o PETE, rodeado por tres flechas en el fondo de los envases según el sistema de identificación de la SPI (Sociedad de Industrias de Plástico, por sus siglas en inglés). Químicamente pertenece a la familia de los poliésteres, cuya principal característica es la presencia de enlaces tipo éster (-CO-O-). El polímero se constituye por grupos etileno y tereftalato, según se muestra en la Figura 3:

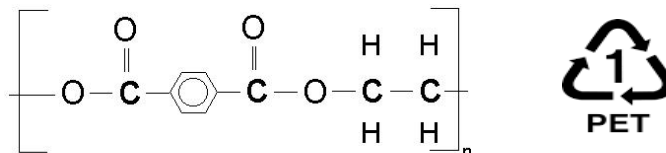


Figura 3. Unidad estructural del PET y simbología de identificación
Fuente: IMPI, 2000.

1.1.3.1.1. Síntesis y proceso de producción

El PET es un polímero de condensación; químicamente la síntesis procede mediante polimerización en fase fundida continua, es decir, las cadenas se forman a partir de dos moléculas más pequeñas, desprendiéndose otra de agua o metanol, que al final desaparece por evaporación.

A nivel laboratorio, el PET se obtiene mezclando ácido tereftálico y etilenglicol por calentamiento en presencia de un catalizador ácido. También se puede sintetizar a partir del cloruro de tereftaloilo y etilenglicol, siendo la última más sencilla, pero también más costosa y peligrosa. Las siguientes reacciones se muestran en la Figura 4:

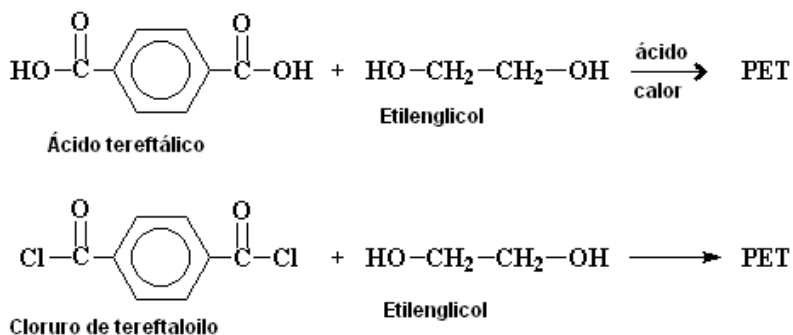


Figura 4. Reacciones para la obtención del PET
Fuente: Awaja y Pavel, 2005

A escala industrial, se hace reaccionar el tereftalato de dimetilo con etilenglicol a través de una reacción de transesterificación, obteniendo tereftalato de 2-hidroxietileno y metanol (el cual se evapora), según se muestra en la Figura 5:

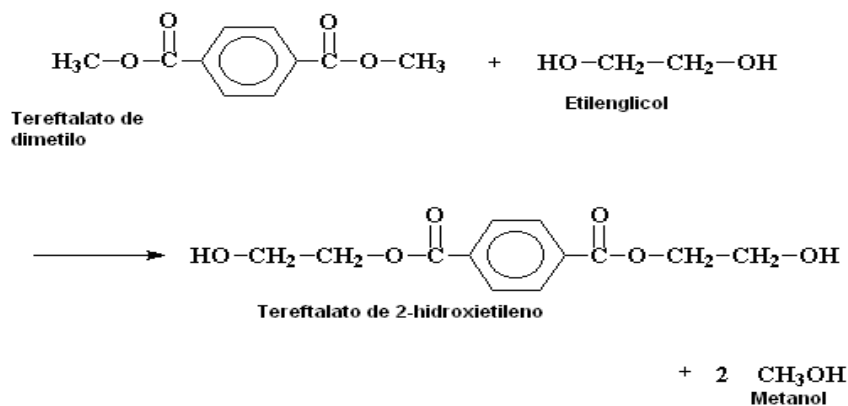


Figura 5. Obtención del tereftalato de 2-hidroxietileno
Fuente: Awaja y Pavel, 2005

Después el tereftalato de 2-hidroxietileno obtenido, se calienta hasta 270-280 °C en condiciones de vacío y reacciona para dar el PET y etilenglicol como subproducto de acuerdo a la Figura 6:

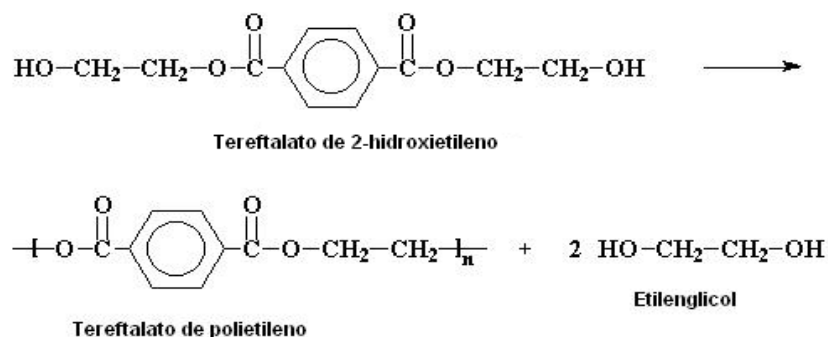


Figura 6. Obtención del PET a nivel industrial
Fuente: Awaja y Pavel, 2005

El progreso de la polimerización se sigue por el aumento de viscosidad. Cuando se alcanza un límite, se detiene la reacción para posteriormente descargar el producto bajo presión de nitrógeno a un enfriador que lo solidifica y posteriormente se tritura.

El mecanismo propuesto para la síntesis del PET anteriormente descrita, se muestra en la siguiente secuencia de reacciones:

- Paso 1: Reacción de sustitución nucleofílica acídica de uno de los hidroxilos del etilenglicol a uno de los carbonilos del tereftalato de dimetilo (Figura 7):

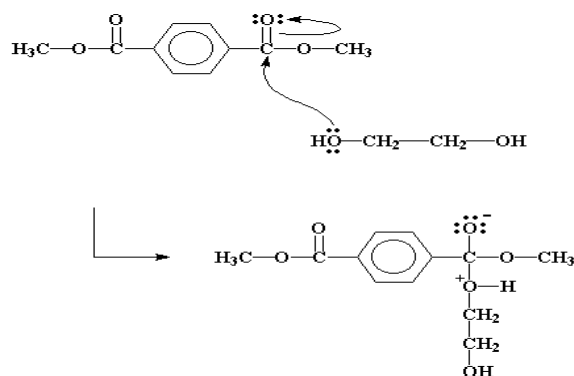


Figura 7. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET

Paso 1: Reacción de sustitución nucleofílica acídica

Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

- Paso 2: Adición nucleofílica del hidroxilo del etilenglicol al grupo éster (Figura 7.a):

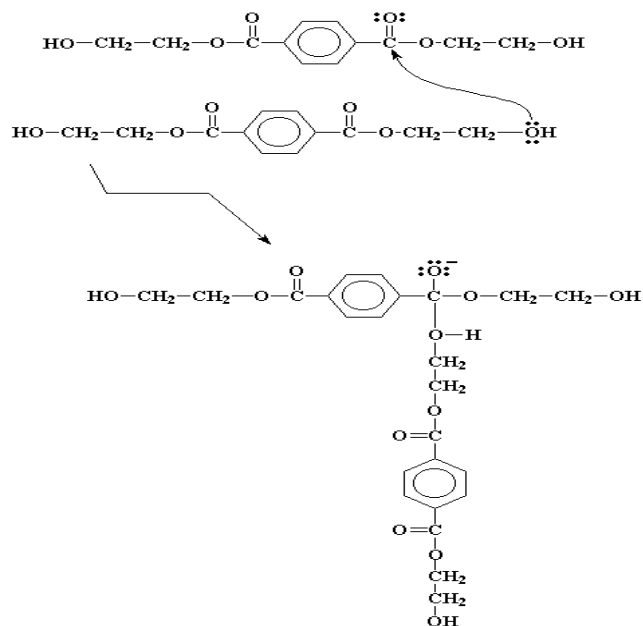


Figura 7.a. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET

Paso 2: Adición nucleofílica; Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

Paso 3: Eliminación de metanol y formación de un nuevo enlace éster (Figura 7.b).

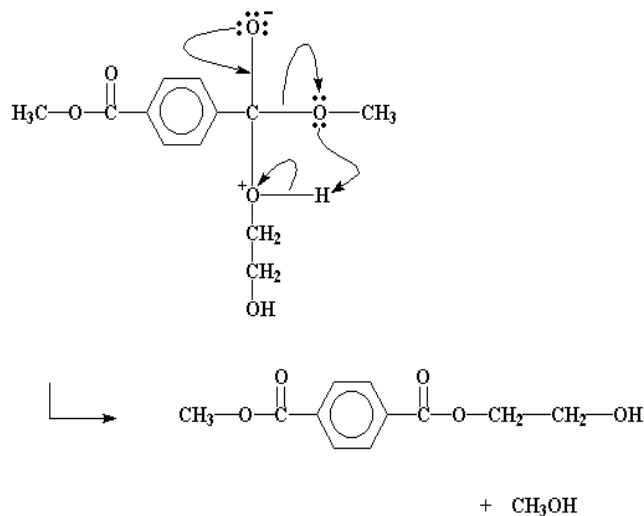


Figura 7.b. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET

Paso 3: Formación de un nuevo enlace éster

Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

- Paso 4: Formación del producto intermediario tereftalato de 2-hidroxietileno; (Figura 7.c):

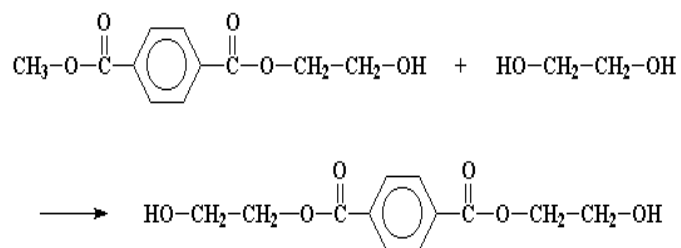


Figura 7.c. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET

Paso 4: Obtención del producto intermediario: tereftalato de 2-hidroxietileno

Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

- Paso 5: Adición nucleofílica por parte del tereftalato de 2-hidroxietileno a otra molécula similar (Figura 7.d):

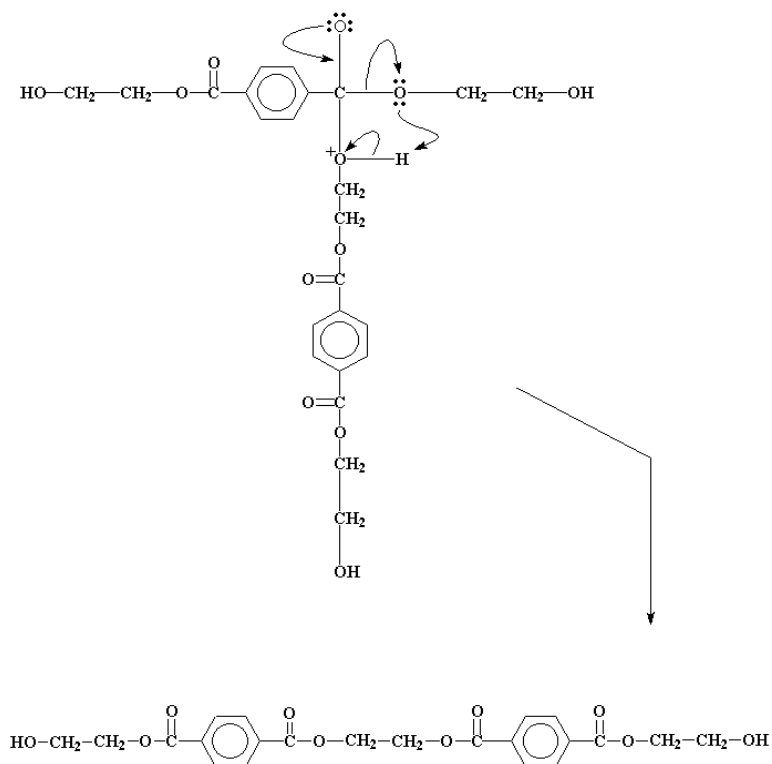


Figura 7.d. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET
 Paso 5: Adición nucleofílica del tereftalato de 2-hidroxietileno
 Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

- Paso 6: Formación del enlace éster del PET con eliminación de etilenglicol y agrandamiento de la molécula (Figura 7.e).

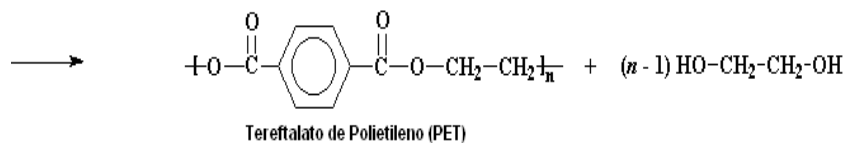


Figura 7.e. Mecanismo de reacción propuesto para la síntesis del PET
 Paso 6: Agrandamiento de la molécula
 Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

Cuando la cadena se va alargando, el aumento en la masa molecular se acompaña de un incremento en la viscosidad, lo cual proporciona mayor resistencia química.

El tipo de polimerización para producir PET se efectúa principalmente en estado líquido, pero el grado de policondensación es limitado, obteniéndose productos de baja viscosidad (con masas moleculares que oscilan en los 16,000 g/mol y que tienen aplicaciones limitadas). La policondensación en estado sólido, se efectúa cuando es necesario elevar la resistencia mecánica del plástico y facilitar el moldeo, incrementando la masa molecular a valores de 23,000 y hasta 30,000 g/mol (Osswald y Giménez, 2008).

1.1.3.1.2 Propiedades del PET

En general, el PET es un material duro (opone resistencia a ser rayado), rígido (funciona como elemento estructural para soportar esfuerzos sin adquirir grandes deformaciones y/o desplazamientos), resistente (tolera tensión sin alterarse significativamente) y tenaz (absorbe energía antes de alcanzar la rotura en condiciones de impacto por la cohesión entre sus moléculas). En el mismo sentido, presenta un bajo coeficiente de fricción (definido como la dificultad al deslizamiento que ofrecen las superficies de dos cuerpos en contacto) y una elevada estabilidad dimensional (propiedad que tienen ciertos materiales cuando al ser sometidos a cambios de temperatura y humedad no pierden su forma manteniendo sus dimensiones originales).

Dada la regularidad estructural que presenta la unidad repetitiva del PET, éste muestra una alta tendencia a cristalizar. La cristalinidad está relacionada con la polaridad de los grupos éster, ya que el átomo de oxígeno del grupo carbonilo (de carga negativa) y el carbono (con carga positiva) se atraen mutuamente, permitiendo que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina (C-PET). No obstante, siempre coexiste una parte cristalina y otra amorfa (A-PET), lo que está directamente en función de las condiciones de operación.

De acuerdo a lo anterior, este material se puede encontrar en estado amorfo-transparente o semicristalino, con un 30-40% de cristalinidad, sin embargo, la presencia del anillo aromático hace que la cristalinidad alcanzada dependa fuertemente de la velocidad de enfriamiento: si procede de manera brusca, el fundido es un producto final prácticamente amorfo, con una excelente transparencia, una alta calidad superficial y una aceptable tenacidad. Si posteriormente es calentado a temperaturas iguales o superiores a su temperatura de transición vítrea ($T_g = 74^\circ\text{C}$) y en función del tiempo de tratamiento, se induce una cristalinidad desde el estado sólido (cristalización en frío), generando distorsión dimensional, contracción, opacidad e incremento de la rigidez, hecho que limita su temperatura en servicio (Smith, 2006).

Las propiedades del PET varían entonces en función al grado de cristalinidad, de tal manera que el C-PET es de color blanco opaco con una densidad de 1.38 g/cm^3 . Posee resistencia mecánica media, dureza elevada, baja resistencia al impacto, aislamiento eléctrico medio, buena resistencia a la fisura por tensión y a la intemperie, elevada impermeabilidad a gases (como O_2 y CO_2) y aromas, además de gran resistencia a la abrasión. Su rango de temperatura de uso continuo abarca desde -20 a 100°C (y hasta 135°C en aire caliente).

El A-PET es transparente y su densidad es de 1.33 g/cm^3 . Presenta menor rigidez y dureza que el anterior, pero mejor resistencia al impacto; el rango de temperatura de uso continuo va de -40 a $+60^\circ\text{C}$ (y en ausencia de aire alcanza 100°C). Se cristaliza por encima de los 90°C (con cierta turbidez). Es resistente a hidrocarburos y tiene buenas propiedades de barrera frente a gases no polares como O_2 y CO_2 (IMPI, 2000).

En la Tabla 1, se comparan cualitativamente algunas propiedades derivadas del grado de cristalinidad en el PET:

Tabla 1. Comparación cualitativa de propiedades entre PET amorfo y cristalino
Fuente: Wolfhard, *et al.*, 2002

Propiedad	PET amorfo	PET cristalino
Resistencia térmica	Menor	Mayor
Rigidez	Menor	Mayor
Impacto	Mayor	Menor
Contracción	Menor	Mayor
Transparencia	Mayor	Menor

De manera general, los valores para las principales propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y químicas del PET se presentan en el ANEXO 1.

En otro sentido, el PET es un termoplástico higroscópico que absorbe la humedad con facilidad; el contenido de agua en el polímero promueve la degradación y conlleva a la reducción de la masa molecular, lo que a su vez afecta las propiedades para la aplicación que se desee obtener, por lo tanto, las condiciones óptimas de secado antes del procesamiento son cruciales. A continuación se hará referencia a las principales aplicaciones del PET.

1.1.3.2 Usos del PET

Las propiedades físicas del PET y su capacidad para cumplir diversas especificaciones técnicas, han sido razones fundamentales por las que el material en la actualidad tiene un desarrollo relevante en distintas aplicaciones que ofrecen una adecuada relación costo-beneficio en lo referente a calidad, ligereza y precios competitivos.

En el PET existen atracciones de tipo dipolo-dipolo que favorecen una estructura microscópica de entrecruzamiento tipo ovillo. Un mínimo aporte de calor permite que éstas puedan separarse y resbalar unas sobre otras, confiriendo el llamado estado viscoelástico, de tal manera que se tiene un material transparente y muy impermeable al aire. En muchos usos, el PET se procesa primero en estado amorfo y después se le da una orientación uniaxial (para fabricar fibra, cinta y lámina) o biaxial (para películas, botellas y tarros).

Importantes y variadas aplicaciones del PET se tienen gracias a que éste se puede fabricar en distintos grados (que permiten su empleo como plástico de ingeniería, el cual se formula con aditivos retardantes de flama, refuerzos y cargas que imparten mejores propiedades de resistencia térmica y mecánica).

La combinación entre cristalinidad y viscosidad intrínseca logra grados de PET que se emplean para elaborar envases (retornables o no retornables), láminas, películas y fibras de uso textil o industrial. Recientemente, se han desarrollado grados de alta viscosidad (por copolimerización o aditivación), para facilitar ciertos procesos de transformación. Para la producción de lámina se usan aditivos que promueven cristalinidad obteniéndose recipientes resistentes al calor. De acuerdo a lo anterior, el PET se comercializa en cuatro líneas de producción:

- PET textil como filamento continuo o fibra cortada, para la fabricación de prendas de vestir, telas tejidas, cuerdas, cinturones de seguridad, hilos de costura, refuerzos de llanta y mangueras. Su alta resistencia química permite fabricar cerdas de brocha y cepillos industriales.
- PET grado película: para envase, medios magnéticos (películas fotográficas, de rayos X), eléctrico (audio, capacitores, contactos, etc), industrial y artes gráficas (estampado en caliente).
- PET para envases, que ofrece características favorables en cuanto a resistencia contra agentes químicos, elevada transparencia, ligereza, menores costos de fabricación y comodidad en su manejo.
- PET para lámina, disponible en grado amorfo, espumado y cristalino. El primero provee claridad, alta pureza, barrera y resistencia a bajas temperaturas, hidrocarburos clorados, capacidad de esterilización por óxido de etileno o rayos gamma en tanto que el segundo, presenta resistencia a temperaturas simultáneas de horneado-congelación. El tercero se caracteriza por presentar una mejora significativa de las propiedades ópticas y mecánicas.

También se ha comenzado a utilizar el PET para el envasado de productos industriales (como pinturas, aceites automotrices y grasa para zapatos entre otros), farmacéuticos, cosméticos (shampoos, artículos de tocador y lociones) o alimenticios (agua, vinagre, jugos, refrescos, licores, aceites, salsas, mermeladas y miel). Uno de los retos es el envasado de leche y sobre todo de cerveza, mercados donde ya se está incursionando.

Otras aplicaciones se tienen en la fabricación de carcazas para motores, engranes, transformadores, copiadoras, aparatos electrodomésticos (como tostadores, hornos de convección, freidoras, tenazas eléctricas, sartenes, planchas, secadoras de cabello y asas (IMPI, 2000; <http://ocw.usal.es>, 2014).

Entre las principales ventajas del PET que lo hacen adecuado para los usos descritos, se pueden mencionar:

- Claridad, brillo, transparencia, barrera contra aromas o gases, impacto, termoformabilidad, facilidad de impresión con tintas y resistencia frente a temperaturas extremas (que se logra por su alto grado de cristalinidad).
- Buena relación costo/desempeño.
- Disponibilidad a nivel mundial.
- Biorientación, que permite alcanzar propiedades mecánicas y de barrera con optimización de espesores.
- Muy buenas características eléctricas y dieléctricas.
- Alta resistencia al desgaste y frente a agentes químicos.
- Relativa estabilidad a la intemperie.
- Adecuado coeficiente de deslizamiento, resistencia química y propiedades térmicas.
- Compatible con otros materiales barrera.
- Características ignífugas cuando se agregan aditivos.
- Alta resistencia al plegado y baja absorción de humedad.
- Capacidad de ser reciclado.

Desventajas:

- Secado: todo poliéster es sensible a hidrólisis, por lo que tiene que ser sometido a este tipo de proceso a fin de evitar pérdida de propiedades.
- Costo de equipamiento: los equipos de inyección-soplado con biorientación suponen una buena amortización en función de gran producción, pudiéndose utilizar equipos convencionales de PVC con lo que se logra más versatilidad en la producción de diferentes tamaños y formas.
- Los poliésteres no mantienen buenas propiedades cuando se les somete a temperaturas superiores a los 70°C (excepto el PET cristalino que tiene buena resistencia hasta 230°C). Se han logrado mejoras modificando los equipos para permitir llenado en caliente (UVA, 2014).

Otros grados de PET y que en la actualidad están cobrando relevancia, son los reciclados (denominados RPET), algunos de los cuales provienen de desperdicios industriales o post-consumo que se regeneran por tratamientos fisicoquímicos y recomendados para contenedores de productos no alimenticios, en el moldeo de otros productos, fibras no tejidas, lámina, fleje y madera plástica. Sin embargo, el RPET reciclado mecánicamente no puede emplearse para producir envases para la industria de alimentos debido a que las temperaturas implicadas en el proceso no son lo suficientemente altas como para asegurar la esterilización del producto (IMPI, 2000).

Según se ha mencionado, el PET es uno de los plásticos más utilizados para el empaque y embalaje de diversos productos. Por las características ya descritas, los envases resultan idóneos ya que entre otras ventajas, cierran herméticamente, no alteran las propiedades del contenido y tampoco son tóxicos. Esto ha permitido desplazar a otros materiales y tener una demanda creciente en todo el mundo; a continuación se presenta una perspectiva sobre el consumo de PET en México.

1.1.4. El contexto socioeconómico nacional en la problemática de la generación de envases de PET

En la República Mexicana existen varias plantas productivas que elaboran gránulo de PET para la generación de contenedores. Durante el año 2000 en empresas nacionales se produjeron 502,100 toneladas, de las cuales se exportaron 75,000. Según la Asociación para Promover el Reciclaje del PET A.C (APREPET) el crecimiento anual nacional en la demanda del PET se estima en el 13.1%. (Treviño, 2014).

El creciente requerimiento de PET conlleva un importante problema de contaminación por la elevada generación de residuos sólidos derivada del desecho de envases, que tiene su origen principalmente, en el alto consumo de agua y otro tipo de bebidas carbonatadas. Según la Asociación Nacional de Industrias del Plástico (ANIPAC) “el 80% del impacto ambiental de un empaque se genera durante la extracción y producción de la materia prima por lo que desecharlo implica una doble huella ambiental” (<http://www.anipac.com>, 2014).

México es el tercer país consumidor mundial de envases de PET (sólo detrás de Estados Unidos y China) sin embargo, ocupa el segundo lugar en consumo per cápita con 225 botellas/habitante/año, esto es, 5 botellas/individuo/día y 7.2 kg de PET/persona/año; (APREPET-Treviño, 2014). Datos de la Universidad Nacional Autónoma de México indican que cada mexicano consume anualmente en promedio 7 kg de PET, suma que se traduce en más de 780,000 toneladas a nivel nacional. (<http://www.expoknews.com>, 2012).

De acuerdo con cifras del Instituto Nacional de Estadística y Geografía e Info Plas, durante 2008 se fabricaron 4,094 millones de toneladas de productos plásticos. En 2012, la generación de residuos plásticos alcanzó 4,585 millones de toneladas (TEXNE, 2008; INEGI, 2013). El 7-8% del total de la basura corresponde a botellas post-consumo de PET, cantidad relativamente pequeña pero que en volumen representa el 18-20%, gracias a la baja densidad de este material (Lewis, 2002).

El PET en su mayoría es reciclable siempre y cuando se separe; pese a ello, el reciclaje es mínimo: en 2005 se produjeron 9 millones de toneladas de envases de PET a nivel internacional y sólo se recicló el 28%; para 2010 se tuvo una producción de 12.5 millones de toneladas y un reciclaje de 32% (Bertelli, 2009). En México, el reciclaje aumentó del 20% en 2006 al 40% en 2012, sin embargo, la mayoría de los residuos de PET son enviados a países como China, India e Italia para su reciclamiento o reutilización (Operadora de Fondos Lloyd, S.A., 2005; INEGI, 2013; Beverage Marketing Corporation, 2014).

En el apartado siguiente, se presentan generalidades sobre el reciclaje de materiales plásticos y en específico del PET.

1.1.5 Reciclaje del PET, ventajas ambientales y aplicaciones

El reciclaje implica la circulación de materiales dentro de un sistema cerrado con el propósito de optimizar recursos, disminuir la generación de residuos, propiciar la separación de desperdicios e introducir los mismos al sistema productivo para generar energía o artículos útiles al hombre.

En términos técnicos el reciclaje consiste en la obtención de materiales a partir de desechos, mediante el empleo de procesos fisicoquímicos o mecánicos, donde se somete un producto ya utilizado a un tratamiento total o parcial, para obtener una materia prima o producto diferente, introduciéndolo de nuevo en el ciclo de vida útil (Porter, 2002).

Es posible que esta actividad haya iniciado durante la revolución industrial, cuando los fabricantes observaron que gran parte de las materias primas o productos terminados eran eliminados o desperdiciados durante el proceso de manufactura, lo que originaba importantes pérdidas económicas. Dicha situación motivó la búsqueda de técnicas para minimizar residuos y controlar procesos. También en esa época se inicia el reuso de productos en otras aplicaciones útiles para el hombre, sin considerar el impacto ambiental que esto originaría (IMPI, 2000).

Actualmente, las tecnologías para el reciclaje se implementan ante la perspectiva del agotamiento de recursos naturales en un sentido macro económico y para eliminar de forma eficaz los desechos contribuyendo a la preservación del ambiente. De esta manera, el reciclaje se circunscribe en la estrategia de tratamiento de residuos de las “Tres R”:

- Reducir: acciones para minimizar la producción de objetos susceptibles de convertirse en residuos.
- Reutilizar: actividades que permiten volver a emplear un producto para darle una segunda vida, con el mismo uso u otro diferente.
- Reciclar: el conjunto de operaciones de acopio y tratamiento de residuos con las que se logra reintroducirlos en un ciclo de vida (Greenpeace, 2011).

Específicamente, el desarrollo de tecnologías para el reciclado de plásticos inicia formalmente a principios de 1970 (debido al aumento en los costos y desabasto de materias primas consecuencia del embargo petrolero, así como por el subsecuente incremento en el precio de este combustible), a través del reprocesamiento de piezas defectuosas o bien mediante la mezcla de material de reproceso con material virgen a distintos porcentajes (IMPI, 2000).

De forma general, el reciclaje de los materiales plásticos puede realizarse por tres métodos:

a) Reciclado físico o mecánico:

Es el más utilizado; contempla la preselección o separación de los residuos seguida de una molienda, lavado y peletizado; el material así obtenido se somete al proceso de transformación adecuado que permita obtener la forma requerida. Así mismo, las escamas resultantes se pueden destinar en forma directa (sin necesidad de volver a hacer pellets) en la fabricación de productos por inyección o extrusión, por ejemplo.

Dependiendo de la calidad del material resultante, el reciclado mecánico se conoce como primario o secundario: el primero consiste en la conversión de los plásticos de desecho en artículos con propiedades fisicoquímicas iguales o similares a las del material original y normalmente es el reprocesamiento *in situ* de productos que no cumplen con los estándares de calidad del propio fabricante.

En el caso del reciclaje secundario, los plásticos provenientes de desechos (mezclados o solos) se transforman en productos nuevos pero con una calidad inferior a la original; en este caso no se requiere de limpieza previa, por lo que en ocasiones son llamados plásticos contaminados.

b) Reciclado químico o terciario:

Consiste en la despolimerización del plástico mediante reacciones químicas que producen la separación de los componentes básicos de la resina (monómeros) los cuales se emplean para la síntesis de nueva materia prima virgen. También incluye la degradación en etapas para obtener productos de menor masa molecular a través de ruptura de cadenas y las mezclas reactivas de distintos polímeros con la formación *in situ* de copolímeros de bloque o injertos poliméricos. Actualmente a escala industrial, se aplican tecnologías específicas para distintos tipos de plásticos, sin embargo resulta especialmente adecuado para poliésteres, poliamidas y poliuretanos (Pilati y Toselli, 2002).

c) Reciclado energético o cuaternario:

Es el tratamiento térmico de los plásticos de desecho para obtener energía, la cual se emplea para llevar a cabo otros procesos. Se fundamenta en la eliminación de la mayor parte del volumen de los residuos mediante combustión, transformando los desechos en gases, cenizas y escorias.

Existen tres tipos de tecnologías de este tipo en función de los requerimientos de aire y son:

- Pirolisis en ausencia de oxígeno con la subsecuente formación de mezclas complejas de productos sólidos, líquidos o gaseosos.
- Hidrogenación, es el proceso pirolítico que se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno o monóxido de carbono.
- Gasificación que consiste en la combustión parcial con aire limitado.

De esta manera, el plástico se convierte en combustible proporcionando energía calorífica como tal o que puede emplearse para la generación de electricidad (Goodship, 2007).

d) Otras tecnologías de reciclaje:

El reciclaje de plásticos también se lleva a cabo mediante otra tecnología: el uso de la radiación gamma motivo del presente trabajo de investigación.

En la actualidad, dicha técnica de reciclamiento está cobrando importancia desde el punto de vista ecológico y económico debido a la capacidad de la radiación ionizante para alterar y mejorar la estructura y propiedades de prácticamente cualquier material polimérico y de la cual se hablará más adelante (Burillo, *et al.*, 2002).

Desde el punto de vista ambiental y en comparación con otros plásticos commodities, el PET es el que presenta las mayores aptitudes para el reciclado, ya que a pesar de que en la fabricación se consume gran cantidad de energía, su incineración produce mucho calor o electricidad (gracias a su elevado poder calorífico), además de la sencillez de procedimientos y las relativamente bajas temperaturas a las cuales debe someterse para ser transformado en nuevos productos, también reciclables.

El proceso de reciclado del PET consiste tradicionalmente en transformar las botellas usadas en monómeros o fibras, a través de métodos físicos, químicos o térmicos.

Las propiedades del RPET se modifican por la presencia de contaminantes en los artículos a reciclar como: azúcares, etiquetas de polietileno de alta densidad, tapas de polipropileno, adhesivos, detergentes y jabones, sellos de etil-vinil-acetato y presencia de cloruro de polivinilo u otros materiales incompatibles.

Durante el reciclaje, se puede presentar turbidez o degradación del PET (lo que disminuye la viscosidad); para evitar lo anterior, se emplean aditivos con la finalidad de conservar las características del plástico, sobre todo estabilizadores al calor de tipo fosfito y fosfito/fenólico, con lo que se evita la degradación térmica y se alcanzan masas moleculares que varían entre 25,000 y 19,000 después de 5 ciclos de reproceso (IMPI, 2000).

Las técnicas de reciclado del PET post-consumo se describen a continuación:

1.1.5.1 Reciclaje físico

Las operaciones unitarias que se aplican en este tipo de reciclaje se muestran en el diagrama correspondiente a la Figura 8:

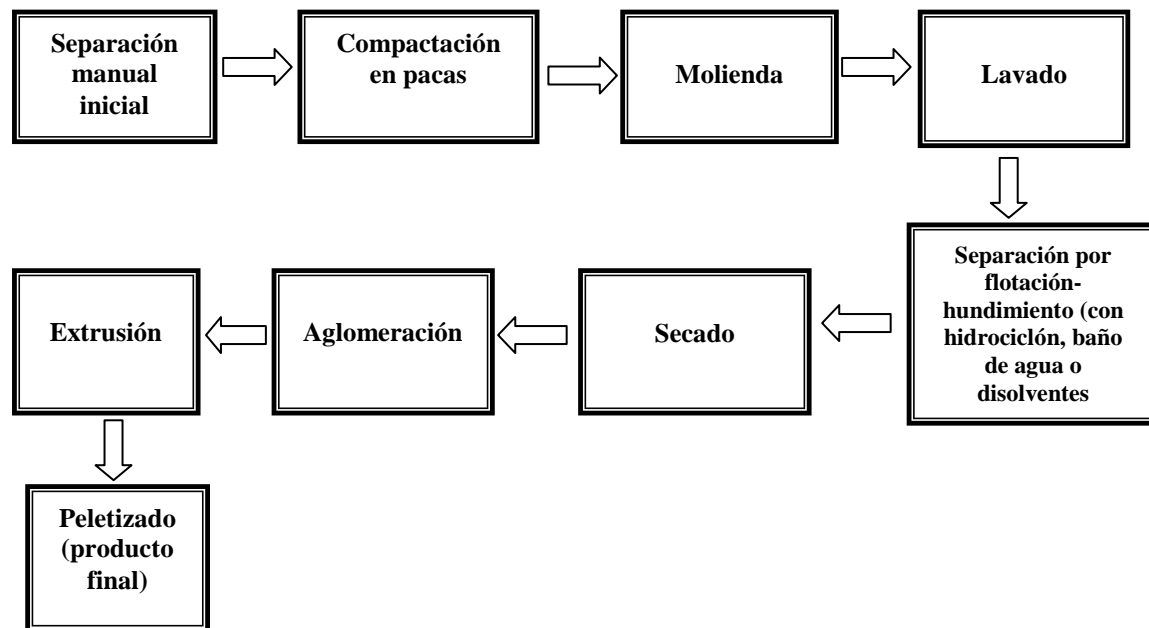


Figura 8. Proceso para el reciclaje físico del PET

Fuente: Elaboración propia, 2014

El PET de desecho es seleccionado (tomando en cuenta transparencia, color o limpieza, entre otros parámetros); posteriormente puede efectuarse un lavado, que permite recuperar plástico de post-consumo urbano o industrial (lo anterior aplica a PET sucio, muy contaminado o para envases que contengan abrasivos, residuos de material biodegradable, papel, adhesivos y etiquetas). En este momento del proceso se separan también contaminantes como arena, piedra, vidrio y metales (hay que resaltar que las operaciones unitarias anteriores pueden realizarse en distinto orden y repetirse dependiendo del grado de contaminación del PET y de la calidad del RPET que se desee obtener).

Una vez limpio, el PET puede compactarse en pacas, con la finalidad de reducir volumen (sobre todo si se trata de botellas), o bien, pasar por un molino para reducción de tamaño. En caso de que el PET esté mezclado con otros plásticos o existe la sospecha de que en el material triturado se encuentra PET de distintos grados (esto es formulado con diferentes aditivos y cargas), se lleva a cabo una separación mediante técnicas físicas.

Concretamente para el PET se puede emplear flotación-hundimiento o la separación mediante disolventes. En el primer caso, la tecnología se basa en diferencias de densidad y consiste en introducir el material triturado en tanques que contienen agua o una mezcla de agua y algún agente tensoactivo con la finalidad de que el líquido moje al plástico, de tal modo que aquellos materiales con densidad menor a 1 g/cm^3 queden flotando en la superficie y los de mayor valor se hundan, pudiendo separarse por gravedad. También puede emplearse un equipo conocido como hidrociclón, en el cual mediante fuerza centrífuga se genera un remolino interior ascendente que arrastra y hace salir la fracción más ligera; otro remolino descendente se encarga de expulsar por la parte exterior y hacia abajo, la fracción más pesada y las impurezas.

La separación mediante el uso de solventes consiste en disolver la mezcla de plásticos en tolueno a temperatura ambiente y normalmente se utiliza para separar PET de polietileno y PVC insolubles, que son separados por filtración.

Con el propósito de identificación, se pueden emplear técnicas espectroscópicas como la radiación infrarroja y la fluorescencia de rayos X, cuyo fundamento estriba en el espectro de emisión obtenido cuando se someten a radiación electromagnética y que es característico para cada plástico de acuerdo a su composición química. En el mismo sentido, se aplican métodos electrostáticos donde cargas de esta naturaleza se generan en las partículas del plástico cuando se aplica un potencial de 120,000 V.

El siguiente paso del reciclaje es el secado, en el cual el PET limpio pasa por una secadora (de tipo centrífugo o por medio de aire frío o caliente) y se almacena en un silo intermedio donde se homogeneiza. Posteriormente puede aglomerarse y así extruírse para finalmente obtener granza o pellet que puede reprocesarse por diferentes técnicas ya sea en forma directa o mezclado con polímero virgen en distintas proporciones (Awaja y Pavel, 2005; Goodship, 2007; <http://tecnologiadelosplasticos>, 2011; <http://es.slideshare.net/HeriMex>, 2014).

1.1.5.2 Reciclaje químico

Los poliésteres son los polímeros más sencillos de reciclar químicamente, debido a que los enlaces éster de la cadena reaccionan rápidamente con variados reactivos nucleofílicos (como agua, alcoholes o glicoles). Específicamente el PET se despolimeriza para obtener etilenglicol (EG) y ácido tereftálico (AT). Cuando se usan alcoholes, aminas o amonio para destruir las cadenas poliméricas del PET, también se pueden obtener productos de baja masa molecular distintos de los monómeros, los cuales se emplean como intermediarios en varios procesos químicos. Si se agregan pequeñas cantidades de EG o agua al iniciar o finalizar el proceso, se formarán mezclas de oligómeros que a su vez sirven para volver a sintetizar PET; al utilizar glicoles distintos del EG en la despolimerización pueden obtenerse variados copolímeros oligoméricos (Pilati y Toselli, 2002).

Actualmente a nivel industrial, existen varios procesos para el reciclaje químico del PET entre los que se pueden mencionar la metanólisis, glicólisis, hidrólisis, aminólisis y la oxidación, en función de los reactivos que se empleen para la reacción (Martínez, *et al.*, 2013).

De los anteriores, los tres primeros son de mayor aplicación y se describen a continuación.

a) Hidrólisis

En este caso, la ruptura del enlace éster se verifica en medio acuoso bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas. En la hidrólisis alcalina (más común) se utilizan disoluciones acuosas al 4-20% en masa de hidróxido de sodio, temperaturas de 100-250°C, presiones de 1 a 2 atmósferas y tiempos de degradación entre 2 y 5 horas para obtener rendimientos hasta del 99%. La hidrólisis neutra emplea agua a altas temperaturas, en tanto que en la de tipo ácido, el poliéster se descompone a través de ácido sulfúrico concentrado.

Existen varios procesos patentados para recuperar AT y EG por medio de hidrólisis, como lo es el RECOPE[®] desarrollado en Francia, el cual permite el reciclado de PET coloreado y contaminado con otros plásticos (incluso en concentraciones de hasta el 10% de policloruro de vinilo por ejemplo) y otras sustancias como adhesivos, aceite o papel. Este proceso usa una disolución concentrada de NaOH y se lleva a cabo en vacío a 150°C. El EG se destila durante la reacción; el tereftalato de sodio obtenido se diluye con agua, se almacena y purifica. Entonces el AT se precipita por acidificación con H₂SO₄ para posteriormente ser filtrado, lavado y secado. No se obtienen trazas de oligómeros o glicoles y el rendimiento es cercano al 100%. (Benzaria, 1993; Benzaria, *et al.*, 1996).

Otro proceso hidrolítico es el Renew[®], donde el PET post-consumo se lava y separa por flotación-hundimiento y luego se pone en contacto con vapor de EG para iniciar la depolimerización. El material así obtenido, es molido y tamizado (hasta lograr un tamaño menor a 700 µm), separado de las fibras de papel y reducido nuevamente hasta 20 µm para luego ser hidrolizado con agua en un reactor a 200°C. Dicha reacción es catalizada por el AT producido, el cual se lava con agua hirviendo para remover ácidos solubles. Enseguida se esterifica con EG en presencia de carbón activado y arcilla, filtrándose en una malla metálica de 50 µm. La mezcla oligomérica así obtenida se polimeriza de manera convencional a PET (West, 1997).

Se estima que la degradación del PET por hidrólisis es más rápida que los procesos mediante oxidación o degradación térmica pero con la desventaja de requerir neutralización de las disoluciones que se usan, filtración y disposición de los sólidos generados así como la destilación de grandes cantidades de agua, que lo vuelven económicamente poco rentable.

b) Glicólisis

Consiste en la degradación del poliéster mediante dioles (como el etilenglicol, propilenglicol o dietilenglicol) a temperatura de entre 210 a 250°C, mediante adición de catalizadores de transesterificación por ejemplo, acetatos de zinc y sodio. Cuando se descompone PET mediante este procedimiento, los productos obtenidos dependen tanto del tipo de glicol usado como de la proporción PET/glicol.

Con un exceso de EG se produce mayoritariamente el bis(2-hidroxietil) tereftalato (BHET), con un rendimiento superior al 90% y un alto grado de pureza. El BHET se puede agregar a un reactor en una segunda polimerización para producir nuevo PET, o bien, emplearse en la preparación de resina de poliuretano rígido (Guoxi, *et al.*, 2005; Herrera y Estrada, 2012).

c) Alcoholisis

La despolimerización se realiza mediante alcoholes (principalmente metanol) la cual procede a temperatura de entre 200°-300°C y con una presión que oscila de 2 a 300 atmósferas, preferentemente en presencia de catalizadores de transesterificación o con cantidades catalíticas de NaOH. Los productos que se obtienen son tereftalato de dimetilo (DMT por sus siglas en inglés) y EG. La reacción consta de 2 etapas: en la primera el PET se calienta con un exceso de metanol y agitación a 190-210°C a una presión de 3-4 MPa durante 7-13 minutos. Después, la mezcla se introduce en un segundo reactor (a 180-200°C y 3-4 MPa) sin agitación e inmediatamente se lleva a un tercer reactor donde se libera la presión. Finalmente la mezcla se enfría y procesa para generar DMT con un rendimiento del 99% (Gruschke, H. *et al.*, 1968; Pilati y Toselli, 2002).

Es importante mencionar que no sólo en Europa y Estados Unidos se han propuesto procesos para el reciclaje químico del PET. En México se cuenta con una patente (registrada en Canadá) desarrollada por investigadores de la Universidad Iberoamericana. El proceso fue designado con el nombre Afinity[®], donde se emplea una temperatura menor a 100°C, disolventes económicos y equipos sencillos que permite obtener AT y EG con una alta pureza y eficiencia mínima del 95%. Mediante este proceso, la resina de PET reciclada puede usarse para fabricar botellas o envases grado alimenticio (Fregoso, *et al.*, 2008).

1.1.5.3 Reciclaje térmico

Por incineración como combustible alterno: los envases de PET pueden emplearse para generar energía por su alto poder calorífico de 6.3 kcal/kg. Si durante la fabricación no se emplean aditivos ni modificadores, durante la combustión no se generan emisiones tóxicas obteniéndose únicamente dióxido de carbono y vapor de agua (<http://tecnologiadelosplasticosblogspot.mx>, 2011). Este método es muy eficiente para la disposición de grandes volúmenes de PET post-consumo pero tiene el inconveniente de que solo se recupera una pequeña parte del valor total del residuo (Pilati y Toselli, 2002).

1.1.5.4 Reciclaje mediante radiación gamma

La radiación gamma (γ) es un tipo de radiación electromagnética de alta energía formada por fotones y producida generalmente por elementos radioactivos o procesos subatómicos como la aniquilación de un par positrón-electrón. Este tipo de radiación ionizante de tal magnitud, es capaz de penetrar en la materia más profundamente que la radiación alfa o beta (Drobny, 2013).

A través del empleo de esta técnica, se han modificado materiales plásticos para mejorar sus propiedades e incrementar su compatibilidad en materiales compuestos, obteniéndose resultados exitosos (Martínez, *et al.*, 2013).

De manera general, cuando se somete un material polimérico a radiación ionizante se producen efectos físicos y químicos que en gran medida, están en función de la naturaleza de los polímeros. La ventaja de trabajar con este tipo de macromoléculas, es la gran sensibilidad a cambios en los enlaces químicos, obteniéndose propiedades diferentes en cuanto a cristalinidad, densidad, coeficiente de expansión térmica, módulo de elasticidad, permeabilidad, así como en la resistencia a la corrosión, a la abrasión y a disolventes. Con esta técnica, es posible modificar la estructura química de los materiales poliméricos a través de tres procesos: escisión o rompimiento de cadenas (scission), entrecruzamiento (cross-linking) e injerto (grafting). Estos mecanismos contribuyen, en mayor o menor medida, a modificar el comportamiento mecánico de los plásticos. La influencia de cada proceso depende también de la tasa de dosis así como de la atmósfera y la temperatura a la cual se realiza la irradiación y el tratamiento post-irradiación (Martínez, *et al.*, 2013).

Los efectos de la irradiación gamma en polímeros suelen evaluarse a través de los cambios en la estructura química (con el análisis de la distribución de masas moleculares) y en el comportamiento mecánico. Estas modificaciones se deben al reordenamiento geométrico de la estructura de enlace, lo que permite incrementar el grado de polimerización o el reticulado de la estructura (Burillo, *et al.*, 2002).

La radiación gamma altera la estructura polimérica a través de la formación de una variedad de grupos funcionales como carbonilos, carboxilos, ésteres e hidroxilos, induciendo frecuente y simultáneamente, tanto la ruptura de las cadenas hidrocarbonadas como su entrecruzamiento, lo que se traduce en cambios en la resistencia mecánica, transparencia, capacidad aislante y repelencia al agua, por ejemplo. Un efecto importante promovido por la radiación, es la variación en la masa molecular, la cual proporciona información sobre la fase cristalina del polímero (Buttafava, *et al.*, 2005).

Según lo propuesto por Burillo y colaboradores, el reciclaje de polímeros aplicando radiación es actualmente una tecnología en proceso de aceptación desde el punto de vista ecológico y económico debido a la capacidad de la radiación ionizante para alterar la estructura y propiedades de prácticamente cualquier material polimérico. Al respecto, existen tres principales aplicaciones: (1) mejora de las propiedades mecánicas y del desempeño de plásticos para recubrimiento o mezclas de ellos, principalmente a través de entrecruzamiento o por modificación de la superficie de distintas fases combinadas; (2) aumento en la velocidad de descomposición de los polímeros particularmente por escisiones de las cadenas, que producen polvos o mezclas de polímeros de bajas masas moleculares, los cuales pueden ser usados como aditivos o materias primas en procesos variados y (3) la producción de materiales poliméricos avanzados, diseñados específicamente para ser compatibles con el ambiente (Burillo, *et al.*, 2002).

1.1.5.4.1 Efectos de la radiación gamma en PET y reciclaje

Se han realizado estudios específicos sobre los efectos de la irradiación gamma en politereftalato de etileno comercial, uno de los cuales llevado a cabo por Buttafava *et al.*, donde se analizan los cambios estructurales producidos en el plástico al emplear las técnicas de espectroscopía por aniquilación de positrón y calorimetría diferencial de barrido; en esta caso, las muestras irradiadas mostraron un bajo peso molecular así como un

incremento en la cristalinidad, que fueron atribuidos a la ruptura de las cadenas del polímero. Los resultados espectroscópicos proporcionaron un estimado del tamaño promedio de los defectos en las regiones cristalinas del PET (Buttafava, *et al.*, 2002).

En otra investigación efectuada también por Buttafava y colaboradores, se analizaron los efectos inducidos por la radiación gamma sobre diferentes poliésteres, entre ellos PET, a través de la determinación de la viscosidad, análisis térmico y espectroscopía de aniquilación de positrón; los resultados mostraron que con dosis de radiación por arriba de los 100 kGy se presentaban rupturas de las cadenas poliméricas, esto a su vez influenciado por la longitud de la cadena alifática y la presencia del anillo aromático (que aumenta la resistencia al daño por radiación); también se observaron entrecruzamientos para dosis entre 100 y 300 kGy (Buttafava, *et al.*, 2005).

Zohdy, examinó el efecto del tratamiento con hidrato de hidrazina y de la radiación gamma sobre las propiedades térmicas, mecánicas y de teñido de PET. El análisis termogravimétrico mostró una mejora significativa en la estabilidad a la descomposición en muestras irradiadas (Zohdy, 2005).

Buchalla y Begley, trabajaron en la caracterización de PET irradiado con rayos gamma provenientes de una fuente de ^{60}Co a dosis de 25 y 50 kGy utilizando las técnicas analíticas de cromatografía de líquidos y espectrometría de masas con ionización química a presión atmosférica. En esta investigación, se encontró una pequeña pero significativa diferencia en la generación del etil éster del ácido tereftálico (de menos de 1 mg/kg en la muestra control contra 2 mg/kg después de aplicar 50 kGy) con lo que se demuestra que los polímeros relativamente resistentes a la radiación como el PET pueden formar cantidades medibles de productos de radiólisis de baja masa molecular (Buchalla y Begley, 2006).

Los cambios en las características de poliésteres aromáticos termoplásticos inducidos por radiación gamma de hasta 1 MGy, fue estudiado en diversas universidades italianas por Mariani, *et al.*, en lo relacionado a su capacidad de aislamiento eléctrico, obteniéndose cadenas poliméricas estables debido a la presencia de anillos de benceno (Mariani, *et al.*, 2007a).

Otro estudio realizado por los mismos autores, contempla el efecto de la irradiación gamma específicamente en politereftalato de etileno y polinaftalato de etileno para evaluar la influencia de la densidad aromática y el papel del oxígeno sobre la resistencia a la radiación; las mediciones efectuadas a través de resonancia paramagnética electrónica (EPR) demostraron gran estabilidad de los radicales formados. En el mismo sentido, los datos de viscosidad revelan un comportamiento diferente entre muestras de distinto grosor y los espectros obtenidos por aniquilación de positrón, manifiestan un decremento en la intensidad orto-positronio (Mariani, *et al.*, 2007b).

Radwan, evaluó las propiedades eléctricas del PET irradiado con gamma en un intervalo de dosis de 100 a 2000 kGy, analizando cambios en características como conductividad y constante dieléctrica, entre otras. Se encontró un incremento en los valores obtenidos, el cual resultó ser proporcional al aumento en la radiación, por lo que se sugirió la posibilidad

de utilizar películas de PET en componentes electrónicos como capacitores y resistores (Radwan, 2007).

En México, Burillo, *et al.*, estudiaron los efectos de la radiación en PET para analizar los cambios efectuados en éste, al emplear dosis por arriba de los 15 MGy a razón de 1.65 MGy/h mediante calorimetría diferencial de barrido, espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, microscopía electrónica de barrido y determinación de la masa molecular. Las muestras irradiadas mostraron una disminución de la masa molecular a un mínimo de 5 MGy, lo que fue atribuido a la escisión de la cadena polimérica (Burillo, *et al.*, 2007).

En otro enfoque, Maryam y colaboradores realizaron una investigación sobre el efecto de la radiación gamma a 8, 10 y 15 kGy sobre las propiedades físicas y mecánicas de dos tipos de películas laminadas de PET comercialmente utilizadas como empaque; los datos obtenidos arrojaron una mayor resistencia a los efectos de la radiación así como una mejora en las propiedades de barrera a 15 kGy, cuando se les comparó bajo las mismas circunstancias, con films de polipropileno (Maryam, *et al.*, 2009).

Shiv Govind Prasad *et al.*, evaluaron los efectos de la irradiación gamma en PET a dosis mayores a 135 kGy, mediante difracción de rayos X (XRD) y espectroscopías: ultravioleta-visible (U.V-VIS) e infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Del análisis por XRD se encontró que a 135 kGy o más, la cristalinidad de las muestras permanecía sin cambio y por tanto, los picos del espectro IR obtenido a 871 cm^{-1} y 1303 cm^{-1} desaparecían; el estudio también demostró que la irradiación gamma aumenta la absorción óptica en la región de longitud de onda entre los 320 y los 370 nm, lo cual se atribuye a los radicales libres producidos en el PET durante el proceso, los cuales reaccionan con el oxígeno del aire para formar grupos carbonilo e hidroxilo (Shiv Govind Prasad *et al.*, 2011).

Siddharta, *et al.*, mediante difracción de rayos X y espectroscopía U.V estudiaron el efecto de la radiación gamma sobre las propiedades ópticas y estructurales de PET virgen al aplicar dosis de 0 a 2000 kGy. Los patrones de difracción, muestran la naturaleza semicristalina del polímero e indican que la cristalinidad aumenta al incrementarse la dosis de radiación. En el mismo sentido, los análisis por U.V indican que la energía de activación y absorción se acrecentan pero la banda prohibida disminuye conforme mayor es la dosis suministrada (Siddharta, *et al.*, 2012). Otro estudio similar fue realizado por Kumar, *et al.*; en este caso se irradiaron botellas de PET que fueron expuestas a 1.25 MeV provenientes de una fuente de ^{60}Co , las que fueron analizadas mediante las técnicas mencionadas. En este caso, las dosis de radiación gamma variaron de 0 hasta 670 kGy y como en la investigación previa, los resultados muestran un aumento tanto en la cristalinidad como en el tamaño de los cristalitos formados después de la irradiación (Kumar, *et al.*, 2012).

Entre otras investigaciones encaminadas al reciclaje de PET mediante el uso de la irradiación gamma destacan las de Tóth, Czvikovszky y Abd-Elhamid, en un estudio conjunto entre la universidad de Budapest y el Centro Nacional para la Investigación de la Radiación del Cairo, Egipto, quienes llevaron a cabo un procedimiento para obtener un termoplástico de ingeniería mejorado en cuanto a esfuerzo tensil y resistencia al impacto,

empleando PET de desecho, fibra de vidrio y epoxiacrilato irradiado a 10 kGy, consiguiendo buenos resultados (Tóth, *et al.*, 2004).

En este mismo sentido, se evaluaron los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades fisicoquímicas de películas para empaque fabricadas con PET biaxial en un rango de 0 a 200 kGy, observándose que el contenido de dietilenglicol se incrementaba a dosis bajas (5 y 10 kGy) mientras que estos valores disminuyeron a dosis elevadas (30-200 kGy). Otras características como las masas moleculares, viscosidad intrínseca y el contenido final de grupos carboxi terminales decrecen ligeramente después de los 60 kGy. La permeabilidad, propiedades térmicas, color y resistividad superficial no son significativamente afectadas (Jeon, *et al.*, 2004).

Antonio Claudio Dos Santos, en el Instituto de Investigaciones Energéticas y Nucleares de Sao Paulo en Brasil, realizó un estudio sobre reciclaje de PET, evaluando los efectos que se tienen en el poliéster cuando se somete a diferentes dosis de radiación ionizante proporcionada por una fuente de ^{60}Co y comparándolos con PET virgen. Al respecto, se encontró que predominantemente se producen reacciones de escisión aleatorias en la cadena principal, con el consecuente decremento en la masa molecular del polímero; lo anterior se comprobó mediante los ensayos de índice de fluidez y viscosidad intrínseca, realizando también un análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (Dos Santos, 2009).

Recientemente, en la universidad de El Cairo Egipto, Razek *et al.*, evaluaron los efectos de la irradiación gamma sobre las propiedades térmicas y la capacidad de teñido de muestras de PET virgen y de desecho (sin combinar y como mezclas en diferentes proporciones). En todos los casos, la caracterización se efectuó mediante espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido. Los resultados evidencian un aumento en la estabilidad térmica, tanto en las mezclas como en el PET virgen y en el de desperdicio. Adicionalmente, se estudió la afinidad por colorantes dispersos antes y después de la irradiación, en términos de la intensidad de color; para la mezcla 80:20% de PET virgen/ reciclado por ejemplo, esta característica se mejoró del 53 al 98% después de la exposición a dosis de 30 y 50 kGy respectivamente (Razek, 2010).

Como puede observarse, la tecnología de reciclaje de PET por medio de radiación gamma está siendo cada vez más empleada debido a la modificación de diversas propiedades que le permiten ser reusado en variadas aplicaciones, de las que en general se hablará a continuación.

1.1.6. Aplicaciones del RPET

Los mercados para el PET reciclado se pueden dividir en dos áreas principales dependiendo de la viscosidad intrínseca (V.I en dL/g, que corresponde a la medida indirecta de la masa molecular del polímero):

- a) Materiales con una masa molecular relativamente alta (V.I > 0.65).
- b) Materiales con una masa molecular menor (V.I < 0.6).

La industria incorpora a sus procesos de producción RPET el cual debe cumplir con especificaciones que dependerán para el uso o producto que se pretenda fabricar.

El RPET se puede emplear como combustible alternativo en la producción de madera plástica y para la fabricación de envases para productos de limpieza y no alimenticios, lámina plana para termoformado, flejes, monofilamentos, aislantes térmicos de bolsas de dormir, alfombras, mangos de herramientas y autopartes (Gurudatt *et al.*, 2005). Sin embargo, la oferta excede la demanda y los métodos de reciclaje resultan insuficientes. Una alternativa para reciclar cantidades elevadas de envases de PET es mediante su uso como sustituto de fibra o material inerte para rumiantes (Cobos *et al.*, 2011).

Uno de los más extendidos usos del RPET (reciclado vía mecánica) es la fabricación de fibras textiles. Dependiendo de sus características, éstas pueden clasificarse como:

- Fibras de gran tenacidad (o también conocidas como strapping en inglés) con una $V.I > 0.80$, compiten con el acero y el polipropileno.
- Fibra cortada de 5–150 mm de longitud y de 1–200 denier de espesor (un denier es la masa en gramos de 9000 m de fibra sintética en forma de un filamento único y continuo), las cuales generalmente no son teñidas. El mercado más extenso para las fibras de PET está entre el rango de 1.5–3 denier, que es usado en aplicaciones de ropa.
- Filamento, el cual se vende a modo de fibra continua enrollada sobre bobinas. Esto implica un precio más alto con la desventaja adicional de que puede contener restos de contaminantes susceptibles a causar ruptura del material.
- Fibra para relleno o aislante para uso en prendas impermeables, bolsas de dormir, almohadas y cubre-camas. Esta aplicación puede aceptar escamas de PET coloreado y requiere PET con una viscosidad intrínseca en un rango de 0.58 – 0.65 dL/g.
- Fibra no tejida o non-woven, que puede usarse en filtros, absorbentes, equipo de campamento, etc. Este tipo de fibra se produce a través de un proceso especial: los trozos de botellas PET previamente limpios primero se secan y cristalizan para posteriormente extruirse. El material fundido se filtra y centrifuga. Para formar redes, los filamentos agrupados se modelan mediante chorros aerodinámicos que se extienden y distribuyen sobre una banda transportadora la cual posee un fuerte vacío aplicado desde abajo, lo que da como resultado un rápido enfriamiento por aire. Finalmente el material obtenido es comprimido, arrastrado continuamente, perforado y enrollado.

El RPET también puede ser mezclado con fibra de vidrio o policarbonato y después moldearse por inyección para producir partes automotrices, electrodomésticos y muebles.

Cuando se lleva a cabo un reciclaje químico y dependiendo de la pureza de la materia prima obtenida, ésta se puede reutilizar en la fabricación de envases para alimentos y bebidas.

Actualmente existen varios procesos que permiten utilizar el RPET de esta forma, entre los que se encuentra la tecnología multicapa por coinyección, donde se incorpora una capa de RPET entre dos capas de resina virgen (Pilati y Toselli, 2002).

Otra importante aplicación y objeto de estudio del presente trabajo de tesis, es el empleo del RPET como material agregado para la elaboración de concreto con el que se modifican las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del mismo. Esta temática se aborda a continuación.

1.1.7 Concreto

El término concreto proviene del latín “concretio” que significa *reunión*. Desde el punto de vista de la construcción, el concreto es un material compuesto constituido básicamente por un aglutinante (también llamado cementante) dentro del cual quedan inmersas partículas o fragmentos de agregados normalmente de naturaleza pétreo, formados por una combinación de agregado fino (arena) y grueso (grava) gracias a un medio que permite la reacción; en este último caso si se trata de agua, específicamente el material se denomina concreto hidráulico (IMCYC, 2002; Kosmatka, *et al.*, 2004).

En el concreto la matriz cementante o aglutinante es un material finamente pulverizado que puede ser de origen cerámico inorgánico (cemento portland, yeso, cal hidratada, arcilla, azufre), o polimérico (resina epóxica, acrílico, polipropileno, betún, brea, asfalto). Cuando se habla de concreto hidráulico, el aglutinante es cemento, el cual tiene la propiedad de fraguar y endurecer en virtud de reacciones químicas efectuadas durante la hidratación y que una vez endurecido, conserva su resistencia y estabilidad (NMX-C-414-ONNCCE-2010).

En México de acuerdo a la norma NMX-C-414-ONNCCE-2010 (establecida por el Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación S.C.), los cementos se clasifican como:

Tabla 2. Clasificación general de los cementos en México
Fuente: NMX-C-414-ONNCCE-2010

Tipo	Denominación	Clase resistente	Características especiales
CPO	Cemento Pórtland Ordinario		
CPP	Cemento Pórtland Puzolánico	20	RS (Resistente a las Sulfatos)
CPEG	Cemento Pórtland con Escoria Granulada de Alto Horno	30	BRA (Baja Reactividad Alcali-Agregado)
CPC	Cemento Pórtland Compuesto	40	BCH (Bajo Calor de Hidratación)
CPS	Cemento Pórtland con Humo de Sílice	40 R	
CEG	Cemento con Escoria Granulada de Alto Horno		B (Blanco)

Según las necesidades del proyecto los cementos pueden requerir de una o más características especiales, por ejemplo: CPO RS, que es un cemento Pórtland ordinario resistente a los sulfatos.

En ocasiones, es necesario cambiar las propiedades del concreto por lo que se utilizan aditivos, que son sustancias distintas al agua, agregados, cemento hidráulico o refuerzos a base de fibras los cuales se adicionan inmediatamente antes o durante su dosificación modificando su estado fresco, mezclado o fraguado (IMCYC, 2002).

Cabe mencionar que los aditivos confieren al concreto mejores propiedades (físicas, químicas y mecánicas que las de los materiales individuales) entre ellas: resistencia, rigidez, dureza, rendimiento a altas temperaturas, resistencia a la corrosión y conductividad (Shaffer, 2000; Smith, 2006).

En las mezclas de concreto la incorporación de otros materiales o aditivos además de reducir el costo, contribuye a modificar características que varían de acuerdo a su naturaleza. Es de vital importancia que éstos sean compatibles con la matriz y resistentes al ataque de los productos de hidratación del cemento (Muciño, 2007).

Se puede utilizar una extensa gama de cementos, agregados y aditivos químicos (que modifican la reacción de endurecimiento) para obtener una amplia variedad de concretos con propiedades específicas en estado fresco y endurecido para distintas aplicaciones. Entre los aditivos más frecuentes se encuentran: inclusores de aire, reductores de agua, superplastificantes, retardantes o aceleradores del fraguado, inhibidores de corrosión o de la reactividad álcali-agregado, reductores de contracción, colorantes, impermeabilizantes, auxiliares de bombeo, inclusores de aire, fungicidas, germicidas e insecticidas, agentes antideslave o purgantes de aire, entre otros (Kosmatka, *et al.*, 2004).

Para mejorar la durabilidad y la adhesión, también se han incorporado al concreto monómeros (que son polimerizados *in situ* por radiación ionizante y no ionizante o mediante técnicas catalíticas) o polímeros (de tipo látex termoplástico, elastómeros y resinas epoxidadas) dando como resultado el llamado concreto modificado con polímero (Kosmatka, *et al.*, 2004; Osorio, 2007; Martínez, 2009)

El concreto simple es resistente a la compresión pero es débil a tensión, lo que limita su aplicabilidad como material estructural. Para resistir tensiones, este cerámico se puede reforzar en zonas donde se prevé que se desarrollarán esfuerzos de tensión bajo las acciones de servicio; igualmente el material de refuerzo puede emplearse en zonas de compresión con el fin de aumentar la resistencia del elemento reforzado y reducir las deformaciones debidas a cargas de larga duración; en el mismo sentido, los refuerzos proporcionan confinamiento lateral al concreto lo que indirectamente aumenta su resistencia a la compresión (González y Robles, 2009).

Las estructuras de concreto reforzado tienen características derivadas de los procedimientos usados en su construcción que las distinguen de las de otros materiales (González y Robles, 2009), tema que se trata en el siguiente apartado.

1.1.7.1 Concreto reforzado

Comúnmente se designa concreto reforzado al concreto estructural con acero, sin embargo, también como material de refuerzo se pueden emplear fibras poliméricas ya sean naturales (como las de plátano, coco, corteza de caña y algunos tipos de bambú) o bien sintéticas (principalmente de plásticos como PE, PP y PET), las cuales se encuentran dispersas, orientadas aleatoriamente y dan lugar a un tipo particular de material compuesto denominado concreto reforzado con fibras (IMCYC, 2002).

En las últimas tres décadas hubo un crecimiento por el interés en el uso de fibras en concreto. Las de acero, plástico, vidrio y materiales naturales están disponibles en una amplia variedad de formas, tamaños y espesor; pueden ser cilíndricas, onduladas y deformadas con longitud típica de 60 a 150 mm y espesor variando de 0.005 a 0.75 mm y en todos los casos, se añaden al concreto durante el mezclado en volúmenes bajos (frecuentemente menos del 1 %) donde muestran eficiencia en el control de la fisuración por contracción (retracción).

Los principales factores que controlan el desempeño del material compuesto son las propiedades físicas, tanto de las fibras como de la matriz así como su resistencia de adherencia.

A pesar de que los principios básicos que rigen en los refuerzos convencionales (acero) y en los sistemas con fibras son los mismos, hay varias características que los diferencian:

- Las fibras se distribuyen aleatoriamente por toda la sección transversal, mientras que las barras de refuerzo o armadura sólo se colocan donde son necesarias.
- La mayoría de las fibras son relativamente cortas y poco espaciadas si se les compara con las barras continuas de refuerzo.
- Generalmente no es posible lograr la misma relación de área de refuerzo-área de concreto con el uso de fibras si se le equipara a la red de refuerzo con barras (Kosmatka, *et al.*, 2004).

Actualmente en la industria de la construcción, el concreto hidráulico con fibras agregadas es ampliamente utilizado en obras de ingeniería y edificación y ha tenido logros espectaculares debido a las elevadas resistencias que alcanza, rompiendo la frontera económica impuesta por la hegemonía del acero en las edificaciones de altura. En general las fibras no alteran considerablemente la contracción libre del concreto, pero si se emplean en cantidades adecuadas pueden aumentar la resistencia al agrietamiento y disminuir la abertura de las fisuras (Ramachandran, 1999; Kosmatka, *et al.*, 2004).

Existen numerosas investigaciones de concreto hidráulico adicionado con fibras (naturales o sintéticas de naturaleza tanto orgánica como inorgánica) (Martínez, 2009). Por ejemplo, se ha incrementado la resistencia a la fractura del concreto cuando se añade fibra de vidrio y se varían las condiciones de curado y grado de compactación (Reis, 2007).

En otros estudios se han analizado concretos con concentraciones entre el 10 y el 18% en peso de resina epoxi, en los que se ha mejorado la resistencia a la fractura con la adición del 1% en peso de fibra de carbono (Reis y cols., 2004).

1.1.7.1.1 Concreto reforzado con fibras o partículas poliméricas

Las investigaciones sobre concretos a los cuales se les ha incorporado material polimérico se inician en la década de los 60's, con la adición de resinas a morteros que se utilizaban en el revestimiento de edificios; otros concretos elaborados a base de cemento Pórtland se fabricaron con el fin de mejorar la adherencia y la resistencia al desgaste (Falcinelli, 2002; ACI, 2009).

En las últimas décadas se han realizado trabajos a nivel internacional sobre concreto reforzado con fibras y partículas de polímeros como: polipropileno (PP), poliestireno (PS), politereftalato de etileno (PET) y polietileno (PE) obteniendo variadas propiedades de acuerdo a la naturaleza y tamaño del agregado (Tomás, 2005; Israngkura y Ungkoon, 2010).

Saradhi y Ganesh emplearon PS y cenizas volátiles como agregado ligero en concretos y morteros, los que presentaron aumento continuo en las resistencias a la compresión hasta 90 días, gran reducción en el peso de las muestras y buena resistencia a la corrosión y a la permeabilidad (Saradhi y Ganesh, 2005).

Específicamente Wang *et al.*, estudiaron los efectos del PET como agregado a las propiedades del concreto, encontrando que la densidad de dicho compuesto es 50% menor que la del agregado normal, pero la resistencia a la compresión a 28 días disminuyó conforme aumentaba la cantidad de agregado debido a la degradación del polímero dentro de la matriz cementante (Wang-Choi, *et al.*, 2005).

Silva *et al.*, observaron la degradación de fibras de PET en materiales a base de cemento, probando especímenes de hasta 164 días. Los resultados demostraron que la dureza disminuyó con el tiempo, debido a la degradación de las fibras de PET por hidrólisis alcalina, cuando éstas se encuentran inmersas en la matriz del cemento (Silva, *et al.*, 2005).

En lo que se refiere a aspectos ambientales, se han efectuado investigaciones que demuestran el efectivo uso del PET reciclado como refuerzo en concreto hidráulico. Los materiales resultantes, ofrecen un atractivo costo-beneficio derivado del ahorro de energía empleada en su fabricación y presentan propiedades consistentes e incluso optimizadas, que permiten la disposición a largo plazo del residuo plástico.

En este sentido, Rebeiz en 1995, obtuvo un concreto de buena calidad y propiedades mecánicas altamente mejoradas, al utilizar RPET (reciclado químicamente) mezclándolo con cemento Pórtland, grava, arena y cenizas volátiles en proporciones adecuadas. Se propuso que el uso de RPET puede ayudar a disminuir los costos de fabricación del concreto, al reducir la energía requerida, permitiendo la disposición a largo plazo del plástico de desecho.

En dicha investigación, se evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo sobre el módulo de compresión y flexión, además de las propiedades de contracción, expansión térmica y deformación, encontrando que el material puede lograr más del 80% de resistencia en un día (Rebeiz, 1995).

Los efectos de agregados ligeros de RPET proveniente de botellas post-consumo en concreto reforzado fueron analizados por Yun-Wang y colaboradores, quienes realizaron pruebas de compresión, resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y densidad entre otras, encontrando que la compresión a 28 días con una concentración de PET del 75%, disminuye aproximadamente un 33% en comparación con el concreto control. En cuanto a la densidad, se encontraron valores de entre 1940 a 2260 kg/m³; la eficiencia estructural decrece conforme aumenta la cantidad de agregado plástico, sin embargo, la trabajabilidad del composito mejoró en un 123% (Yun-Wang, *et al.*, 2004).

En el Departamento de Polímeros y Pigmentos del Centro Nacional de Investigación en El Cairo, Egipto, se sintetizó un concreto polimérico con residuos de mármol y PET reciclado como relleno, con la finalidad de reducir la cantidad de residuos plásticos en ese sitio. El poliéster insaturado se obtuvo a partir de la reacción de oligómeros (producidos por despolimerización del PET de envases plásticos) con anhídrido maleico y ácido adípico, posteriormente mezclado con monómero de estireno en una relación 40:60 en peso, el cual se agregó al concreto. Después se midió la resistencia mecánica y química así como la absorción de agua, con la finalidad de evaluar la durabilidad del mismo. Se logró una baja porosidad aparente y mínima absorción de agua (Tawfik y Eskander, 2006).

Otro estudio realizado durante 2007 en la Universidad Jules Verne en Francia, describe el uso innovador de PET obtenido a partir de envases plásticos como sustituto parcial o total de la arena, en compositos de aplicación en la construcción. Se fabricaron especímenes de concreto a los que se agregaron fracciones de arena del 2 al 100%, que posteriormente fueron sustituidas por el mismo volumen de PET granulado a diferentes tamaños de partícula, determinando la densidad y características mecánicas del material obtenido. Se empleó microscopía electrónica de barrido para estudiar la relación entre las propiedades mecánicas y la microestructura del concreto. Los resultados muestran que el reemplazo de arena por debajo del 50% en volumen con PET granulado a un tamaño de 5 mm, no afecta la resistencia a la compresión ni a la flexión (Yazoghli, 2007).

Ochi y colaboradores describen un método de reuso del PET proveniente de botellas plásticas para producir concreto reforzado al 3%, que fue aplicado como soporte en la mina Hishikari y pavimentos en Japón. En este caso, los pellets se obtuvieron por fusión y estiramiento de los envases; los monofilamentos fueron cortados a tamaño de fibras a las que se les evaluó flexión, humedecimiento, y resistencia frente a álcalis. Las mediciones de propiedades mecánicas del concreto reforzado por este método, mostraron un incremento considerable (Ochi, *et al.*, 2007).

En Korea, se realizaron pruebas de fluidez a corto tiempo en concreto polimérico que fue elaborado con carbonato de calcio, cenizas y resina poliéster insaturada obtenida a partir de PET reciclado, con el fin de predecir el comportamiento del material con respecto al tiempo. Los resultados muestran que los valores de fluidez se incrementan cuando se

aumenta la tensión aplicada, sin embargo los datos no fueron proporcionales debido a los comportamientos viscoelásticos no lineales del CP con PET reciclado (Byung-Wan *et al.*, 2007).

También en Italia se realiza investigación sobre concreto reforzado con fibras de PET post-consumo provenientes de botellas; los resultados muestran que la adición de pequeñas cantidades del plástico reciclado aumentan la resistencia del compuesto y retardan el agrietamiento debido a que la geometría particular de las fibras, ayuda a unir el concreto en las secciones fisuradas (Foti, 2011).

Recientemente Ávila, *et al.*, analizaron los efectos sobre las propiedades mecánicas de un concreto hidráulico en el cual se sustituyó arena con RPET en porcentajes del 1, 2.5 y 5% a tres diferentes tamaños de partícula: 3, 1.5 y 5 mm. Lo anterior se realizó mediante pruebas de resistencia a la compresión realizadas a los 7 y 28 días de fraguado con la subsecuente determinación del módulo de elasticidad y deformación unitaria. Los resultados obtenidos para los correspondientes tiempos de fraguado de las probetas testigo se compararon con los especímenes adicionados con RPET, concluyendo que el mayor módulo de Young se obtuvo empleando RPET de 0.5 mm a una dosis de 2.5%. En el mismo sentido, el tamaño de RPET es inversamente proporcional al módulo de Young y las deformaciones tienden a disminuir pero los esfuerzos máximos aumentan en magnitud entre menor tamaño de PET se considere (Ávila, *et al.*, 2013).

Como se observa, existen numerosas investigaciones relacionadas con el reciclaje del PET y su posterior reutilización como agregado en materiales de construcción; los procedimientos empleados son generalmente de naturaleza mecánica o química, sin embargo, en la actualidad existen técnicas alternativas poco usadas que están siendo probadas y que utilizan la radiación gamma para el mismo fin. En otro sentido, la radiación gamma también mejora las propiedades mecánicas del concreto reforzado. A continuación se aborda esta temática.

1.1.8 Empleo de la radiación gamma en concreto hidráulico

En el concreto, una alternativa que ha probado ser eficiente para aumentar los valores de resistencia, es el uso de la radiación gamma a través de dos métodos:

- a) Modificación de las propiedades estructurales de los refuerzos sintéticos y su posterior incorporación a las mezclas de resina poliéster y agregados minerales.
- b) Irradiación directa del concreto con las fibras o partículas poliméricas incluidas.

Estudios recientes confirman que los concretos poliméricos que son irradiados directamente, tienen valores de resistencia a la compresión mayores que los concretos elaborados con fibras previamente irradiadas, diferencia que se aprecia notablemente para dosis altas de radiación (100 kGy). Dicho efecto está presente para los valores de deformación y de módulo de elasticidad (Galindo, 2007; Martínez, 2009).

A pesar de lo anterior, son escasas las investigaciones encaminadas a evaluar el efecto de la radiación gamma en concretos (Martínez-Barrera *et al.*, 2008; Stankovik, *et al.*, 2010). Uno de los pocos trabajos en el área, fue desarrollado por Martínez-Barrera, donde se realizó la modificación de fibras del nylon-6 a dosis de 5, 10, 50, y 100 kGy de radiación gamma; en este caso, se elaboraron las muestras y se midió la resistencia a la compresión. Los valores más altos de resistencia a la compresión del composito se lograron con fibras irradiadas a 50 kGy y añadidas al 2% en volumen; la resistencia a la compresión fue de 122.2 MPa, con respecto a 35 MPa para el concreto simple (Martínez-Barrera, 2005; Martínez y Brostow, 2009).

En otro aspecto, se estudió el efecto de la radiación gamma en las propiedades mecánicas del concreto solidificado para predecir su comportamiento en estructuras para seguridad nuclear. Las muestras se expusieron a la radiación gamma a dosis de 500 kGy y se concluyó que ésta afecta de manera negativa las propiedades mecánicas, pero disminuye la porosidad del concreto, lo que se atribuye a la formación de calcita (CaCO_3) en un medio de CO_2 (Voda'k *et al.*, 2005).

Según se observa, después de la irradiación las principales propiedades mecánicas que se analizan y relacionan con los cambios microestructurales en el concreto son: la resistencia a tensión, a la compresión, al impacto, así como las deformaciones en el punto de cedencia y ruptura. Los efectos producidos pueden ser controlados mediante una dosis apropiada de radiación, con lo que se transforma la superficie obteniendo un material más rugoso y agrietado que permite lograr una mayor compatibilidad con la matriz cementante (Galindo, 2007; Martínez, 2009).

Como se ha descrito, el uso de la radiación gamma presenta ventajas tanto para el reciclaje de PET como en la mejora de las propiedades del concreto. Es por ello que se planteó el presente proyecto de investigación como una metodología alternativa para el reciclaje post-consumo y reuso de dicho material plástico.

1.2 Justificación

El siglo XXI ha conllevado un uso casi ilimitado de los plásticos; los productos elaborados con estos materiales se encuentran presentes en la vida cotidiana constituyendo o formando parte de objetos como muebles, juguetes, piezas de automóvil y recipientes para alimentos, solo por mencionar algunas aplicaciones. Su empleo contribuye al desarrollo de la tecnología para el beneficio de la humanidad, al ser materiales con mayor resistencia y mejores propiedades.

Sin embargo, con el desarrollo de la industria del plástico desde hace aproximadamente 50 años, también se promueve indiscriminadamente el uso de envases “desechables” para transportar y contener toda clase de artículos, los que después de una muy corta vida útil, se convierten en basura, contribuyendo a deteriorar el entorno ya que al degradarse entran en las cadenas alimenticias de animales, plantas y del mismo ser humano. Evidentemente lo anterior ha generado una crisis ambiental de dimensiones mundiales.

Debido a la falta de acceso al agua potable, México se ha convertido en el mayor comprador per cápita de agua embotellada. De acuerdo al último reporte de la Beverage Marketing Corporation publicado en mayo del 2014, la ingesta por persona es mayor de 234 litros al año, por lo que miles de toneladas de envases de PET se acumulan en el país gracias al excesivo consumo de agua purificada.

El gasto per cápita es más del doble que en los Estados Unidos (110 L) y se encuentra muy por encima del de España (119 L). El consumo de agua embotellada en México representa el 13% de las ventas mundiales que han aumentado sin parar con un crecimiento anual de 8.1%. Solo entre 2004 y 2009 este mercado creció 40%. Actualmente, la venta de agua embotellada asciende a 26,032 millones de litros al año, de los cuales se estima que 18,222 millones (70%) fueron comercializados en garrafón y 7,809 millones (30%) en botellas individuales, con todas las consecuencias que esto implica para la economía familiar y en particular para el ambiente.

Se estima que en el año 2013 el desecho masivo de envases fabricados con PET alcanzó en México más de 7800 millones de botellas de agua embotellada en presentaciones no retornables, lo cual agudiza los problemas de generación de desechos y manejo municipal de basura sólida debido a que éstos no son biodegradables.

Lo anterior, representa el desecho diario de más de 21.3 millones de envases para bebidas, de los cuales el 80% van a parar a tiraderos a cielo abierto, a la orilla de carreteras, a ríos, o son enterradas bajo tierra. Durante 2010, en la República Mexicana sólo el 20% de las botellas de PET eran recicladas (2 de cada 10), sin embargo para 2014 este valor alcanzó el 52% (Beverage Marketing Corporation, 2014).

El impacto ambiental negativo que desde hace algunos años está ocasionando la elevada generación e inadecuada disposición de los envases de PET, condujo a plantear en este trabajo de investigación el reciclaje del plástico por radiación gamma como una metodología alternativa y limpia encaminada a su reducción y reuso. El RPET así producido puede ser incorporado al concreto como sustituto de los agregados corrientemente utilizados (arena o grava por ejemplo) para mejorar sus propiedades físicas, químicas y mecánicas, lo que en países en vías de desarrollo, constituye un modo viable de reducir la contaminación originada por el PET post-consumo.

Dado que tradicionalmente el reciclaje de PET en México se efectúa por métodos mecánicos o químicos, son necesarios estudios que conduzcan al desarrollo de conocimientos sobre el uso de la radiación gamma como una tecnología alternativa a las comúnmente utilizadas. De esta forma, se podrá contar con una herramienta útil y sustentable con el ambiente que ayudará a reducir el volumen de residuos generados y con cuyo uso, es posible además de obtener beneficios en el entorno, producir un concreto más ligero y ambientalmente amigable.

1.3 Hipótesis

Mediante la modificación por radiación gamma de las propiedades fisicoquímicas del PET de desecho, es posible obtener un material reciclado adecuado y compatible para su reuso como sustituto del agregado fino en concreto, que permita el mejoramiento de las propiedades mecánicas del mismo.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo General:

Evaluar los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades fisicoquímicas del PET de desecho para su reuso como material reciclado sustituto de agregado fino en concreto.

1.4.2 Objetivos Específicos:

- Reducir el tamaño de partícula de envases de PET mediante un proceso de molienda a 0.5, 1.5 y 3.0 mm.
- Irradiar las partículas de PET a través del empleo de radiación gamma a 100, 150 y 200 kGy.
- Caracterizar las partículas de PET sin irradiar e irradiadas mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microanálisis de dispersión de rayos X (SEM-EDS), espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopía ultravioleta (UV).
- Elaborar probetas de concreto hidráulico reforzado con partículas de PET reciclado (irradiado y sin irradiar en tamaño de 0.5, 1.5 y 3.0 mm) sustituyendo arena al 1.0, 2.5 y 5.0% en volumen.
- Irradiar las probetas de concreto a 100, 150 y 200 kGy de radiación gamma.
- Realizar pruebas mecánicas a las probetas de concreto (resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y deformación unitaria).
- Caracterizar morfológicamente las probetas de concreto reforzado (pre y post-irradiado) obtenido mediante SEM-EDS.
- Comparar los resultados obtenidos para las probetas pre y post-irradiadas a los diferentes tamaños y porcentajes de PET evaluados.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA

2.1.1 Material y reactivos:

- Envases de PET post-consumo de una misma marca y presentación.
- Cemento Pórtland compuesto marca Cemex-Tolteca (CPC 40R según norma NMX-C-414-ONNCCE-2010).
- Arena sílica comercial (que pasa malla 14).
- Grava comercial (retenida en tamiz 3/8”).
- Agua de la llave.
- Moldes metálicos de 10 x 5 cm.
- Mallas metálicas (# 6, 10, 14, 18 y 35), correspondientes a 3.3, 2.0, 1.4, 1.0 y 0.5 mm respectivamente.

2.1.2 Equipo:

- Molino SG Granulator[®] modelo SG-2324E.
- Máquina universal multiensayo marca Controls[®] de 220 V con capacidad de 30 toneladas.
- Microscopio electrónico de barrido con EDS marca JEOL modelo JSM-5200; resolución de 3.0 nm con una capacidad de 0.5 a 30 kV de aceleración.
- Espectrofotómetro IR con aditamento ATR y detector de fotoconductividad marca Bruker, modelo Tensor 27.
- Espectrofotómetro UV/Vis/NIR con lámpara de halógeno marca Varian, modelo Cary 5000.
- Irradiador gamma Transelektro[®] provisto con una fuente de ⁶⁰Co.

2.2 MÉTODO

2.2.1 Diagrama de flujo:

Los pasos para la realización del presente proyecto se esquematizan en el siguiente diagrama (Figura 9):

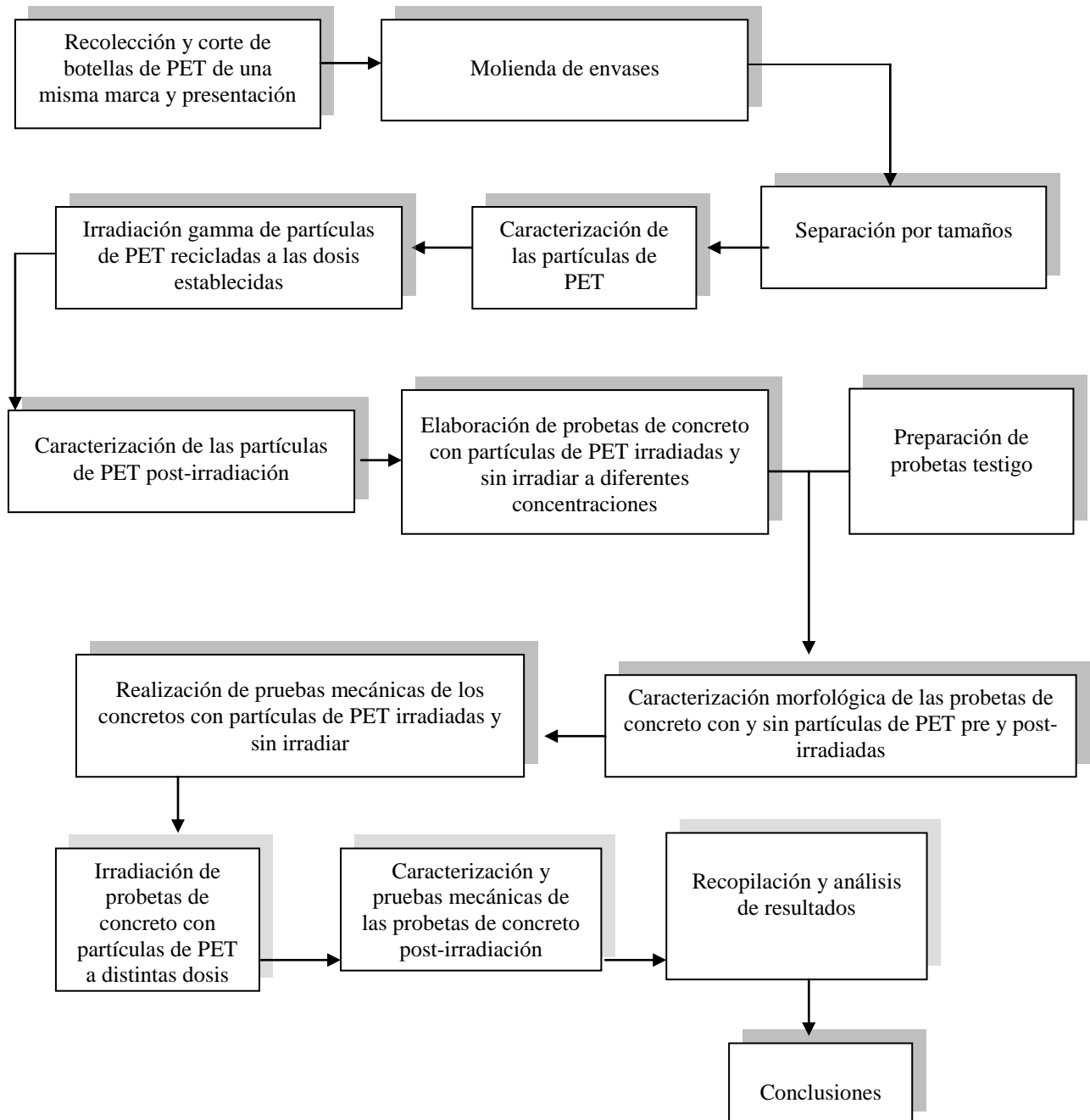


Figura 9. Diagrama de flujo de la metodología

2.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.3.1 Acopio, molienda y tamizado de envases de PET post-consumo

El acopio de botellas de PET consistió en reunir envases post-consumo de una misma marca y presentación. Posteriormente las botellas se cortaron de manera longitudinal en tiras de 5 cm de largo x 5 mm de ancho para después realizar un segundo corte hasta tener hojuelas de 10 x 5 mm en promedio (a fin de lograr tamaño homogéneo y hacer el corte más fácil, se empleó únicamente el cuerpo del envase excluyendo el cuello y la base). Una vez realizado lo anterior, el PET se sometió a un proceso de molienda durante una hora en un molino SG Granulator[®] modelo SG-2324E con una fuente de 230 V y 5500 W.

Enseguida, el material se tamizó durante 45 minutos utilizando mallas de las siguientes aberturas (en mm) 3.36, 2.0, 1.4, 1.0 y 0.5 para obtener la distribución de tamaños. En este caso se utilizaron muestras de PET retenidas en los tamices correspondientes a 3.0, 1.0 y 0.5 mm; los tamaños fueron seleccionados intencionalmente por debajo de los reportado en investigaciones anteriores con el fin de evitar problemas relativos a la homogeneidad y trabajabilidad de la mezcla (Saikia, 2013).

2.3.2 Irradiación gamma de partículas de PET recicladas

La irradiación del RPET a los tres distintos tamaños de partícula se realizó empleando un irradiador gamma Transelektro[®] provisto con una fuente de ⁶⁰Co. Se aplicaron tres dosis correspondientes a 100, 150 y 200 kGy a una velocidad de 3 kGy/h.

2.3.3 Caracterización de las partículas de PET recicladas pre y post-irradiadas

La caracterización se llevó a cabo mediante análisis morfológicos y de composición. Para evaluar cambios estructurales y/o funcionales, tamaño de partícula y composición química se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido con microanálisis de dispersión de rayos X (MEB-EDS en modo electrónico secundario) así como espectroscopías infrarroja (IR) y ultravioleta (UV), cuyos fundamentos se describen en el ANEXO 2.

2.3.4 Fabricación de los especímenes de concreto

Éstos fueron elaborados en moldes cilíndricos de 10 x 5 cm, empleando CPC 40R, arena sílica (tamaño 1.4 mm), grava (tamaño máximo 9.5 mm) y agua. La proporción de cada componente en la mezcla fue 1/2.75 para cemento/agregados con una proporción agua/cemento de 0.485, que se mezclaron en concordancia a la norma ASTM C-305-14

Los agregados (arena y grava) se obtuvieron de minas mexicanas ubicadas en Calimaya, México y Tula, Hidalgo respectivamente. A los agregados se les realizó el correspondiente análisis granulométrico (según normas NMX-C-077-1997-ONNCCE y NMC-C-111-ONNCCE-2004) arrojando los datos reportados en las Tablas 3 y 4. En este caso, la arena cumple con el contenido de finos establecidos por normatividad.

Tabla 3. Granulometría para la arena sílica (módulo de finura = 1.59)

Tamaño de malla (#)	Retenido (g)	% Retenido (individual)	% Retenido (acumulado)
16	0.0	0.0	0.0
30	79.0	29.0	29.0
50	74.9	27.0	56.0
100	52.4	19.0	75.0
200	36.9	13.0	88.0
Bandeja inferior	33.7	12.0	100.0

Tabla 4. Granulometría para la grava

Tamaño de malla (pulg)	Retenido (g)	% Retenido (individual)	% Retenido (acumulado)
3/4	0.0	0.0	0.0
3/8	20.3	2.0	2.0
4	902.8	91.0	93.0
8	57.8	6.0	99.0
Bandeja inferior	7.0	1.0	100.0

2.3.4.1 Elaboración de probetas testigo

Se fabricaron 3 lotes de 6 especímenes cada uno conforme a la norma del Instituto Americano del Concreto (ACI 211.1) con la siguiente formulación (Tabla 5):

Tabla 5. Composición de la mezcla de concreto para las probetas testigo

Cemento Pórtland (g)	Arena Sílica (g)	Grava (g)	Agua (g)
420.0	918.0	1152.0	413.0

Las probetas se elaboraron utilizando la técnica de moldeo por apisonamiento, que consistió en verter la mezcla en los moldes, en tres capas iguales y en cantidad suficiente para cubrir la tercera parte de la altura del recipiente; posteriormente se apisonó, repitiendo este procedimiento para las dos capas restantes. Las probetas se descimbraron después de 24 horas y fueron sometidas a un proceso de curado bajo condiciones controladas de temperatura y humedad relativa ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ y 95%) de acuerdo a la norma ASTM C/192/C

192M-00. Las condiciones del cuarto húmedo se establecieron de acuerdo con la norma ASTM C-511.

Posteriormente, a los especímenes se les realizaron pruebas mecánicas de resistencia a la compresión, una vez transcurridos 7 y 28 días de fraguado (norma ASTM C 39/C 39M-14), como se describe más adelante.

2.3.4.2 Elaboración de probetas con RPET

En este trabajo de investigación se consideraron tres diferentes tamaños de partícula de PET reciclado: 0.5, 1.5 y 3.0 mm. Para cada tamaño, se sustituyó arena en tres distintos porcentajes en volumen: 1.0, 2.5 y 5.0 %, según se observa en la Tabla 6:

Tabla 6. Composición de la mezcla de concreto con PET reciclado

PET (% vol)	PET (g)	Cemento Pórtland (g)	Arena Sílica (g)	Grava (g)	Agua (g)	Volumen Total* (cm ³)
1.0	3.2	420.0	914.7	1152.0	413.0	1338.9
2.5	8.1	420.0	909.8	1152.0	413.0	1339.9
5.0	16.3	420.0	901.6	1152.0	413.0	1342.8

*El volumen total se calculó considerando la densidad (g/cm³) de cada material como se muestra a continuación:

- PET: 1.45
- Cemento: 3.15
- Arena sílica: 2.55
- Grava: 2.67
- Agua: 1.00

Estas probetas se formularon, fabricaron y ensayaron de la misma forma que las probetas de concreto testigo, empleando los procedimientos descritos en la sección 2.3.4.1.

2.3.5 Irradiación de especímenes de concreto

Tanto las probetas testigo como aquellas adicionadas con PET a los tres diferentes tamaños de partícula y a las tres distintas concentraciones de prueba, se sometieron a tres dosis de radiación gamma (100, 150 y 200 kGy), después de 28 días de curado.

El procedimiento se realizó utilizando el mismo irradiador gamma Transelektro[®] provisto con una fuente de ⁶⁰Co, a una velocidad de aplicación de 3 kGy/h.

2.3.6. Pruebas mecánicas de los concretos (testigo y con partículas de PET pre y post-irradiación)

2.3.6.1 Resistencia a la compresión

Consistió en someter al total de las probetas a un esfuerzo de compresión axial hasta que alcanzaron su máxima resistencia después de 7 y 28 días de curado (con una tolerancia de $\pm 6h$ y $\pm 28h$, respectivamente), conforme a la norma ASTM C 39/C 39M-14.

Las determinaciones se efectuaron en una máquina universal multiensayo marca Controls[®] de 220 V, con capacidad de 30 toneladas, bajo las siguientes especificaciones:

- Velocidad en fuerza (kg_f/s): 10.00
- Velocidad en posición (mm/min) 0.30
- Límite superior de fuerza (t): 10.00
- Límite inferior de fuerza (t): 0.10
- Límite superior de posición (mm): 5.00
- Límite inferior de posición(mm): -400.00

2.3.6.2 Módulo de elasticidad:

Las probetas se sometieron a un esfuerzo de compresión con incrementos controlados, registrando cada uno de ellos y su correspondiente deformación; posteriormente se graficaron dichos valores para obtener la pendiente de la curva según norma ASTM C 469/ C 469M-14)

2.3.7 Caracterización morfológica estructural de las probetas de concreto (testigo y con partículas de PET pre y post-irradiación):

La superficie de fractura, perfil de agrietamiento y composición elemental de los especímenes de prueba, fueron analizados mediante MEB-EDS con una fuente de 10 keV, considerando distintas ampliaciones (100x, 500x y 1000x) (Girija, 2005; Martínez, 2009).

CAPÍTULO III
RESULTADOS

CAPÍTULO III RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante la realización del proyecto doctoral, que incluyen los siguientes productos de investigación:

- Artículos en revistas indexadas de carácter internacional:
 - 3.1 Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites.
Estado: publicado.
 - 3.2 Modified PET Waste by Gamma Radiation and its Use on the Improvement of Concrete.
Estado: enviado.

- Capítulos de libro en editoriales de carácter internacional:
 - 3.3 Electron Microscopy for the Evaluation of Concrete Surfaces Modified by Gamma Radiation.
Estado: publicado.
 - 3.4 Recent Developments in Polymer Recycling.
Estado: publicado.

En las secciones indicadas anteriormente, se detallan cada uno de ellos.

De la misma forma, en el apartado 3.5 se muestran resultados inéditos que al momento no han sido publicados, los cuales corresponden a gráficas de las pruebas de resistencia mecánica realizadas a las probetas testigo e irradiadas a dosis de 150 y 200 kGy, para los tres tamaños y porcentajes de RPET ensayados y previamente descritos.

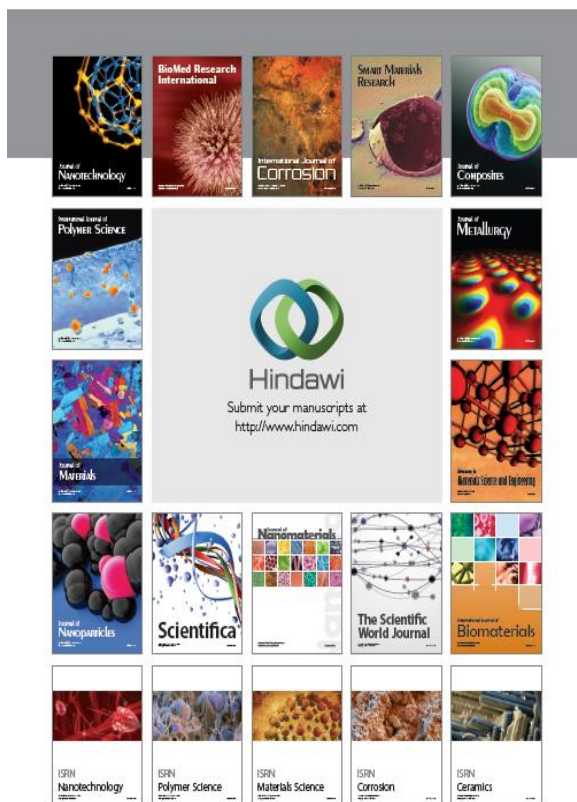
3.1 Artículo 1 (publicado).



Hindawi Publishing Corporation
International Journal of Polymer Science
Volume 2013, Article ID 763276, 6 pages
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/763276>

Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites

Liliana Ávila Córdoba, Gonzalo Martínez-Barrera, Carlos Barrera Díaz, Fernando Ureña Nuñez, and Alejandro Loza Yañez



Hindawi Publishing Corporation
International Journal of Polymer Science
Volume 2013, Article ID 763276, 6 pages
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/763276>



Research Article

Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites

Liliana Ávila Córdoba,¹ Gonzalo Martínez-Barrera,² Carlos Barrera Díaz,³
Fernando Ureña Nuñez,⁴ and Alejandro Loza Yañez⁵

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colon Esquina Paseo Tollocan S/N, 50180 Toluca, MEX, Mexico

² Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km. 12 de la Carretera Toluca-Atlaconulco, 50200 San Cayetano, MEX, Mexico

³ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México Campus El Rosedal, Autopista Ixtlahuaca-Atlaconulco, Km 14.5, 50200 San Cayetano, MEX, Mexico

⁴ Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, 52750 La Marquesa Ocoyoacac, MEX, Mexico

⁵ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Avenida Universidad S/N, Cerro de Coatepec, Ciudad Universitaria, 50110 Toluca, MEX, Mexico

Correspondence should be addressed to Gonzalo Martínez-Barrera; gonzomartinez02@yahoo.com.mx

Received 29 March 2013; Accepted 22 May 2013

Academic Editor: Osman Gencel

Copyright © 2013 Liliana Ávila Córdoba et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Concretes consisting of portland cement (OPC), silica sand, gravel, water, and recycled PET particles were developed. Specimens without PET particles were prepared for comparison. Curing times, PET particle sizes, and aggregate concentrations were varied. The compressive strength, compressive strain at yield point, and Young modulus were determined. Morphological and chemical compositions of recycled PET particles were seen in a scanning electron microscopy. Results show that smaller PET particle sizes in lower concentrations generate improvements on compressive strength and strain, and Young's modulus decreases when the size of PET particles used was increased.

1. Introduction

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most used materials in the packaging of several kinds of products. The packages made with PET are light, transparent, and with high resistance to impact, they do not interact chemically with the contents, and they are not toxic. All these characteristics have made them gain presence in the polymer market and earn a major presence in the global industry. The growth demand in Mexico has been estimated 13% annually since 2000 [1]. Mexico has become the first per capita market of water packaged in PET bottles around the world. The annual average consumption per person is 234 liters; it means 13% of water sold in the whole world via PET bottles takes place in Mexico.

During 2009, the massive PET disposal in Mexico has reached more than 7800 million of nonreturnable bottles, because the nonbiodegradability nature of this material and the solid handle materials in all state jurisdictions have experienced an important impact. Approximately, 21.3 million bottles will be used every day by consumers; it is estimated that only 20% of these bottles will eventually reach the facilities for recycling solid, and the rest will be accumulated in rubbish dumps [2].

PET recycling consists in the transformation of bottles through two different kinds of processes: (1) mechanical process is the most employed physical process to recycle PET. It has three stages that include separation, washing, and grinding of containers. With this process, PET flakes produced can be directly employed without the need of being reprocessed as

pellets in the creation of products by injection or extrusion; (2) chemical process consists of the separation of the basic components or monomers. The methanolysis, glycolysis, and hydrolysis are the elemental processes to achieve this transformation.

One transcendental alternative to recycling PET materials consists of using them as substitute of concrete aggregates. Due to demands of technological development in the construction area, the possibility for generating alternative materials that can be applied with increasing functionality, low costs, and better physical, chemical, and mechanical properties than conventional materials is being explored [3–5].

Fiber-reinforced concrete represents the current tendency to apply more efficient crack-resistant concrete. For instance, PET has been widely used to produce fibers, particles, or flakes to obtain cement-based products with improved properties [6, 7]. Several studies using reinforced concrete with polymer fibers like polypropylene, polystyrene, polyethylene terephthalate, and polyethylene have evidenced variation of concrete properties according to the nature and size of the aggregate [8, 9].

Referring to environmental aspects, Rebeiz concludes that the inclusion of recycled PET can help diminish the production costs of concrete allowing long term disposal of plastics [10].

The effects of light aggregates of recycled PET in reinforced concrete were analyzed by compression, tension resistance, elasticity module, and density. Choi et al. concluded that 28-day compression index using a PET concentration of 75% diminishes approximately by 33% compared to plain concrete; however workability improves by 123% [11].

Another research showed that replacement of sand with less than 50% by volume with 5 mm granulated PET affects neither compression nor flexion strength [12]. Ochi et al. describe a method that can be used to produce concrete-reinforcing PET fiber from used PET bottles. By using this method, concrete and PET fibers are easily mixed with fiber contents as high as 3% [13].

Fibers with lengths of 10, 15, and 20 mm and volume fractions of 0.05, 0.18, and 0.30% related to the volume of the concrete were used. Physical and mechanical characterizations of concrete were performed, including determination of compressive strength, flexural strength, Young's modulus, and fracture toughness, as well as pore analysis using mercury intrusion and scanning electron microscopy. Flexure and impact tests were performed after 28 and 150 days. No significant effects on compressive strength and modulus of elasticity were observed with the addition of fibers [6]. Moreover, Young's modulus decreased as fiber volume increased. At 28 days, concrete flexural toughness and impact resistance increased with the presence of PET fibers, except for the sample with 0.05% by volume [6].

Other authors have made preliminary analysis of concrete reinforced and waste polyethylene terephthalate as an aggregate [14–16].

In the present paper, compressive strength and Young's modulus of cement-based materials with recycled PET were evaluated. Particle sizes and concentrations of recycled PET were obtained from waste bottles.

TABLE 1: Sieve analysis of silica sand (Fineness modulus = 1.59).

Sieve size (number)	Retained (g)	% Retained (individual)	% Retained (cumulative)
16	0	0	0
30	79.0	29	29
50	74.9	27	56
100	52.4	19	75
200	36.9	13	88
Bottom tray	33.7	12	100

TABLE 2: Sieve analysis of gravel.

Sieve size (in)	Retained (g)	% Retained (individual)	% Retained (cumulative)
3/4	0	0	0
3/8	20.3	2	2
4	902.8	91	93
8	57.8	6	99
Bottom tray	7	1	100

2. Materials and Methods

2.1. Specimen Preparation. Before preparing concrete specimens, one set of PET flakes was obtained from recycled PET bottles, in three different sizes: 0.5, 1.5, and 3 mm, and was used in concentrations of 1.0, 2.5, and 5.0% by volume; these values were intentionally selected higher than those reported in previous investigations in order to avoid problems concerning homogeneity and workability, even with the use of plasticizer additives [17].

To obtain PET flakes for being added to concrete, in first stage, PET bottles were collected and cut. In order to achieve homogeneous size and make the cutting easy, only the body was used, excluding the neck and the bottom of them. First cut provided 50 mm long and 5 mm width (in average) PET flakes, and with a second cut, one-fifth of the original size was obtained. Finally, these flakes were submitted to a grinding process for one hour, in an SG Granulator model SG-2324E, and screened for 45 minutes through different sieves (nos. 6, 10, 14, 18, and 35), corresponding to 3.3, 2.0, 1.4, 1.0, and 0.5 mm, respectively.

Different mixes were elaborated with portland cement (OPC); silica sand (1.4 mm size); gravel (9.5 mm maximum size), and water. Proportions of components in the mixes were 1/2.75 for cement/aggregates, with water/cement ratio of 0.485. All materials were mixed according to practice ASTM C-305 [18]. Sand and gravel aggregates were obtained from Calimaya county and Tula Hidalgo, Mexico, respectively.

Sieve analysis of silica sand and gravel aggregates is shown in Tables 1 and 2.

Three different sizes of PET flakes, 0.5, 1.5, and 3.0 mm, were considered for the study, and for each size, three different concentrations of recycled PET particles were considered, 1.0, 2.5, and 5.0% by volume as shown in Table 3.

TABLE 3: Components of concrete with recycled PET.

PET (vol %)	PET (g)	Portland cement (g)	Silica sand (g)	Gravel (g)	Water (g)	Total volume* (cm ³)
1.0	3.26	420	914.7	1152	413	1338.9
2.5	8.17	420	909.8	1152	413	1339.9
5.0	16.33	420	901.6	1152	413	1342.8

*Total volume was calculated considering specific gravity (g/cm³) of each material, as follows: PET (1.45), cement (3.15), silica sand (2.55), gravel (2.67), and water (1.00).

TABLE 4: Physical and mechanical properties of PET.

Mechanical properties	Units	Value
Density	lbs/in ³	0.0499
Water absorption, 24 h	%	0.10
Specific gravity	g/cm ³	1.38
Tensile strength at break, 73°F	psi	11,500
Tensile modulus, 73°F	psi	4 × 10 ⁵
Elongation at break, 73°F	%	70
Flexural strength, 73°F	psi	15,000
Flexural modulus, 73°F	psi	4 × 10 ⁵

2.2. *Physical and Mechanical Properties of PET.* For reference, some physical and mechanical properties of PET are presented in Table 4.

After mixing, concrete cylindrical specimens (2.0'' diameter and 4.0'' long) were molded. After 24 hours, they were placed in a controlled temperature room (at 23.0 ± 2.0°C and 95% of relative humidity according to ASTM C/192 M-00) [19], with the surface exposed to moisture. The moist room conditions were the same as above, according to ASTM C-511 [20]. It is important to remark that PET flakes replaced silica sand.

2.3. *Mechanical Tests.* Compressive strength evaluation of all concrete cylindrical specimens was carried out in a universal testing machine model 70-S17C2 (Controls, Cernusco, Italy), according to ASTM C-39M-01 [21], located at Laboratory of Research and Development of Advanced Materials (LIDMA) of the Autonomous University of the State of Mexico (UAEM). Specimens were tested after 7 and 28 days of moist curing. Testing tolerance allowed for the specimens was 7 days ± 6 hours and 28 days ± 12 hours.

2.4. *Morphological Characterization.* Before mechanical testing, some PET flakes were dried in a rotovapor for 24 hours; then their surfaces, particle size distribution, and chemical composition were analyzed by a scanning electron microscopy (SEM) in a JEOL model JSM-5200 machine, in the secondary-electron mode.

3. Results and Discussion

The composition and morphological surface of recycled PET particles were evaluated by a scanning electron microscopy

TABLE 5: Compressive strength values of plain concrete.

Curing time (days)	Compressive strength (MPa)
7	19.36
28	26.76

with EDS. The composition shows 72.55% of carbon and 27.45% of oxygen.

Recycled PET particles varying from 134 μm to 1 mm were obtained following a first cutting process of PET bottles (Figure 1(a)). Applying a continuous cutting process, PET particle sizes diminish as seen in Figure 1(b), with sizes less than 100 μm. In the present work, we decided to use PET particles ranging from 0.5 to 3.0 mm.

3.1. *Compressive Strength.* Compressive strength values of plain concrete are reported in Table 5.

Compressive strength values of concretes made with PET are shown in Figure 2. Analysis in terms of (a) PET particle size, (b) PET particle concentration, and (c) curing time was realized. Values of concrete strength range from 10.0 to 21.3 MPa, with a maximum improvement of 40% when 1.5 mm PET particles is added. Concretes without PET particles show moderate values, but when adding different sizes and volume percentages of PET particles, compressive strength increases. Moreover, the compressive strength values increase progressively for curing times ranging from 7 to 28 days given the condition that PET particle sizes do not exceed 1.5 mm as found in this investigation. Such behavior can be related to the presence of non degradable material (PET), which in principle can reduce the cement hydration. This is based on results, due to the fact that compressive strength at 7 days is less than the one obtained at 28 days.

According to PET particle size, the values are higher for concrete with 1.5 mm PET particles and lower for those with 3.0 mm PET particles. Moreover, the highest values are obtained for 2.5% by volume of PET particles. As it is known, the strength of materials can be improved by blending, insertion of fibers, using fillers, and/or combinations of these techniques. Smaller particles usually provide more reinforcement.

3.2. *Compressive Strain at Yield Point.* Results for compressive strain at the yield point are presented in Figure 3. The values for concretes with PET particles vary from 0.0032 to 0.009 mm/mm, higher than standard values for portland cement (OPC) concrete (0.003 mm/mm).

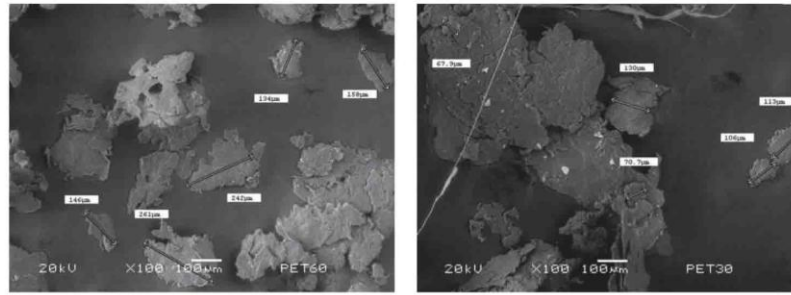


FIGURE 1: SEM images of (a) cut PET and (b) grinded PET.

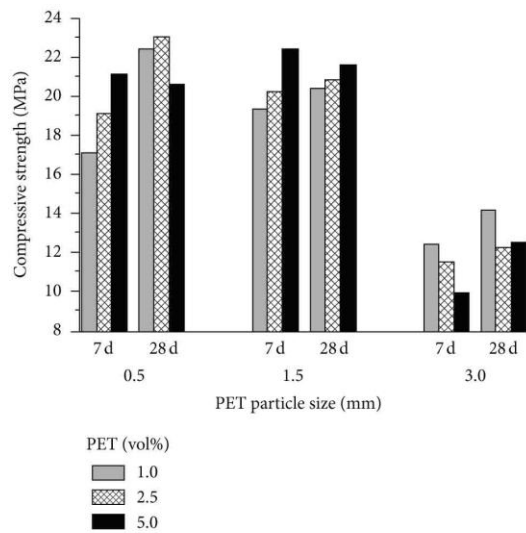


FIGURE 2: Compressive strength of concrete with recycled PET particles.

Different behaviours for concretes are seen. For concrete with PET particles of 0.5 mm and 1.5 mm of size, a continuous increase of compressive strain as a function of time can be observed. The highest compressive strain values are for concrete with 1.5 mm PET particles, followed by concrete with 0.5 mm PET particles. Nevertheless, bigger PET particle sizes (3.0 mm) generate lower compressive strain values.

In terms of time dependence, at 28 days of curing time, a minimum and maximum can be seen when using 0.5 mm or 1.5 mm, respectively. The PET particle concentration constitutes a minority component but plays a role in enhancing the compressive strain values with respect to concrete made with 3.0 mm PET particle size. The values decrease for higher concentration of PET particles and higher sizes, comparing results of concrete tested with PET. Thus, higher sizes mean detrimental values for strain. This can be noticed in Figure 2 where compressive strength shows roughly 40% higher values

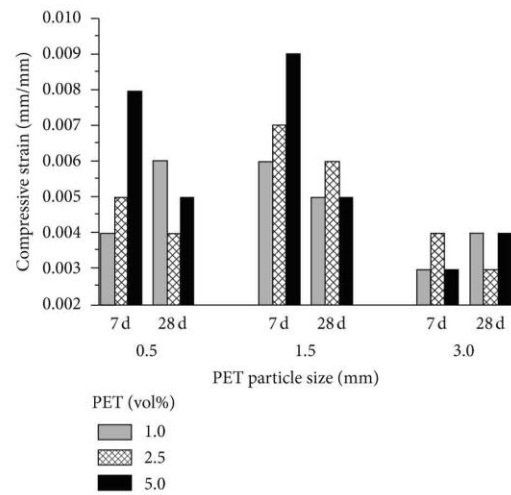


FIGURE 3: Compressive strain of concrete with recycled PET particles.

for 0.5 and 1.5 mm PET particle sizes than values obtained for 3.0 mm PET particle size. From Figure 2 and results shown in Table 5, it can be seen that compressive strength of plain concrete increased by 12% compared to concrete made with 1.5 mm PET particle size (which was the best result with PET), and the lowest strength was obtained in concrete made with 3 mm PET particle size (46% compared to plain concrete).

3.3. Modulus of Elasticity under Compression. Figure 4 shows modulus of elasticity of concretes under compression; the values range from 1.1 to 5.2 GPa, which means a maximum improvement of 153% with respect to plain concrete when PET particles are added. The highest values are for concrete with 1.5 mm PET particles at a concentration of 2.5% by volume and 28 days of curing time. On the other hand, the lowest value was obtained with 3.0 mm PET particle size, at a concentration of 5.0% by volume and 28 days of curing

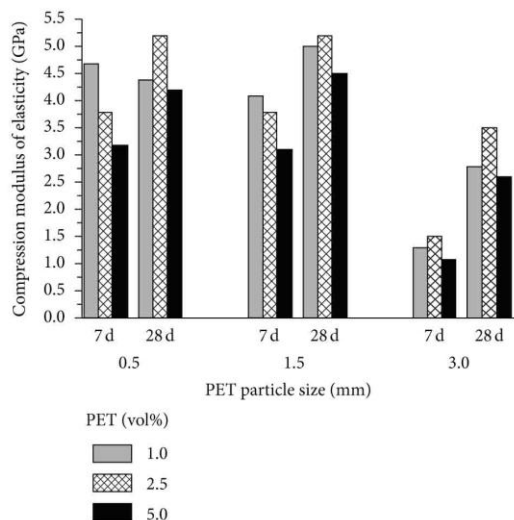


FIGURE 4: Modulus of elasticity under compression of concrete with recycled PET particles.

time. In general, the time dependence of concretes with PET particles shows maximum values at 28 days.

When analyzing elasticity results depending on PET particle size, the values are increasing from 0.5 mm to 1.5 mm, but for 3.0 mm the values decrease.

Finally, the highest Young's modulus was obtained with 0.5 mm PET particles and 2.5% by volume of PET in the concrete mix. For 1.5 mm PET particles, Young's modulus is quite the same for every dose of PET used (1.0, 2.5, and 5.0% by volume).

4. Conclusions

As expected, mechanical properties of the concrete depend on the PET particle size and its concentration. Lower sizes and concentrations of PET particle create less space in the concrete, and in consequence the compressive strength and the compression strain increase and Young's modulus decreases when the size of PET particles used was increased. Whenever less PET size is used in the concrete mix, deformations tend to be lower but maximum stresses are increased in magnitude.

The highest compressive strength was obtained for PET particle sizes of 0.5 mm and 2.5% volume and cured for 28 days, while the highest strain values were detected for 1.5 mm and 5.0% volume and cured for 7 days.

On the other hand, in absolute terms, the highest Young's modulus was obtained using 0.5 mm PET at a 2.5% dose in the concrete mix. We can also conclude that PET size has an inverse relationship to the Young's modulus obtained, which means as less PET size is used, Young's Modulus increases.

Acknowledgments

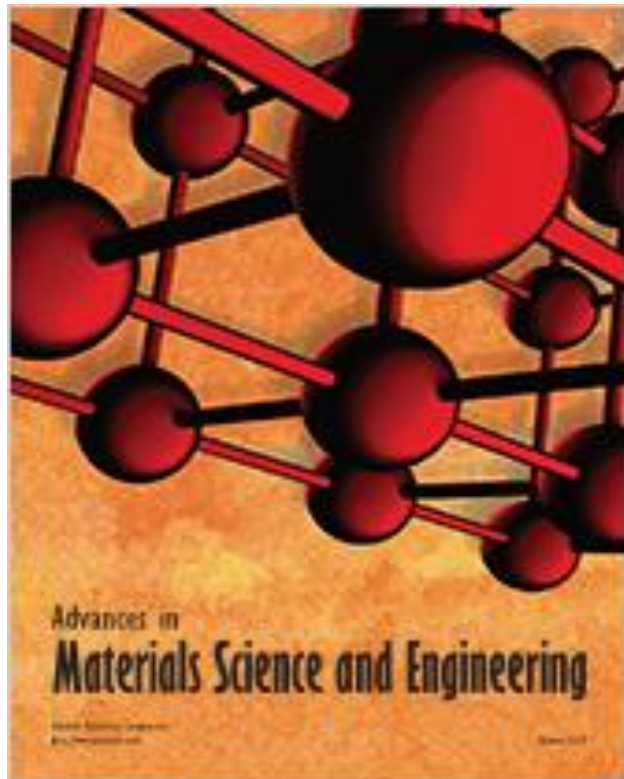
The authors thank the National Council of Science and Technology of México (CONACYT) for the scholarship support and for the achievement of this research and Environmental Sciences Graduate Program of Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM). They thank also Eng. Carlos Uriel de la Rosa Serrano, Professor José Saturnino Pérez Fajardo (chief of Materials Laboratory of Faculty of Engineering of Universidad Autónoma del Estado de México), and Mr. Arcadio Estrada Nava for the technical support.

References

- [1] J. Treviño, "Asociación para Promover el Reciclado del PET," A.C. APREPET. México, 2001, <http://www.aprepet.org.mx/>.
- [2] "Beverage Marketing Corporation Report," Tech. Rep., The Global Bottled Water Market, 2010, <http://www.beveragemarketing.com/>.
- [3] J. P. Schaffer, "Materiales compuestos," in *Ciencia y Diseño de Ingeniería de Los Materiales*, pp. 552–581, Compañía Editorial Continental, México city, México, 2000.
- [4] K. Gurudatt, P. De, A. K. Rakshit, and M. K. Bardhan, "Dope-dyed polyester fibers from recycled PET wastes for use in molded automotive carpets," *Journal of Industrial Textiles*, vol. 34, no. 3, pp. 167–179, 2005.
- [5] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de La Ciencia e Ingeniería de Materiales*, McGraw Hill, New York, NY, USA, 2006.
- [6] F. Pelisser, M. O. Klegues, P. J. Gleize, and R. H. Ramos, "Mechanical properties of recycled PET fibers in concrete," *Materials Research*, vol. 15, no. 4, pp. 1–8, 2012.
- [7] J. T. San-José, I. Vegas, and A. Ferreira, "Reinforced polymer concrete: physical properties of the matrix and static/dynamic bond behaviour," *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, no. 9–10, pp. 934–944, 2005.
- [8] M. E. Tawfik and S. B. Eskander, "Polymer concrete from marble wastes and recycled poly(ethylene terephthalate)," *Journal of Elastomers and Plastics*, vol. 38, no. 1, pp. 65–79, 2006.
- [9] B. Israngkura and Y. Ungkoon, "Bond performance of fiber reinforced polymer (FRP) bars in Autoclaved Aerated Concrete," *Journal of Civil Engineering and Architecture*, vol. 4, pp. 41–44, 2010.
- [10] K. S. Rebeiz, "Time-temperature properties of polymer concrete using recycled PET," *Cement and Concrete Composites*, vol. 17, no. 2, pp. 119–124, 1995.
- [11] Y.-W. Choi, D.-J. Moon, J.-S. Chung, and S.-K. Cho, "Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete," *Cement and Concrete Research*, vol. 35, no. 4, pp. 776–781, 2005.
- [12] O. Y. Marzouk, R. M. Dheilly, and M. Queneudec, "Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites," *Waste Management*, vol. 27, no. 2, pp. 310–318, 2007.
- [13] T. Ochi, S. Okubo, and K. Fukui, "Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber," *Cement and Concrete Composites*, vol. 29, no. 6, pp. 448–455, 2007.
- [14] J. M. L. Reis and E. P. Carneiro, "Evaluation of PET waste aggregates in polymer mortars," *Construction and Building Materials*, vol. 27, no. 1, pp. 107–111, 2012.
- [15] D. Foti, "Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers," *Construction and Building Materials*, vol. 25, no. 4, pp. 1906–1915, 2011.

- [16] N. Saikia and J. de Brito, "Waste polyethylene terephthalate as an aggregate in concrete," *Materials Research*, vol. 16, no. 2, pp. 341-350, 2013.
- [17] American Concrete Institute-ACI Committee, *ACI 544. IR-96: State of the Art Report on Fiber Reinforced Concrete*, chapter 4, ACI Committee, Detroit, Mich, USA, 1996.
- [18] American Society for Testing Materials (ASTM), *Standard Practice For Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency*, 1999.
- [19] American Society for Testing Materials (ASTM), *Standard Practice For Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory*, 2000.
- [20] American Society for Testing Materials (ASTM), *Standard Specification For Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks Used in the Testing of Hydraulic Cements and Concrets*, 1998.
- [21] American Society for Testing Materials (ASTM), *Standard Test Method For Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens*, 2001.

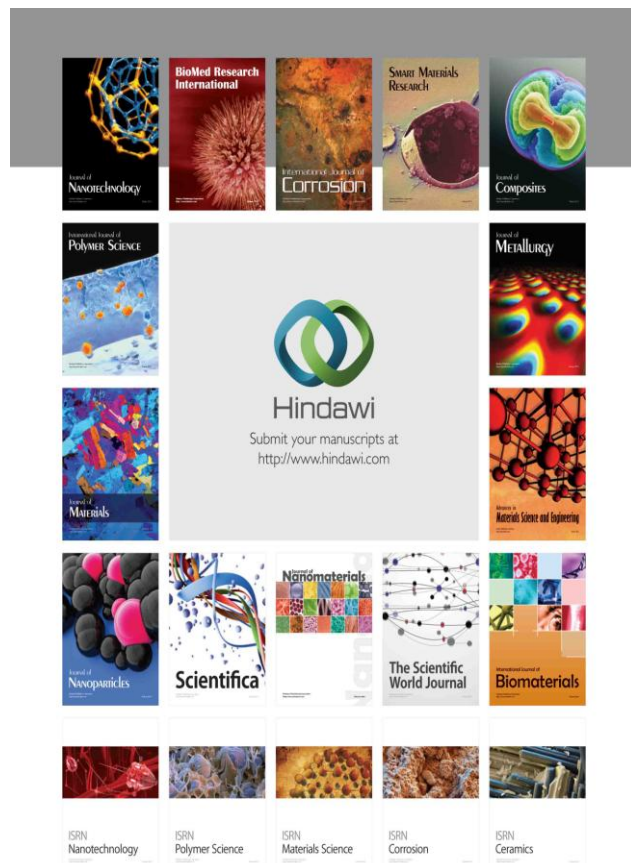
3.2 Artículo 2 (enviado).



Hindawi Publishing Corporation
 Advances in Materials Science and
 Engineering
 (Special Issue: Green Composite Materials
 Assigned number: 893719
<http://www.hindawi.com>

**Modified PET waste by gamma radiation
 and its use on the improvement of
 concrete**

**Liliana Ávila-Córdoba, Gonzalo Martínez-
 Barrera, Carlos Barrera-Díaz, Fernando
 Ureña-Núñez**



26/9/2014

Gmail - 893719: Acknowledging Receipt



Gmail - 893719: Acknowledging Receipt

893719: Acknowledging Receipt

Advances in Materials Science and Engineering

8 de septiembre de 2014, 16:09

<aya.momen@hindawi.com>

Para: gonzomartinez02@yahoo.com.mx

Cc: aya.momen@hindawi.com, liac07@gmail.com, cbd0044@yahoo.com, fernando.urena@inin.gob.mx, carlos.delarosa@ica.mx

Dear Dr. Martínez-Barrera,

The Research Article titled "Modified PET waste by gamma radiation and its use on the improvement of concrete," by Liliana Ávila Córdoba, Gonzalo Martínez-Barrera, Carlos Barrera Díaz, Fernando Ureña-Nuñez and Uriel De la Rosa-Serrano has been received and assigned the number 893719.

The special issue for which the paper is being processed is
"Green Composite Materials"

All authors will receive a copy of all the correspondences regarding this manuscript.

Thank you for submitting your work to Advances in Materials Science and Engineering.

Best regards,

Aya Momen
Editorial Office
Hindawi Publishing Corporation
<http://www.hindawi.com>

Modified PET waste by gamma radiation and its use on the improvement of concrete

Liliana Ávila-Córdoba ^a, Gonzalo Martínez-Barrera ^{b*}, Carlos Barrera-Díaz ^c,
Fernando Ureña-Núñez ^d

^a Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n; Toluca, México; liac07@gmail.com

^b Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atlacomulco, San Cayetano 50200, México; gonzomartinez02@yahoo.com.mx

^c Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Universidad Autónoma del Estado de México Campus El Rosedal. Autopista Ixtlahuaca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200. Estado de México; cbd0044@yahoo.com

^d Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca s/n, C.P. 52750. La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México; fernando.urena@inin.gob.mx

* Corresponding author after publication

Abstract

In this work, the effect of waste PET particles on compressive strength, deformation and modulus of elasticity of concrete specimens was evaluated. In the concrete elaboration part of the sand concentration was substituted by waste PET particles which having three different concentrations and sizes; moreover an additional lot of concrete specimens was gamma irradiated at 100 kGy. Results show irradiated concrete specimens had higher compressive strength values, similar elasticity modulus values but lower deformations when comparing to non-irradiated specimens. Generally speaking, as waste PET concentration increases in the concrete specimens, a decrease tendency on the mechanical properties is observed.

Keywords: waste PET, concrete, gamma radiation, compressive strength, modulus of elasticity.

1. Introduction

Discovered and patented in England in 1941, polyethylene terephthalate (PET) has been used in the packaging industry for a broad range of applications. As it has become a widely used material, all disposed bottles are actually a serious environmental issue. The annual average consumption of bottled water per person is 234 liters. Moreover, PET disposal in Mexico reached more than 7,800 millions of non-returnable bottles. Solid handle of materials in all state jurisdictions have experienced an important impact because the non bio-degradability nature of PET. Approximately 21.3 million bottles will be used every day by Mexican consumers, but it is estimated that only 20% of these bottles will eventually reach the facilities for recycling solids and the rest will be accumulated in rubbish dumps.

Pollution caused by PET bottles includes not only the final disposal of them, but the by-products obtained during PET fabrication process. The production of plastic bottles requires millions of barrels of oil per year and the transportation of bottled water from its source to stores releases thousands of tons of carbon dioxide. On the other hand, plastic bottles take centuries to decompose and if they are incinerated, toxic by-products, such as chlorine gas and dioxins, are released into the atmosphere.

PET can be recycled many times and can be used in a variety of products, such as fibers for clothes, fiberfill for bags or industrial strapping. One interesting alternative to recycle PET materials consists of using them as a substitute of concrete aggregates (Pelisser 2012, Tawfik & Eskander 2006, Yazoghli et al. 2007, Ochi et al. 2007, Wang-Choi et al. 2005, Reis & Carneiro 2012). Demand of technological development in different construction areas makes possible the generation of alternative materials that can be applied with increasing functionality, low costs and better physical, chemical and mechanical properties than conventional materials. Fiber reinforced concrete in which new materials are applied in order to obtain more efficient crack-resistant concrete is an important research field these days. For example, PET has been widely used to produce fibers, particles or flakes to obtain cement-based products with improved properties; moreover to add recycled PET in concrete helps diminishing production costs allowing long term disposal of plastics (Foti 2011, Saikia & De Brito 2013).

In a previous study, we showed for concrete, where waste PET was added as a fraction of fine aggregate, that its mechanical properties depends on PET particle size and concentration. Results indicate that smaller PET particle sizes in lower concentrations generate improvements on compressive strength and strain, nevertheless modulus of elasticity decreases when PET particle size is bigger (Avila-Cordoba *et al.* 2013).

In principle the molecular structure of composite materials can be modified by using gamma radiation. For example, molecular defects on mineral aggregates as calcium bentonite have been observed (Dies 1999). Moreover, gamma irradiation

of concrete reinforced with polypropylene fibers provokes improvement on mechanical properties such as compressive strength and Young's modulus (Martínez-Barrera et al. 2012, Martínez-Barrera & Brostow 2009, Menchaca-Campos et al. 2012). Application of radiation for recycling polymers can be an optional technology from the economic and ecological point of view. Radiation can cause both cross-linking and polymer degradation (by chain scission). Whether both of these processes occur in similar proportions, or whether one or the other dominates depends on the polymer chemical composition. In fact, more benefits can be obtained from recovered scrap polymer cross-linking by using gamma radiation (Burillo et al. 2002, Martínez-Barrera et al. 2013).

In the case of PET, different opinions about radiation stability have been reported. Some authors report fair stability in the mechanical and physico-chemical properties at high doses (900 kGy), with changes from cross-linking processes up to 35% from the starting values. Some authors have reported changes due to the chain scission process at low dose (from 0 to 10 kGy) while others have reported such events at a high dose (from 120 kGy to 5 MGy). The degradation mechanism for PET fibers or PET bulk is the same. No chemical degradation for PET fibers is found up to 200 kGy (Buchalla & Begley 2006, Burillo et al. 2007, Buttafava et al. 2002, Mariani et al. 2007, Razek et al. 2010, Shiv-Govind et al. 2011).

In the present study compressive strength and Young's modulus of concrete specimens containing waste PET particles of beverage bottles were evaluated before and after being irradiated. Three different sizes of waste PET particles (0.5, 1.5 and 3.0 mm) were considered and for each size, three different concentrations of waste PET particles were used (1.0, 2.5 and 5.0 % by volume). Concrete specimens after 28 days of moist curing were irradiated at 100 kGy of gamma rays at 3 kGy/h ratio.

2. Materials and Methods

2.1 Concrete specimens preparation

The body of the bottles was used to obtain PET flakes in order to achieve a homogeneous size. A first cut provided an average of 50 mm-long and 5 mm-width PET flakes, a second cut reduced the length to one fifth of the original size, finally, these flakes were submitted to a grinding process for one hour, in a granulator model SG-2324E and screened for 45 minutes through different sieves, corresponding to 0.5, 1.5 and 3.0 mm.

Different mixes were elaborated by using Ordinary Portland Cement (OPC); silica sand (1.4 mm size); gravel (9.5 mm maximum size) and water. The mix composition was 1/2.75 for cement/aggregates, with a water/cement ratio of 0.485. All materials were mixed according to ASTM C-305 practice. Sand and gravel aggregates were obtained from Calimaya County, Mexico. The sieve analysis of silica sand and gravel is shown in Tables 1 and 2.

Table 1. Sieve analysis of silica sand (Fineness modulus = 1.59)

Sieve size (Number)	Retained (g)	% Retained (individual)	% Retained (cumulative)
16	0.0	0.0	0.0
30	79.0	29.0	29.0
50	74.9	27.0	56.0
100	52.4	19.0	75.0
200	36.9	13.0	88.0
Bottom tray	33.7	12.0	100.0

Table 2. Sieve analysis of gravel

Sieve size (in)	Retained (g)	% Retained (individual)	% Retained (cumulative)
3/4	0.0	0.0	0.0
3/8	20.3	2.0	2.0
4	902.8	91.0	93.0
8	57.8	6.0	99.0
Bottom tray	7.0	1.0	100.0

Three different sizes of PET flakes, 0.5, 1.5 and 3.0 mm were considered for the study, and for each size, three different concentrations of waste PET-particles were used, 1.0, 2.5 and 5.0% by volume as shown in Table 3. The total volume was calculated considering specific gravity (g/cm^3) of each material, as follows: PET (1.45 g/cm^3); Cement (3.15 g/cm^3); Silica Sand (2.55 g/cm^3); Gravel (2.67 g/cm^3) and Water (1.00 g/cm^3).

Table 3. Components of concrete with waste PET

Component	Type of Concrete		
	1.0% PET	2.5% PET	5.0% PET
Portland Cement, g	420.0	420.0	420.0
Water, g	413.0	413.0	413.0
Gravel, g	1152.0	1152.0	1152.0
Silica Sand, g	914.7	909.8	901.6
PET, g	3.2	8.1	16.3
Total Volume, cm^3	1338.9	1339.9	1342.8

Concrete cylindrical specimens (2.0" diameter and 4.0" long) were molded for each mixture. After 24 hours, the specimens were placed in a controlled temperature room (at $23.0 \pm 2.0^\circ\text{C}$ and 95% of relative humidity according to ASTM C/192 M-00), with their surface exposed to moisture. The moist room conditions were the

same as above, according to ASTM C-51. It is important to remark that PET flakes replaced silica sand.

2.2 Mechanical Tests

Compressive strength evaluation of all concrete cylindrical specimens was carried out in a Universal Testing Machine model 70-S17C2 (ControlsTM, Cernusco, Italy), according to ASTM C-39M-01. Specimens were tested after 28 days of moist curing. Testing tolerance allowed for the specimens was of 28 days \pm 12 hours.

2.3 Concrete specimens Irradiation

Spiked specimens irradiation with PET was performed in a gamma irradiator TranselektroTM fitted with a source of cobalt-60. The employed dose was of 100 kGy with a dose ratio of 3 kGy/h. Specimens were irradiated after 28 days of moist curing.

2.4 Composition and morphological surface of irradiated and non-irradiated concrete analysis

The composition and morphological surface of non-irradiated and irradiated specimens were evaluated by scanning electron microscopy and EDS.

3. Results and Discussion

3.1 Compressive Strength

Compressive strength of non-irradiated and irradiated concrete is shown in Figure 1. The results are discussed in terms of three parameters: concentration and waste PET particle size as well as irradiation dose. For non-irradiated concrete specimens: a) according to the waste PET concentration, the values decrease lightly for a 2.5 % PET volume, but they increase for a 5.0 % PET volume; b) according to PET size, the values increase progressively when diminishing the PET size. Moreover, compressive strength values for concrete with 0.5 mm PET are about 73% higher than values obtained for concrete with 3.0 mm PET. The highest value is 44.5 MPa for concrete with 5.0 % of 0.5 mm PET.

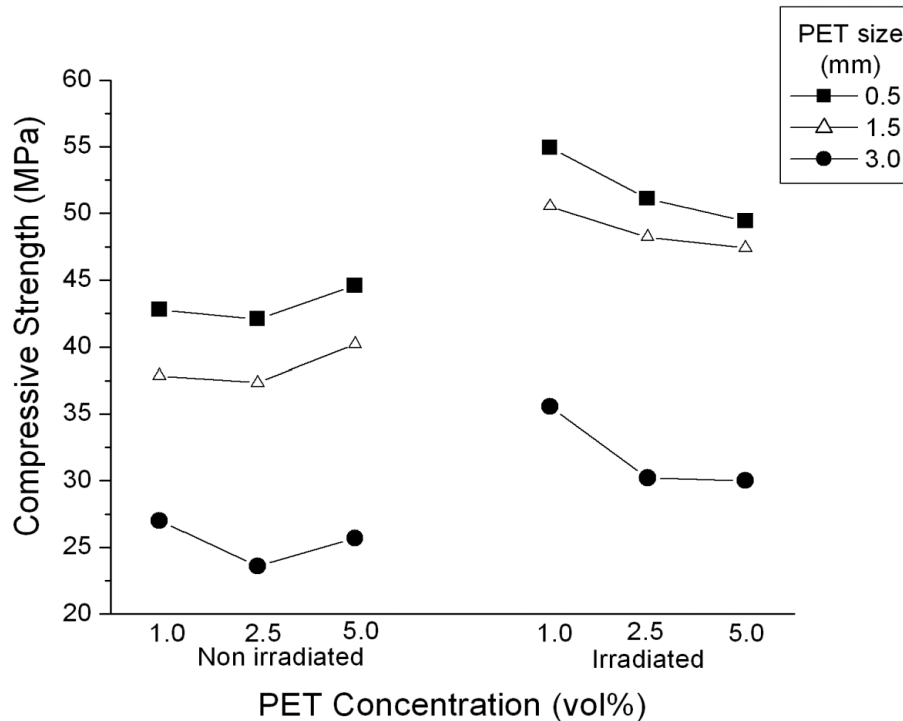


Figure 1. Compressive strength of non-irradiated and irradiated concrete cured at 28 days.

Compressive strength of non-irradiated concrete depends on PET particle size. Such behavior could be explained in terms of the surface characteristics of PET particles after the grinding process. As the small ones show more roughness on the surface and have a greater specific surface compared to the large ones, the concrete compressive strength increases. In Figure 2 concrete surface morphology is shown; Figure 2a shows a regular surface; the concrete components mixture produce a surface with some compact regions. Nevertheless, when increasing PET size in homogeneous regions with some cracks (Figure 2b) the compressive strength values decrease. Moreover, detrimental strength values are produced for higher 3.0 mm PET, because on the surface, pronounced cracks appear and the particles are not covered entirely by cement (Figure 2c).

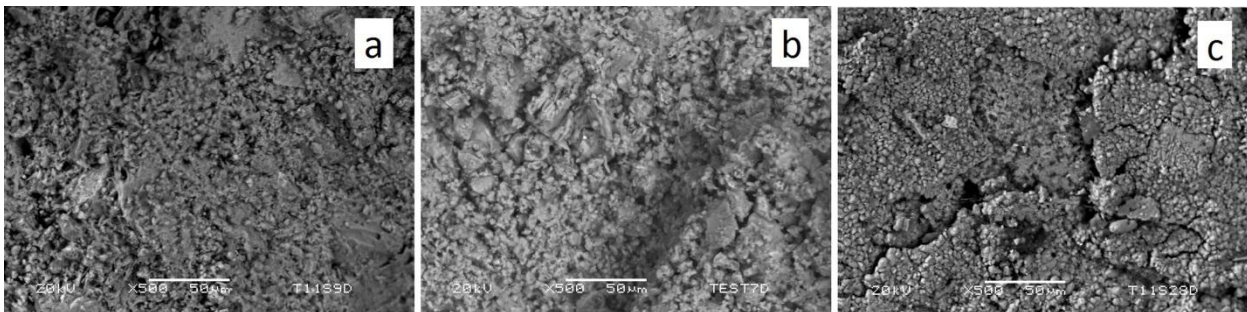


Figure 2. SEM images of non-irradiated concrete with particle size of: a) 0.5 mm, b) 1.5 mm, and c) 3.0 mm.

For irradiated concrete at 100 kGy the behaviors are similar to those for non-irradiated ones: a) the values decrease progressively when increasing waste PET concentration; but they b) increase when PET size diminishes. The compressive strength values of irradiated specimens are up to 35% higher when comparing to those of non-irradiated concrete. Such increase can be due to chain scissions of PET particles after irradiating and in consequence the degree of crystallinity of the PET particles is increasing.

In related works, improvements on mechanical properties of concrete after irradiating at different dose have been reported, for example, an increase on compressive strength values of concrete containing PET or PET- Polypropylene polymers (Burillo *et al.* 2002, Razek *et al.* 2010, Silva *et al.* 2005).

EDS analysis shows that the common elements present in both non-irradiated and irradiated concrete specimens without PET particles are: C, Si, Al, Fe, Ti, Mn, O, Ca, Mg, Sr, Na, K and Li. For example, an EDS image of irradiated concrete is shown in figure 3. Elemental composition is according to results reported by Lea (2010).

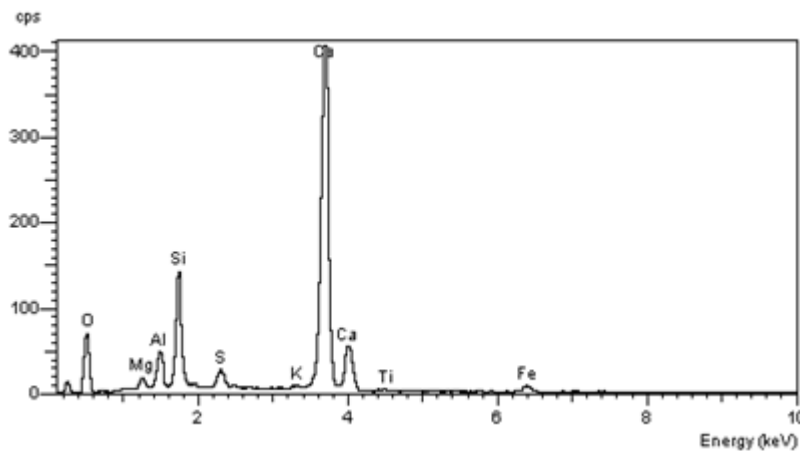


Figure 3. EDS analysis of irradiated concrete.

Figure 4 shows concrete specimen compressive strain values. According to the parameters: concentration and size of waste PET as well as irradiation dose, different behaviors are observed. For non-irradiated concrete: a) the values are gradually increased when concentration increases too, independently of each PET size used. Notable are the improvements when adding 5.0 % of PET particles, for example concrete with particle sizes of 0.5 mm and 1.0 % of PET has a value of 0.003 mm/mm but when adding 5.0 % of PET the strain value is 263% higher, namely 0.1019 mm/mm; b) Regarding to PET particle size, the highest value of compressive strain is obtained for concrete with PET size of 1.5 mm, which means the optimum bond between PET particles and mortar.

When irradiating concrete specimens the compressive strain values are lower than those for non-irradiated ones; including reduction percentages up to 63% regarding to those found for non-irradiated concretes. Small differences in the values for each PET particle size are observed. When comparing the present results for irradiated concrete with others reported in the literature for plain concrete (without PET particles and non-irradiated) an improvement of 50% is obtained for compressive strain (Martínez-Barrera, *et al.* 2012).

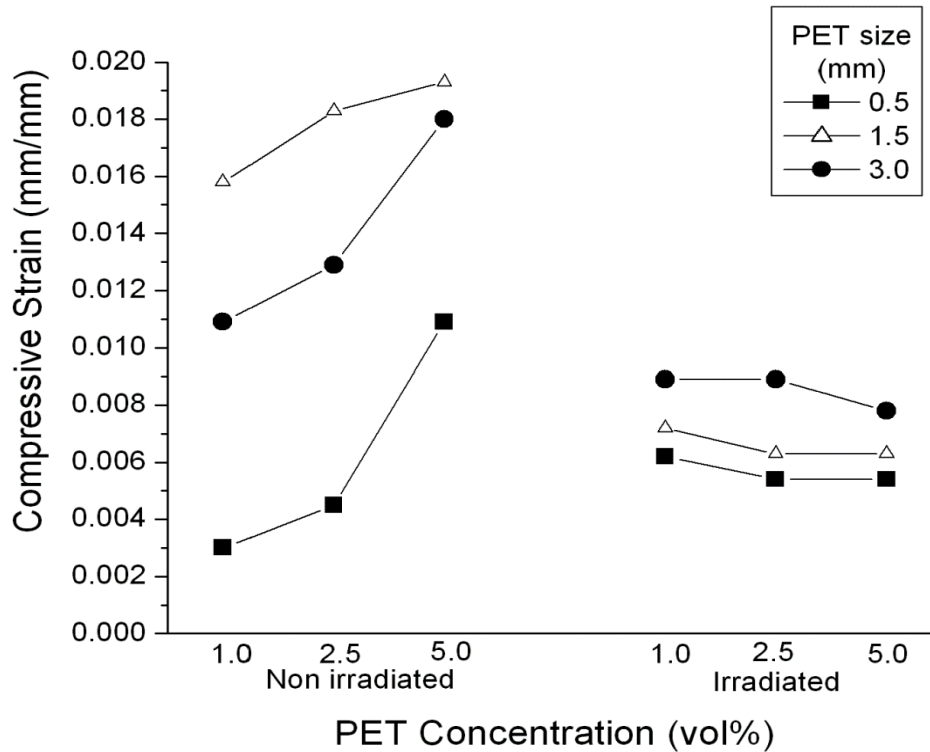


Figure 4. Compressive strain at yield point of non-irradiated and irradiated concrete cured at 28 days.

Reduction in compressive strain values are due to irradiation effects caused over both cement paste and PET particles; irradiation cause chain scission and generation of free radicals, which can bond to some of hydrated cement paste and in consequence produce a hard material instead of a ductile, than those observed for non-irradiated concrete. In Figure 5a SEM image of irradiated concrete with 1.0 % of PET of 0.5 mm size is shown, where a homogeneous distribution of PET particles is observed; when more PET particles are added, 2.5%, morphological changes show homogeneous regions of hydrated cement with irradiated PET particles (Figure 5b). For higher PET particle concentration inhomogeneous surface areas with less hydrated regions are observed (Figure 5c); such morphological changes are not enough to make a significant difference in compressive strain values, because they show a minimal difference among them, independently of PET size and concentration.

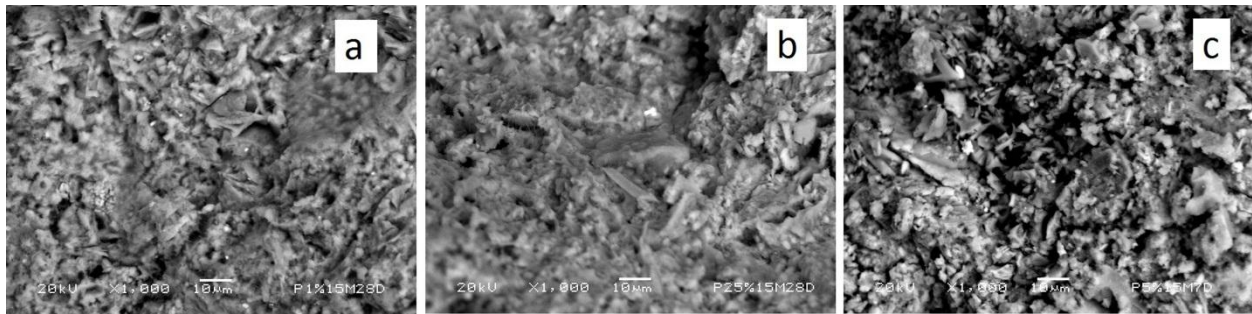


Figure 5. SEM images of irradiated concrete with PET of 0.5 mm size:
a) 1.0 %, b) 2.5 %, and c) 5 %.

One of the most important mechanical properties of concretes is the modulus of elasticity; the results of these are shown in Figure 6. Well-defined behaviors are observed for both non-irradiated and irradiated concrete. In the case of non-irradiated concrete: a) regarding to PET particle concentration, the values increase 2.5 % of PET, but for higher concentration they decrease lower than those for 1.0% of PET; b) regarding to PET particle size the elasticity modulus are highest for concrete with PET particles of 0.5 mm. Thus to obtain a harder concrete it is advisable to use 2.5 % of 0.5 mm PET, and to get 5.7 GPa of elasticity modulus. Compared to plain concrete, (without PET) these concretes show a 28% smaller modulus of elasticity (Martínez-Barrera, *et al.* 2012).

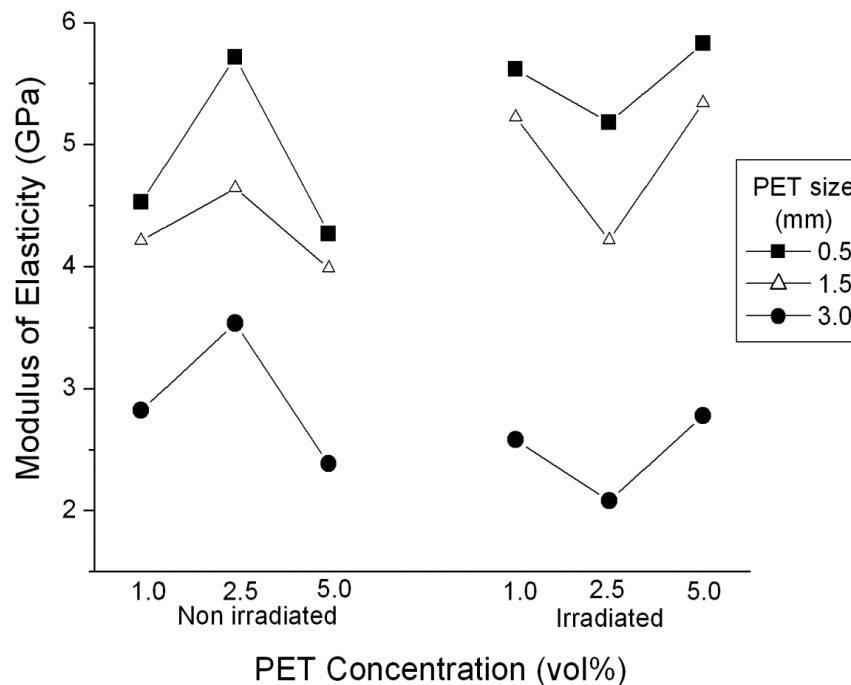


Figure 6. Modulus of elasticity of non-irradiated and irradiated concrete cured at 28 days.

Non-irradiated concrete modulus of elasticity can be related to morphological changes seen by SEM. In Figure 7a homogeneous surface with dispersed particles is observed; when adding more PET particles, a close packed particle is seen and consequently a highest modulus of elasticity is obtained, independently of the PET particle size (Figure 7b). Unfortunately diminution on elasticity values is observed when more concentration is added, which can be due to wide dispersion of PET particles (Figure 7c).

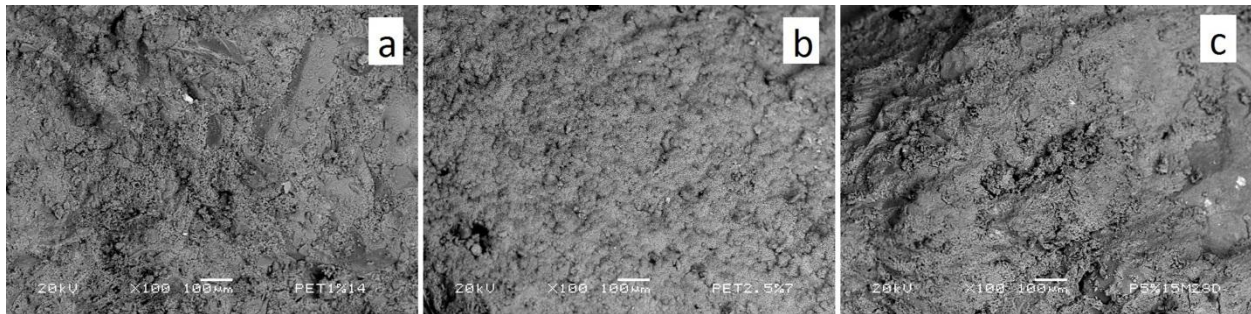


Figure 7. SEM images of non-irradiated concrete with PET at different concentrations: a) 1.0%, b) 2.5 %, and c) 5.0 %

Irradiated concrete shows contrary behaviors regarding to those for non-irradiated ones; a) Regarding to PET particle concentration, now the values decrease for 2.5 % but they increase for higher concentration, which is an opposite behavior when compared to non-irradiated concrete. Adding 2.5 % of PET, concrete is less rigid, while for concrete with 1.0% or 5.0% of PET particles the highest strain and strength values are obtained, b) Higher values are obtained for concrete containing smaller PET particle sizes, namely 0.5 mm; it is obtained a difference of 109% between values obtained for concrete with 0.5 mm PET and those with 3.0 mm PET. To make a harder concrete we suggest to use 5.0 % of 0.5 PET particles and an irradiation dose of 100 kGy.

4. Conclusions

Non-irradiated concrete follow a typical behavior for compressive strain: it increases progressively as PET particle concentration increases too; but it does not happen for compressive strength or elasticity modulus, where for 2.5 % of PET a minimal value is obtained for compressive strength, or a maximal value for elasticity modulus. Regarding to PET particle sizes both compressive strength and modulus of elasticity values is maximal when adding particle size of 0.5 mm PET.

In the case of irradiated concrete, different behaviors are observed regarding to non-irradiated ones. When increasing PET concentration, the compressive strength values diminish; it is more notable the diminution of compressive strain. Nevertheless, elasticity modulus has an opposite behavior to those shown for non-irradiated concrete; now at 2.5 % of PET a minimal value is observed. Respect to PET particle size, a similar behavior to for non-irradiated concrete is observed:

both compressive strength and modulus of elasticity values are maximal when adding a 0.5 mm particle. In general, irradiated concrete containing PET particles had similar modulus of elasticity, higher compressive strength and lower compressive strain values compared to non-irradiated concrete.

As concrete compressive strength is one of the most important structural design parameters used by engineers, waste PET particles can be a suitable material for construction. A small amount of PET (5.0 %) could be used for substituting fine aggregate in the mix design to increase strength up to 23%, and diminish strain up to 206%. Thus irradiation can become a useful tool and a suitable method for recycling waste PET.

Acknowledgements

To Mr. Arcadio Estrada Nava from Laboratory of Materials at Faculty of Engineering, Universidad Autonoma del Estado de Mexico, for his technical support.

References

Ávila-Córdoba, L., Martínez-Barrera, G., Barrera-Díaz, C., Ureña Núñez, & F, Loza Yáñez, A. (2013) Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites, *International Journal of Polymer Science*, Art. no. 763276.

Buchalla, R., & Begley, T.H. (2006) Characterization of gamma-irradiated polyethylene terephthalate by liquid-chromatography–mass-spectrometry (LC–MS) with atmospheric-pressure chemical ionization (APCI), *Radiation Physics & Chemistry*, 75, 129-137.

Burillo, G., Clough, R.L., Czvikovszky, T., Guven, O., Le Moel, A., Liu, W., Singh, A., Yang, J., & Zaharescu, T. (2002) Polymer recycling: potential application of radiation technology, *Radiation Physics & Chemistry*, 6, 41-51.

Burillo, G., Tenorio. L., Bucio, E., Adem. E., & Lopez G.P. (2007) Electron beam irradiation effects on poly(ethylene terephthalate), *Radiation Physics & Chemistry*, 76, 1728-1731.

Buttafava, A., Consolati, G., Di Landro, L., & Mariani, M. (2002) Gamma-irradiation effects on polyethylene terephthalate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Polymer*, 43, 7477-7481.

Dies, J., de las Cuevas, C., Tarrasa, F., Miralles, L., Pueyo, J.J., & Santiago, J.L. (1999) Thermoluminescence Response of Heavily Irradiated Calcic Bentonite, *Radiation Protection Dosimetry*, 85, 481-486.

Foti, D. (2011) Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers. *Construction and Building Materials*, 25, 1906-1915.

Lea, S. (2010) *Chemistry of Cement and Concrete*, pp. 132-195. Butterworth-Heinemann, United Kingdom, UK

Mariani, M., Ravasio, U., Consolati, G., Buttafava, A., Giola, M., & Faucitano, A. (2007) Gamma irradiation of polyethylene terephthalate and polyethylenenaphthalate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 265, 245-250.

Martínez-Barrera, G., & Brostow, W. (2009). Fiber-reinforced polymer concrete: Property improvement by gamma irradiation, pp. 27-44. *Research Signpost*, Kerala India.

Martínez-Barrera, G., Menchaca-Campos, C., & Ureña-Núñez, F. (2012). Gamma Radiation as a Novel Technology for Development of New Generation Concrete, pp. 91-114. *InTech*, Rijeka Croatia.

Martínez-Barrera, G., Menchaca-Campos, C., Barrera-Díaz, C.E., & Ávila-Córdoba, L.I. (2013). *Recent Developments in Polymer Recycling*, pp. 237-255. Nova Science Publishers Inc, Hauppauge NY, USA.

Menchaca-Campos, C., Barrera-Díaz, C.E., Martínez-Barrera, G., & Gencel O. (2012). Influence of irradiated polymeric fibers on the mechanical properties of concretes: analysis by microscopy, pp. 1123-1129. *Formatex Research Center*, Badajoz Spain.

Ochi, T., Okubo, S., & Fukui, K. (2007) Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber, *Cement and Concrete Composites*, 29, 448-455.

Pelisser, F., Klegues, M.O., Gleize, P.J., & Ramos, R.H. (2012) Mechanical properties of recycled PET fibers in concrete, *Materials Research*, 15, 1-8.

Razek, T.M.A., Said, H.M., Khafaga, M.R., & El-Naggar, M.A.W. (2010) Effect of gamma irradiation on the thermal and dyeing properties of blends based on waste poly(ethylene terephthalate) blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 3482-3490.

Reis, J.M.L., & Carneiro, E.P. (2012) Evaluation of PET waste aggregates in polymer mortars, *Construction and Building Materials*, 27, 107-111.

Saikia, N., & De Brito, J. (2013) Waste Polyethylene Terephthalate as an Aggregate in Concrete, *Materials Research*, 16, 341-350.

Shiv-Govind, P., Abhijit, D., & Udayan, D. (2011) Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films, *International Journal of Spectroscopy*, 2011, 1-7.

Silva, D.A., Betioli, A.M., Gleize, P.J.P., Roman, H.R., Gómez, L.A., & Ribeiro, J.L.D. (2005) Degradation of recycled PET fibers in Portland cement-based materials, *Cement and Concrete Research*, 35, 1741– 1746.

Tawfik, M.E., & Eskander S.B. (2006) Polymer concrete from marble wastes and recycled Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Elastomers and Plastics*, 38, 65-79.

Wang-Choi, Y., Dae-Joong, M., Jee-Seung, Ch., & Sun-Kyu, Ch. (2005) Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete, *Cement and Concrete Research*, 35, 776–781.

Yazoghli, O.M., Dheilly, M., & Queneudec, M. (2007) Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites, *Waste Management* 27, 310-318.

3.3 Capítulo de libro (publicado):



FORMATEX RESEARCH CENTER.

Dirección/Address: C/Zurbarán, 1 2ª Planta.

Oficina 1. 06002. Badajoz, Spain.

Tel. /Phone: +34924258615; Fax: +34924263053.

E-mail: info (at) formatex.org.

CIF/VAT number: ES B06521629



L. I. Ávila-Córdoba, G. Martínez-Barrera, F. Ureña-Núñez., C. Barrera-Díaz.
2013.

Electron microscopy for the evaluation of concrete surfaces modified by gamma radiation.

En: Current microscopy contributions to advances in science and technology: A divulgation/educationally oriented publication on Microscopy and related technologies.
Applications in physical/chemical science.

ISBN-13. Vol. 2: 978-84-939843-6-6. A. Méndez-Vilas. Formatex. España. pp. 1115-1122.

Disponible en:
<http://www.formatex.org/microscopy5/>

**Current microscopy contributions to advances in
science and technology**

FORMATEX
Microscopy Series Nº 5

VOL. 2

Edited by

A. Méndez-Vilas

ISBN-13 Vol. 2: 978-84-939843-6-6
ISBN-13 Collection: 978-84-939843-4-2

Formatex Research Center
C/ Zurbarán 1, 2º - Oficina 1
06002 Badajoz
Spain
<http://www.formatex.org>

Printed in Spain

TABLE OF CONTENTS

VOL. 1

Introduction	xv
Applications in Biology and Medicine	
<hr/>	
Analysis of fluorescent nanostructures in biological systems by means of Spectral Position Determination Microscopy (SPDM)	
Patrick Müller, Yanina Weiland, Rainer Kaufmann, Manuel Gunkel, Sabina Hillebrandt, Christoph Cremer, Michael Hausmann.....	3-12
Autofocus functions for tuberculosis diagnosis with conventional sputum smear microscopy	
C. F. Fernandes Costa Filho, M. G. Fernandes Costa and A. Kimura Júnior.....	13-20
Microscopic anatomy of aquatic oligochaetes (Annelida, Clitellata): a zoological perspective	
Carlos Caramelo and Enrique Martínez-Ansemil.....	21-27
Picrosirius Staining for Dystrophic Animal Models of Diaphragm Morphology	
D. Kelly de Abreu, T. Borges Lessa, B. Machado Bertassoli, H. Debiazi Zomer, P. Fratini, S. Elisabete Alves de Lima Will, R. Eli Grassi Ricci, R. Agostinho da Silva, A. C. Assis Neto, M. Angélica Miglino and C.E. Ambrósio.....	28-32
The applications of NSOM/QDs-based single-molecule in situ detection on cell membrane	
Jiang Pi, and Jiye Cai.....	33-45
The usefulness of bone marrow in the standardization process of immunohistochemical methods	
Marta Ortega-Martínez, Alberto Niderhauser-García, Edgar Romero-Núñez, Ivett C. Miranda-Maldonado, Carlos de la Garza-González, Jesús Ancer-Rodríguez and Gilberto Jaramillo-Rangel.....	46-51
Application of advanced confocal microscopic observation in animal reproductive medicine	
Bartosz Kempisty, Agnieszka Ziółkowska, Hanna Piotrowska, Piotr Zawierucha, Paweł Antosik, Dorota Bukowska, Jędrzej M. Jaśkowski, Michał Nowicki, Klaus P. Brüssow, Maciej Zabel.....	52-61
Applications of confocal microscopy to the study of vascular biology	
C. B. A. Restini and L.M. Bendhack.....	62-75
Confocal imaging of organotypic brain slices for real time analysis of cell death	
A. Merighi, S. Alasia, G. Gambino, and L. Lossi.....	76-83
Confocal microscopy and spectral imaging technique: contribution to the development of neutron sensitizers for anticancer BNCT	
A. V. Efremenko, A.A. Ignatova, M.A. Grin, A.F. Mironov, V.I. Bregadze, I.B. Sivaev and A.V. Feofanov.....	84-90
Structural characteristics of <i>in situ</i> undisturbed human oral biofilm and activity of antimicrobial agents	
I. Tomás, L. García-Caballero and J.M. Seoane.....	91-102
Label-free microscopy: spectral imaging of multiphoton-excited cellular autofluorescence	
A. Holloschi, HM. Kuhn, C. Müller, M. Worf, M. Rauen, T. Röder, W. Kessler, J. Mollenhauer and P. Kioschis.....	103-111
Molecular similarities between spermatozoa and bacteria: A fluorescent microscopy study	
Vijay Prabha and Harpreet Vander.....	112-118

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Quantitative Imaging of Intracellular Sodium A. E. Schreiner and C. R. Rose.....	119-129
Standardization and quantification of fluorescent probes in epifluorescence microscopy Martyn A. Sharpe PhD, Andrew D. Livingston MD, Leonardo Rangel-Castilla MD, and David S. Baskin MD.....	130-139
Study of EphA2 dimerization and clusterization in living cells using sensitized acceptor emission in FRET pair G. V. Sharonov, M.N. Mozgovaja, M.V. Astapova, P.M. Kolosov, A.S. Arseniev and A.V. Feofanov.....	140-147
A new approach for three-dimensional visualization of cryostat sections Eleonora Franzetti, Terenzio Congiu, Petra Basso, Magda de Eguileor, Gianluca Tettamanti.....	148-153
Biological nanostructures associated to iberulites: a SEM study J.L. Díaz-Hernández, P.J. Sánchez-Soto and A. Serrano-Delgado.....	154-161
Dystrophic animal models of diaphragm morphology for muscle ultrastructural analysis T. Borges Lessa; B. Machado Bertassoli; S. Elisabete Alves de Lima Will; M. Pandolphi Brólio; D. Kelly de Abreu; R. Eli Grassi Rici; M. Angelica Miglino and Carlos E. Ambrósio.....	162-166
Electron microscopy and immunogold labelling analysis of smart nanoparticles (storage proteins) in insects Chandrasekar Raman	167-178
FIB/SEM/EDS complementary analysis for proper forensic interpretation M. Milani, R. Gottardi, C. Savoia and C. Cattaneo.....	179-185
Microscopic imaging of the endometrium for assessment of uterine receptivity in women with latent genital tuberculosis Elavarasan Subramani, Priyanka Banerjee, Chaitali Dattaray, Debashis Chakrabarty, Baidyanath Chakravarty and Koel Chaudhury.....	186-190
Morphometric SEM 3D analysis of microvascular networks and automated calculation of vessel angioarchitecture optimalities B. Minnich, S. Margiol, J. Fryszak and E.W.N. Bernroider.....	191-199
Osteosarcoma treatment using the different bone growth factors D. Alcântara, S. E. A. L. Will, P. Fratini, A. L. R. Francioli, R. E. G. Rici, D. K. Abreu, R. M. Leandro, F. M. O. Silva, M. N. Rodrigues and M. A. Miglino.....	200-206
Parasitic fungi on roses Marcel Pârvu, Alina E. Pârvu.....	207-214
Pros and cons of scanning electron microscopy as a research method in acarology Zbigniew Adamski, Eliza Rybska and Jerzy Błoszyk	215-221
Scanning Electron Microscopy coupled to an Energy Dispersive X-ray detector to study copper removal on different phototrophic microorganisms Álvaro Burgos, Marina Seder-Colomina, Juan Maldonado, Antonio Solé and Isabel Esteve.....	222-229
Scanning electron microscopy detection of seed-borne fungi in blotter test Marcelo de Carvalho Alves and Edson Ampélio Pozza.....	230-238
Scanning Electron Microscopy of vascular corrosion cast – a bench-to-bedside approach in cancer research V. Faccin Bampi, J. Rangel Oliveira, S.M. Encarnação Fiala Rechsteiner, M.G. Tavares Rheingantz, L.F. Minello, J.L. Braga da Silva, L.B. Oliveira de Oliveira.....	239-244

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Techniques Used for Morphological and Ultrastructural Description from Teeth White-Tufted-Ear-Marmosets (<i>Callithrix jacchus</i>) B. Machado Bertassoli, T. Borges Lessa, F. Delys de Oliveira, D. Kelly de Abreu, L. C. Stunitz da Silva, A. Cesar dos Santos, R. Eli Grassi Rici, A. C. Assis Neto.....	245-250
A “non-classical” and reliable method for transmission immunoelectron microscopy. P. Lenzi, M. Ferrucci, G. Lazzeri, F. Fulceri, F. Fornai and A. Falleni.....	251-258
Applications of Transmission Electron Microscopy to evaluate the diversity of the male reproductive system of Neotropical bats M. R. Beguelini, C. C. I. Puga, F. F. Martins, A. C. Negrin, C. M. Christante, P. S. L. Vilamaior, S. R. Taboga and E. Morielle-Versute.....	259-268
Correlation between granulocytes and tunic cuticle of <i>Ciona intestinalis</i> (Tunicata, Ascidiacea) as evaluated by microscopy M. A. Di Bella and G. De Leo.....	269-272
Electron microscopy and immunogold labelling of proteins involved in brain tumour growth and invasion J.A. Miyake and A. Colquhoun.....	273-279
Microcalcifications as seen in epoxy-embedded carotids using a trichromic staining M. Relucenti, L. Petruzzello, R. Heyn, E. Battaglione and G. Familiari.....	280-285
Microscopic features of mitochondria rejuvenation by amino acids A. Stacchiotti, G. Corsetti, A. Lavazza and R. Rezzani.....	286-294
The effect of hypertriglyceridemia on the integrity of endothelial monolayer structure of rat aorta: electron microscopic and immunofluorescent analysis L. Okruhlicová, K. Frimmel, P. Weismann, J. Slezák.....	295-301
Ultrastructural cytoplasmic characteristics of domestic cat (<i>Felis catus</i>) oocytes according to ovarian status and <i>in vitro</i> maturation Lilian Rigatto Martins, Rayf Roberto Tirloni, Fernanda da Cruz Landim-Alvarenga and Maria Denise Lopes.....	302-308
Ultrastructural morphometric analysis by transmission electron microscopy associated with stereology methods N. Nathaly Rigoglio, M. V. Mendes Silva, V. Pavanelo Junior, S. A. Ferreira Lima, J. Luiz Nogueira, R. Avancini Fernandes and M. A. Miglino.....	309-315
Use of PEG, Polyethylene glycol, to characterize the diversity of environmental viruses Jonathan Colombet and Télesphore Sime-Ngando.....	316-322
Biodestruction of polyurethane by <i>Staphylococcus aureus</i> (an investigation by SEM, TEM and FIB) Didenko L.V., Avtandilov G.A., Shevlyagina N.V., Smirnova T.A., Lebedenko I.Y., Tatti F., Savoia C., Evans G. and Milani M.....	323-334
Electron microscopy and the responses of terrestrial invertebrates against contaminants of soil C. S. Fontanetti, T. G. Pinheiro, R. B. Souza, A. C. de C. Marcato and C. Moreira de Sousa.....	335-342
Electron microscopy in the study of human sperm pathologies E. Moretti and G. Collodel.....	343-351
Morphological description of the placenta in armadillo (<i>Chaetophractus vellerosus</i> and <i>Euphractus sexcinctus</i>) L. C. Rezende, S. A. S. Kückelhaus, C. Barbeito, and J. R. Ferreira.....	352-357

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Quantification of immunogold labelling in two populations of dendritic cells: a study on endogenous protease inhibitor T. Zavašnik-Bergant.....	358-365
Role of Electron Microscopy-Immunocytochemistry and In Situ Hybridization in the Study of Oxidative Stress-Induced Mitochondrial Abnormalities and the Pathobiology of Neurodegeneration and Cancer Gjumrakch Aliev, V. Prakash Reddy and Ramon Cacabelos.....	366-385
The importance of electron microscopy and a study of type IV collagen alpha chains in the diagnosis of Thin Basement Membrane Glomerulopathy and Alport Syndrome Juliana Reis Machado, Valéria Lima laterza, Vanessa Fraga Mendes, Crislaine Aparecida da Silva, Maria Laura Pinto, Marcos vinicius da Silva, Ana carolina Guimarães Faleiros and Marlene Antônia dos Reis.....	386-393
Ultrastructural evidences of the plastron organization and skin respiration in the soil inhabiting trombiculid mites (Acariformes: Trombiculidae) Andrew B. Shatrov.....	394-400
Use of scanning and transmission electron microscopy to identify morphological and cellular damage on phytopathogenic fungi due to natural products application S. Bautista-Baños, M. de L. Ramos-García, M. Hernández-López, L. Córdova-Albores, L. I. López-Mora, P. Gutiérrez-Martínez and D. Sánchez-Domínguez.....	401-405
Microscopic assessment of scaffold ultrastructure for tissue engineering applications Costantino Del Gaudio, Silvia Baiguera, Paolo Macchiarini, and Alessandra Bianco.....	406-413
Microscopical study of the digestive tract of Blue and Yellow macaws M. N. Rodrigues, J. A. P. Abreu, C. Tivane, P. G. Wagner, D. B. Campos, R. R. Guerra, R. E. G. Ricci and M. A. Miglino.....	414-421
Structure of elastic-fiber microfibrils more dynamic than that in non-elastic tissue T. Sawada and S. Inoue.....	422-428
Evaluation of the efficiency of two fasteners used in the preservation of the testicular parenchyma P. R. Silva Santos; P. A. Cardoso Luz; C. Andrighetto and A. C. Assis Neto.....	429-432
Immunohistochemical markers to differentiate oral precancerous and cancerous lesion: an integrated tissue-based microscopic analysis Sanjit Mukherjee, Atul Katarkar, Jay Gopal Ray and Keya Chaudhuri.....	433-438
The hydrophilie of the larval test of Ascidiae: functional role played by test cells G. Dolcemascolo, M. A. Di Bella and M. Gianguzza.....	439-444
Dynamic Microscopy: Reconstructing a Novel Lysosomal Trafficking Pathway Libin Yuan, Flavia Lorena Carvelli and Carlos R. Morales.....	445-457
Immunostaining of Glycosaminoglycans and Proteoglycans in Marine Organisms C. Monteiro de Barros, M. S. Gonçalves Pavão and S. Allodi.....	458-470
Light and electron microscopy applied to the characterization of marine species belonging to the genus <i>Chloromyxum</i>, as a study model for myxosporean parasites S. Rocha and C. Azevedo.....	471-477
Live CLEM imaging: an application for yeast cells Haruhiko Asakawa, Yasushi Hiraoka, and Tokuko Haraguchi.....	478-485

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Meat and meat products microstructure and their eating quality Massami Shimokomaki, Elza I. Ida, Talita Kato, Mayka R. Pedrão, Fabio A. G. Coró and Francisco J. Hernández-Blazquez.....	486-495
Studies on Blood-Brain Barrier and Brain Edema in Central Nervous System Injury Using Light and Electron Microscopy Aruna Sharma, Dafin F. Muresanu, Herbert Mössler and Hari S. Sharma.....	496-507
The structure of the bovine yolk sac: a study microscopic A. C. Galdos-Riveros, L. C. Rezende, A. G. T. Pessolato, M. A. Zogno, R. E. Rici and M. A. Miglino...	508-515
Use of Microscopy to Investigate Nanoparticles Induced Neurotoxicity and Neurorepair Following Nanodrug Delivery Hari S. Sharma, José V. Lafuente, Z. Ryan Tian and Aruna Sharma.....	516-527
Atomic force microscopy: Studying mechanical properties of a cell J. Malohlava, H. Zapletalova, K. Tomankova and H. Kolarova.....	528-532
Characterization of the structural/properties correlation of crosslinked dentin collagen fibrils: AFM study Amr S Fawzy, Lu Thong Beng and NgMah-Lee.....	533-539
Imaging of Cells, Viruses, and Virus - Infected Cells by Atomic Force Microscopy A. McPherson and Yu. G. Kuznetsov.....	540-548
Mechanical Characterisation of HeLa Cells using Atomic Force Microscopy K. Tomankova, P. Kolar, J. Malohlava and H. Kolarova.....	549-554
Study of developmental enamel defects of permanent teeth by atomic force microscopy E. Kaplova, K. Tomankova, H. Kolarova, P. Krejci.....	555-560
The study of living and fixing buccal epitheliocytes morphology by atomic force microscopy E. Lesniewska, E. Bourillot, D. Carriou, J. Gushina, E. Pudovkina and S.N. Pleskova.....	561-568
Applications of Confocal Laser Scanning Microscopy in Dentistry. Study of the changes of the post-extraction sites Ariadna García-Herraiz, Rafael Leiva-García, Francisco Javier Silvestre and José García-Antón.....	569-581
Superradiant rare-earth doped nanocrystals in the study of persorption processes in the adult intestine M. M. Godlewski and M. Godlewski.....	582-590
Current opinion in tissue engineering microscopy techniques L. Tayebi , A. Nozari , D. Vashae and M. Mozafari.....	591-601
The use of the light microscopy and the atomic force microscopy for studying cell death under hydrogen peroxide influence Svetlana Pleskova.....	602-609
Microscopic aspects of the yolk sac hematopoiesis from ovine embryos A. G. T. Pessolato, D. S. Martins, A. Galdos-Riveros, A. M. Fontes, C. E. Ambrósio, R. E. Grassi Rici, D. A. R. Magalhães, A. Castilho-Fernandes, D. T. Covas and M. A. Miglino.....	610-616
Interaction of HPV16L1L2 VLP with stem cells CD34⁺/CD117⁺ of the human amniotic fluid E.A. Kavati, A.C.M. Palumbo, F.B. Andrade, B. Marigliani, D. Sakauchi, E. Leão, E. Armbruster-Moraes, M. Müller, and A.M. Cianciarullo.....	617-624
Microscopic methods to study the structure of scaffolds in bone tissue engineering: a brief review Mazeyar Parvinzadeh Gashti, Farbod Alimohammadi, Jürg Hulliger, Matthias Burgener, Hanane Oulevey-Aboulfad and Gary L. Bowlin.....	625-638

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Microscopy as a tool to follow deconstruction of lignocellulosic biomass Celso Sant'Anna and Wanderley de Souza.....	639-645
Microscopy in mycological research with especial reference to ultrastructures and biofilm studies Iqbal Ahmad and Mohd Sajjad Ahmad Khan.....	646-659
Contribution of electron microscopy and atomic force microscopy to investigate the unique organization of mitochondrial DNA from trypanosomatid protozoa Danielle Pereira Cavalcanti and Wanderley de Souza.....	660-667
Probing dynamic fibril-formation by an integrated microscopic approach Y. Cao, D. Hamada, Y. Kong, P. Cao, J. Guo and J. Chen.....	668-677
Intracellular distribution of recombinant Human Papillomavirus capsid proteins B. Marigliani, E.A. Kavati, D. Sakauchi, H. B. Oliveira, R. A. Canali, A. A. Sasaki, J. M. C. Ferreira Jr, E. Armbruster-Moraes, M. Müller and A.M. Cianciarullo.....	678-684
Integrated Optical Systems for Laser Nanosurgery and Optical Trapping to Study Cell Structure and Function L. Z. Shi, Q. Zhu, T. Wu, M. L. Duquette, V. Gomez, C. Chandsawangbhuwana, M. S. Harsono, N. Hyun, N. Baker, J. Nascimento, Z. You, E. B. Botvinick and M. W. Berns.....	685-695
Protocol for optimization of histological, histochemical and immunohistochemical analyses of larval tissues: application in histopathology of honey bee E. C. M. Silva-Zacarin, M. P. Chauzat, S. Zeggane, P. Drajnudel, F. Schurr, J. P. Faucon, O. Malaspina, J. A. Engler.....	696-703
The usage of microscopy method for herbal standardizations Subramanion Jothy Lachumy and Sreenivasan Sasidharan.....	704-710
Comparative analysis of female gonad characters in neophoran Platyhelminthes: an ultrastructural and cytochemical overview A. Falleni, P. Lucchesi and C. Ghezzani.....	711-722
Microscopical features of the digestive tract in the rhea (<i>Rhea Americana americana</i>, Linnaeus, 1758) M. N. Rodrigues, G. B. Oliveira, R. S. B. Silva, C. Tivane, J. F. G. Albuquerque, M. A. Miglino and M. F. Oliveira.....	723-728
Application of the digital holographic interference microscopy for study of 3D morphology of human blood erythrocytes T.V. Tishko, D.N. Tishko and V. P. Titar.....	729-736
Stereological methods for quantitative assessment of hepatic microcirculation Z. Tonar, L. Eberlová, J. Polivka, O. Daum, K. Witter, A. Králíčková, T. Gregor, L. Nedorost, P. Kochová, E. Rohan, K. Kalusová, R. Pálek, M. Skála, D. Glanc, M. Králíčková and V. Liška.....	737-748
Metallurgical microscopy of Bacterial biofilm representing Cr⁺⁶ conversion into Cr⁺³ by <i>Acinetobacter calcoaceticus</i>, <i>Staphylococcus aureus</i> and <i>Oscillatoria</i> strain. Anjum Nasim Sabri, Sabeen Sabri and Sikander Sultan.....	749-755
Cell morphological changes combined with biochemical assays for assessment of apoptosis and apoptosis reversal. Chaitanya Joshi, Bharat Karumuri, Jamie J. Newman and Mark A. DeCoster.....	756-762
Molecular Characterisation of Cell-penetrating Peptides through Live Cell Microscopy – the Past, the Present and the Future Anthony Jin Shun CHUA, Patricia Annabelle NETTO, and Mah Lee NG.....	763-774

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Robotic Microscopy and information technology to increase accuracy, sensitivity and availability of blood cell analyses V. Medovyi and A. Pyatnitskiy.....	775-781
Applications of micro-computed tomography in endodontic research M.A. Marciano, M.A.H. Duarte, R. Ordinola-Zapata, A. Del Carpio Perochena, B.C. Cavenago, M.H. Villas-Bóas, P.G. Minotti, C.M. Bramante and I.G. Moraes.....	782-788

VOL. 2

Introduction	xv
---------------------------	----

Advances in Instrumentation and Techniques

Building a fast scanning stimulated emission depletion microscope: a step by step guide Pedro Felipe Gardeazábal Rodríguez, Yong Wu, Harpreet Singh, Hui Zhao, Ligia Toro and Enrico Stefani.....	791-800
Optical characterization of subwavelength apertures N.I. Petrov.....	801-808
The White Confocal – Spectral Gaps Closed R. T. Borlinghaus and L. R. Kuschel.....	809-817
Detectors for Sensitive Detection: HyD R. T. Borlinghaus, H. Birk and F. Schreiber.....	818-825
Current optical sectioning systems in fluorescence microscopy Pavel Křížek and Guy M. Hagen.....	826-832
Immobilization of living specimens for microscopic observation Karl J. Aufderheide and Christopher Janetopoulos.....	833-837
Light Sheet Fluorescence Microscopy: beyond the flatlands Gutiérrez-Heredia Luis, Flood Peter. M., and Emmanuel G. Reynaud.....	838-847
STED and GSDIM: Diffraction Unlimited Resolution for all Types of Fluorescence Imaging R. T. Borlinghaus.....	848-854
Characterization of food texture: application of Microscopic technology M. Fazaeli, M. Tahmasebi and Z. Emam.Djomeh.....	855-871
Tissue and cytoplasm vitrification in cryopreservation monitored by low temperature scanning electron microscopy (cryo-SEM) A.S. Teixeira, M.E. González -Benito and A.D. Molina-García.....	872-879
Practical Considerations in the Successful Preparation of Specimens for Thin-Film Cryo-Transmission Electron Microscopy D. Cheng, D.R.G. Mitchell, D-B. Shieh, F. Braet.....	880-890
Electron Microscopy in the Perspective of Modern Biology: Ultravision and Ultradimension Somnath Chatterjee, Anirban Roy , Aparna Laskar and Snehasikta Swarnakar.....	891-902
Quantitative image analysis of food microstructure G. Impoco, N. Fucà, L. Tuminello and G. Licitra.....	903-911

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Cryo-TEM and AFM for the characterization of vesicle-like nanoparticle dispersions and self-assembled supramolecular fatty-acid-based structures: a few examples. Cédric Gaillard and Jean-Paul Douliez.....	912-922
Scale laws for AFM image evaluation: potentialities and applications M. Prado, L. C. Lima and R. A. Simão.....	923-929
Scanning Tunnelling Microscopy: a powerful probe of unusual electronic phenomena and structural features in molecular electronic materials and photosynthetic proteins Philip Lukins.....	930-937
Scanning near-field optical microscopy with white-light illumination: nanoscale imaging and spectroscopy of resonant systems. J.-S. Bouillard and A. V. Zayats.....	938-945
Microscopy in Nanotechnology Shalini Charurvedi and Pragnesh N Dave.....	946-952
Variable Phase- and Bright-Darkfield Contrast – new Illumination Techniques for Advanced Imaging in Light Microscopy T. Piper, and J. Piper.....	953-961
The analysis of hyperspectral broadband coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microscopic images Alexander Khmaladze.....	962-969

Educational materials on Microscopy

Encouraging scientific cooperation and inclusion through microscopy: a case study G. M. F. V. Aquije, A. M. N. Korres and S. Q. M. Leite.....	973-976
Introduction to electron microscopy – university educational programme for secondary schools Eliza Rybska, Jerzy Błoszyk and Zbigniew Adamski.....	977-981
Reproductive Biology Research in <i>Cucurbitaceae</i> by High School Students A. Zienkiewicz, A. J. Castro, K. Zienkiewicz, D. G. Caracuel, A. M. Cogolludo, C. Enriquez, J. C. Morales, I. Ruiz-Gámez, M. V. Ruiz-Maldonado, S. Torreblanca, G. Vicente and J. D. Alché.....	982-987
Teaching biology through remote access microscopy G. Nagy, G. Pinczes, P. Papai, G. Kiraly and G. Banfalvi.....	988-993
Teaching Digital Histology Carlos R. Morales.....	994-998
The world we can see - a mirror of the microworld? Eliza Rybska, Zbigniew Adamski, Antoni Wójcik and Jerzy Błoszyk	999-1003

Applications in Physical/Chemical Sciences

Brewster Angle Microscopy (BAM) for in situ characterization of ultrathin films at air/liquid interfaces J. J. Giner-Casares and G. Brezesinski.....	1007-1012
Thermomicroscopy and its pharmaceuticals applications R. Chadha, P. Arora, S. Bhandari and M. Bala.....	1013-1024

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

hermooptical microscopy (TOM) for the investigation of the crystallisation, melting and supermolecular structure of polypropylene and their multicomponent systems József Varga and Alfréd Menyhárd.....	1025-1035
Application of Raman microscopy for spin-phonon coupling and magnon excitation study in nanocrystals Sheng Yun Wu.....	1036-1043
Scanning electron microscopy study of carbon induced corrosion of fired refractory castable P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil, J. Wasserbauer, J. Havlica and J. Brandštetr.....	1044-1051
The application of high-resolution scanning electron microscopy to inorganic materials Y. Zeng, W. Wu, Z.W. Liu, J.J. Hua, C.C. Lin, Q. Feng.....	1052-1059
FIB-SEM Combination Technique for Characterization of Polymer Composites O. Olea-Mejía, O. Olea-Cardoso and R. Lopez-Castañares.....	1060-1065
Coupling of SEM-EDX and FTIR-ATR to (quantitatively) investigate organic fouling on porous organic composite membranes M Rabiller-Baudry, F. Gouttefangeas, J. Le Lannic and P. Rabiller.....	1066-1076
Using SEM in monitoring changes in archaeological wood: A review Safa A. M. Hamed, Mona F. Ali, Nesrin M. N. El Hadidi.....	1077-1084
Using SEM/EDS for characterization of clay ceramic bearing sugarcane bagasse ash waste K. C. P. Faria and J. N. F. Holanda.....	1085-1092
Relationship between microscopy contributions and durability of cement-based composites Wei-Ting Lin and An Cheng.....	1093-1104
A Review of Scanning Electron Microscopy Investigations in Tellurite Glass Systems Ali Erçin Ersundu, Miray Çelikkilek and Süheyla Aydın.....	1105-1114
Electron Microscopy for the evaluation of concrete surfaces modified by gamma radiation L.I. Avila-Córdoba, G. Martínez-Barrera, F. Ureña-Nuñez and C.E. Barrera-Díaz.....	1115-1122
Influence of irradiated polymeric fibers on the mechanical properties of concretes: analysis by microscopy C. Menchaca-Campos, C.E. Barrera-Díaz, G. Martínez-Barrera and O. Gencel.....	1123-1129
Microscopic study of cotton fibre subjected to different functional treatments C.W. Kan, Y.L. Lam and C.W.M. Yuen.....	1130-1136
Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-Ray analysis (EDX) of Daughter Minerals in Fluid Inclusions in Layered Silicate Materials A. Ruiz-Conde, E. Garzón and P.J. Sánchez-Soto.....	1137-1145
Morphological characterization of Zn-Based Nanostructured Thin Films A. Gomes ,T. Frade and Isabel D. Nogueira.....	1146-1153
Controlled formation of spheres by phase segregation in hybrid organic-inorganic PMMA-SiO₂ systems through the silane coupling agent GLYMOS J. J. Pérez Bueno and D. Morales Acosta.....	1154-1162
Effect of hydrothermal conditions on the morphology and photoluminescence properties of PbMoO₄ powders M.R.D. Bomio, L.S. Cavalcante, R.L. Tranquilin, F.V. Motta, C.A. Paskoicimas, M.S. Li, J.A. Varela and E. Longo.....	1163-1170

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Scanning electron microscopy analysis of sulfur-polymer composite subjected to induced destruction Milica M. Vlahović and Predrag B. Jovanić.....	1171-1182
Microscopic study of polyethylene terephthalate metallisation W.C. Li, C.L. Mak, C.W. Kan and C.Y. Hui.....	1183-1189
High-resolution (scanning) transmission electron microscopy and related techniques for structural analysis of transition metal oxide nanowires X. H. Zhu.....	1190-1203
Analysis of the WO₃ nanorods growth on mica muscovite by transmission electron microscopy V. Potin, S. Bruyère, M. Gillet and S. Bourgeois.....	1204-1212
Investigation of the elementary mechanisms controlling dislocation/twin boundary interactions in fcc metals and alloys: from conventional to advanced TEM characterization H. Idrissi and D. Schryvers.....	1213-1224
Observation by transmission electron microscopy of organic nano-tubular architectures Noriyuki Ishii.....	1225-1233
Nanostructural characterization of oxide and solid clusters by high-resolution electron microscopy with residual indices Takeo Oku.....	1234-1245
Analytical electron microscopy of gold nanoparticles on nano/microdiamond supports Sónia A.C. Carabineiro, Miguel Avalos-Borja and Josephus G. Buijnsters.....	1246-1251
Analytical TEM/STEM Characterization of Mutual Diffusions Occurred at the Electrolyte-Electrode Interfaces in the Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Zhi-Peng LI, Toshiyuki MORI, Jin ZOU, and John DRENNAN.....	1252-1258
Characterization of nanostructured calcium phosphate-based bioceramics: TEM and SEM/FE-SEM studies Bahman Nasiri-Tabrizi, Abbas Fahami and Reza Ebrahimi-Kahrizsangi.....	1259-1270
Applications of High Resolution Electron Microscopy in Structural Analysis of Nanoarrays Chaolun Liang, Wenxia Zhao, Xianfeng Yang, Mingmei Wu and Yexiang Tong.....	1271-1282
Microscopy as a tool to control predicted morphology and/or dispersion of a binary and ternary compounds in polymeric particles and fibre. A. Cayla and F. Salaün.....	1283-1290
Microscopy Methods in Nanochemistry Alireza Aslani.....	1291-1311
Electron Microscopic Studies on the Lithium Ion Conducting Materials Rajesh Cheruku, Lakshmi Vijayan and G.Govindaraj.....	1312-1323
Photochromism of Ti(III,IV)/PMMA Opalescent Coatings Li. M. Flores Tandy, J. J. Perez Bueno and Y. Meas Vong.....	1324-1330
Microscopic analysis of bentonite used for adsorption of lead ions in water E. Manriquez Reza, J. J. Perez Bueno and A. Hurtado Macías.....	1331-1336
Atomic Force Microscopy-Based Molecular Recognition: A Promising Alternative to Environmental Contaminants Detection D. K. Deda, C. C. Bueno, G. A. Ribeiro, A. S. Moraes, P. S. Garcia, B. Brito, F. L. Leite.....	1337-1348

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Qualitative investigation of the surface electrical potential in ZnO thin films by scanning surface potential microscopy N. S. Ferreira.....	1349-1352
3D-AFM Mapping Surface Investigations and Micro-Structural Surface Features of Some Inorganic Materials Khaled M. Elsabawy.....	1353-1361
Piezoelectric Force Microscopy Study of Domain Structure In High Tc Ferroelectric Films Jingzhong Xiao.....	1362-1369
Thin films from different materials obtained by the Sol-Gel method: study of the morphology through Atomic Force Microscopy (AFM) M. R. Alfaro Cruz, G. Ortega Zarzoza, G. A. Martínez Castañón and J. R. Martínez.....	1370-1376
Scanning Probe Microscopy Investigation of Metal Oxides Nanocrystalline Mingkui Wang, Getachew Alemu and Yan shen.....	1377-1386
Effects of Solvent on Fabrication of Xylan Sulfate Self-Assembled Films Visualized by Atomic Force Microscopy Hao Liu, Heli Cheng, Shicheng Chen, Chaoying Fu, Shiyu Fu and Huaiyu Zhan.....	1387-1394
Nanofriction study using atomic force microscopy (AFM) of multilayers based in titanium, chromium and aluminum L. Ipaz, A. Esguerra-Arce, W. Aperador, F. Espinoza, H. Ruiz.....	1395-1403
Atomic Force Microscopy study on surface of Thai decorative glasses P. Dararutana, K. Won-in, S. Satitkune, U. Tippawan and S. Intarasiri.....	1404-1406
Progress in Scanning Electrochemical Microscopy by Coupling Potentiometric and Amperometric Measurement Modes R. M. Souto, J. Izquierdo, J. J. Santana, A. Kiss, L. Nagy and G. Nagy.....	1407-1415
Deposition and Characterization of Semiconducting Molecular-Material Thin Films by Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy M. E. Sánchez-Vergara, C. Álvarez-Toledano, A. Garduño, J. R. Alvarez-Bada.....	1416-1423
Characterization of nanocomposite coatings on textiles: a brief review on Microscopic technology Mazeyar Parvinzadeh Gashfi, Farbod Alimohammadi, Guowen Song, Amir Kiumarsi.....	1424-1437
A comparison of atomic force microscopy, confocal fluorescence microscopy and Brewster angle microscopy for characterizing mixed monolayer surfactant films. Ala'a F. Eftaiha, Sophie M.K. Brunet and Matthew F. Paige.....	1438-1447
Complementary microscopy techniques for surface characterisation of uncoated and mineral pigment coated paper Gary Chinga-Carrasco.....	1448-1455
Microscopy tools for investigating nano-to-mesoscale peptide assemblies Emerson R. da Silva, Michelle S. Liberato, Márcia I. de Souza, Rondes F. da Silva, Iorquirene O. Matos, Sérgio Kogikoski Jr., Roberta C. Bianchi and Wendel A. Alves.....	1456-1467
Development of Nano-Structured HTSC for Application in Medicine M. Muralidhar, M R. Koblichka and M. Tomita.....	1468-1479
Microscopic and microanalytical examinations of metallic particles and single textile fibres for forensic purposes Z. Brozek-Mucha and J. Was-Gubala.....	1480-1491

Current Microscopy Contributions to Advances in Science and Technology (A. Méndez-Vilas, Ed.)

Entropy-Enthalpy Compensation: Is there an Underlying Microscopic Mechanism? E. B. Stariko, and B. Nordén.....	1492-1503
Synchrotron soft x-ray and infrared microspectroscopy contributions to advances in feed chemistry and feed science technology Peiqiang Yu.....	1504-1510
Automatic microscopes for nuclear emulsion readout in high-energy and particle physics C. Bozza , T. Nakano.....	1511-1523

Electron Microscopy for the evaluation of concrete surfaces modified by gamma radiation

L.I. Avila-Córdoba¹, G. Martínez-Barrera², F. Ureña-Nuñez³ and C.E. Barrera-Díaz¹

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), Universidad Autónoma del Estado de México – Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), Carretera Toluca-Atzacmulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca México.

²Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km.12 de la carretera Toluca-Atzacmulco, San Cayetano 50200, México.

³Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, La Marquesa Ocoyoacac 52750, México.

As we know the electron microscopy has shown its effectiveness as tool for surfaces analysis. Depending on the material is possible to describe surface features as roughness, smoothness, and so. In the case of composite materials is essential the analysis of the contributions of each component of the composite. For the case of concrete or mortar materials, some approaches have been developed and general statements are taken as standard parameters. The hydraulic concrete derived from a mixture of cement, rough and fine aggregates and water. Each one contributes on the final features of concrete, including the mechanical properties. The morphology of each component takes into account size, shape, roughness, etc. In this chapter we discuss the importance of the electron microscopy for to describe the influence of the components after mechanical testing, and some predictions can be planned for to avoid fractures.

Keywords: scanning electron microscopy; hydraulic concrete; polymer concrete; gamma radiation.

1. Introduction

Ordinary Portland Cement Concrete (PCC) is one of the oldest man-made materials and is important among inorganic building materials. The success of PCC as a building material derives mainly from its inexpensive cost and many desirable properties. The use of Portland cement, however, is not limited to construction of buildings but may also be used, as an example, for waste immobilization. The components of PCC are well known: rocks and/or gravel (coarse aggregate), sand (fine aggregate), hydrated Portland cement, and usually voids – with the coarse aggregate making up the majority of the concrete and the hydrated Portland cement binding the whole material.

Development of another alternative to PCC was begun in the 1960s with the incorporation of organic polymers into cement concrete, giving a new class of composite building materials. Since that time, knowledge of so-called Polymer Concrete (PC) has significantly progressed. Polymer concrete is a composite material formed by combining mineral aggregates (such as sand or gravel) with a monomer, usually of a thermoset polymer resin. To form the final concrete product, the monomer must be cured, forming a network of polymer chains from the original monomeric compound. Therefore in PC we have a polymeric matrix as the continuous phase and dispersed inorganic particles as a discrete phase [1].

Typically PC has a longer maintenance-free service life than PCC and possesses also other advantages compared to PCC such as: increased bond strength (bonding to previously existing concrete); increased freeze-thaw resistance; high abrasion resistance; increased flexural, compressive and tensile strengths; fast setting times (curing within 1 or 2 h); good durability; improved chemical resistance in harsh environments [2, 3]. Moreover, they exhibit good creep resistance [4], and are highly UV resistant due to the very low polymer content and inert fillers. On the other hand, they exhibit reduced elastic modulus. The loss of strength can be attributed to an increase of porosity in PCs with increased capillary diffusion of solutions, which weakens the bond between the aggregate and the matrix [5].

2. Portland Cement Concrete after gamma irradiation

In the case of hydraulic concrete (PCC), some modifications on the cement and silica sand have been done by using gamma radiation, such materials are mixing into the concrete. In other case all concrete components are mixed and then the concrete specimens are irradiated. Both kinds of concretes are evaluated by mechanical tests. The results are different, and the scanning electron microscopy has been a good tool for to evaluate the contribution of each component in non-irradiated and irradiated concretes.

For the morphological characterization, after mechanical testing, some fractured hydraulic concrete pieces were dried in a rotovapor for 24 hours. After, they are vacuum-coated with carbon (coating thickness between 3 to 10 nm) in a vacuum pump at 50 mTorr. Then the surfaces of fractured zones are analyzed by scanning electron microscopy (SEM) in the secondary electron mode, which provides good images of distribution of dispersed phases in a matrix [6 - 10].

Moreover, the surfaces of silica sand and marble, before and after irradiation were analyzed following the specifications as fracture concrete samples. The secondary electron mode is preferred in the present case, because provided good contrast between the constituents. While for instance in characterization of polymer + metal hybrids micro powder, backscattered electrons provide a better contrast [7, 11].

Surface modifications of silica sand are shown in Figure 1. Evident is deterioration of silica sand surfaces with increasing irradiation. For non-irradiated silica sand a homogeneous surface is seen, with a few cracks $\approx 5 \mu\text{m}$ long (Figure 1a); when increasing the radiation dose, several particles smaller than $5 \mu\text{m}$ in average size appear (Figure 1b); and finally for the high dose of 150 kGy deteriorated surface with several cracks (Figure 1c) is seen. The mechanical performance of the concrete can be related to morphological changes on the surfaces. Moreover, some conclusions can be done after analyzing surfaces of the concrete components after submitted to gamma radiation. For example, the cracks propagating on surfaces of silica sand particles can relate with the lower compressive strength values obtained at higher gamma dosages.

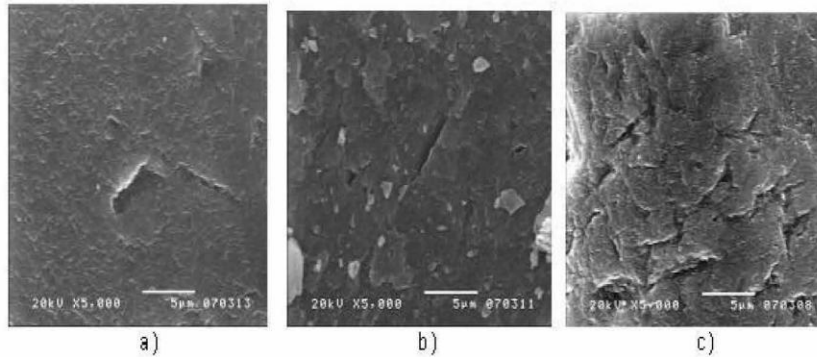


Fig. 1 SEM images of silica sand: a) non-irradiated, b) irradiated at 50 kGy, and c) irradiated at 150 kGy.

A literature survey shows that relatively little attention has been paid to the morphology of silica sand and its contribution to mechanical improvement of concrete. Evident in Figure 2 are morphological changes dependent on the irradiation dose. Craze and some grooves are observed. The number of the crazes increases with the irradiation dose; the crazes are well developed at 150 kGy, about $100 \mu\text{m}$ long and a certain “branching” tendency is seen. The wrinkles have more contact points – thus providing stronger adherence of sand to the hydrated cement. Herein lay an explanation of the property improvement resulting from irradiation [8].

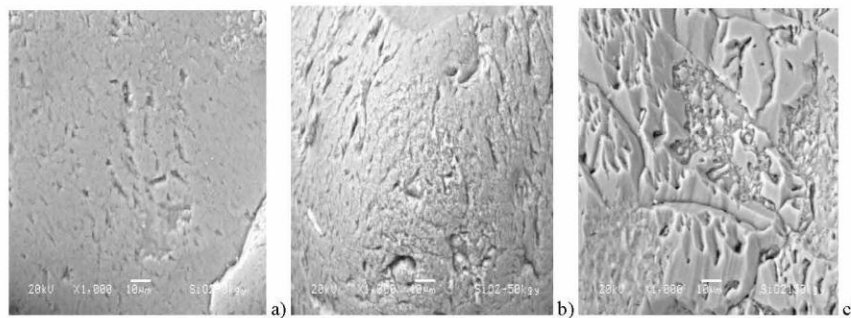


Fig. 2 SEM images of silica sand: a) non-irradiated, b) irradiated at 50 kGy, and c) irradiated at 150 kGy.

We see in Figure 3 that the marble morphology exhibits similar behavior to the silica sand. That is, for non-irradiated marble, several particles are seen (Figure 3a); after increasing the gamma radiation dose to 50 kGy, more particles with larger sizes appear (Figure 3b). For the high dose of 150 kGy, the particle size is still larger due to degradation of the marble (Figure 3c). As noted previously, mechanical performance of the concrete can be related to morphological changes on the surfaces. In some cases the dynamic elasticity modulus E_d values of concretes are lower than those for non-irradiated, thus a more ductile concrete is formed - pertinent in the case of seismic events [9].

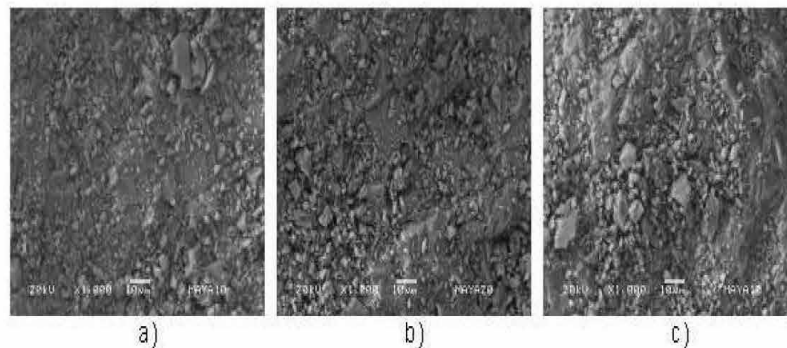


Fig. 3 SEM images of marble: a) non-irradiated, b) irradiated at 50 kGy, and c) irradiated at 150 kGy.

Concretes consisting of Portland cement, silica sand, marble and sludge were developed. The sludge was subjected to two series of treatments. In one series, coagulants were used, and in the other series, an electrochemical treatment was applied with several starting values of pH. The compressive strength, compressive strain at yield point, and static and dynamic elastic moduli were determined [12]. The sludge generated by the electrochemical process at pH = 7 and the fractured concrete specimens were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray microanalysis (EDS). The sludge shows a heterogeneous morphology, as shown in Fig. 4a. Its elemental composition as determined by EDS includes carbon (20.9 %), oxygen (46.9%), iron (16.2%), and sodium (2.2%) as the main elements (Fig. 4b).

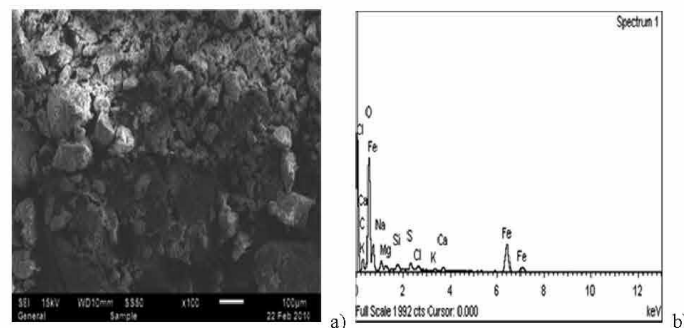


Fig. 4 a) SEM image of dry sludge, and b) Microanalysis image (EDS) of dry sludge.

Figure 5 shows the morphology of the fractured surfaces of the concretes (seven days curing) subject to compressive testing. For the concrete with higher silica sand content, the surface of the sludge containing material (Fig. 5b) is less rough than the specimen without sludge (Fig. 5a). The sludge seems to act as a wrapper for the marble particles. For the concrete with lower silica sand content, both surfaces are fairly similar (Figs. 5c and 5d). Somewhat larger marble particles are seen in the absence of sludge. From Figure 5d, it is inferred that the amount of sludge is insufficient to cover all silica sand particles. The presence of sludge has beneficial effects on the long term properties and for to improve the compressive strain at yield point of concrete.

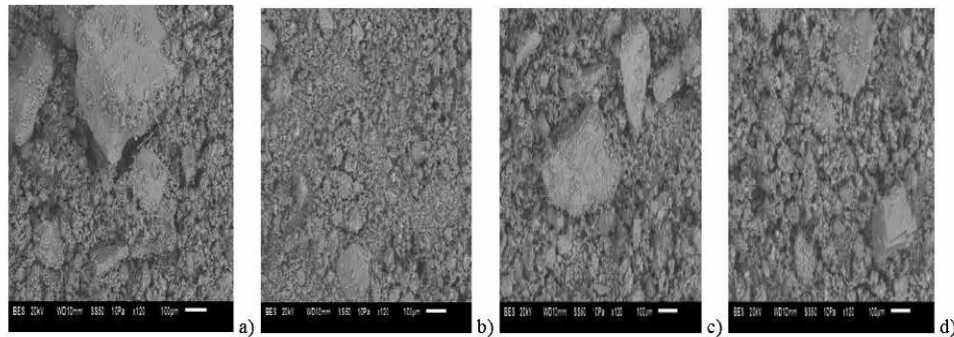


Fig. 5 SEM images of the curing concrete (at 7 days) after compressive testing: a) Higher silica content, b) Higher silica content and sludge, c) Lower silica content, and d) Lower silica content and sludge.

3. Polymer Concrete after gamma irradiation

As we remind, polymer concrete is a composite material formed by combining mineral aggregates (such as sand, marble, CaCO_3 or gravel) with a monomer, usually of a thermoset polymer resin. To understand the changes of the elasticity modulus of the polymer concrete, the neat polyester resin is irradiated and studied the morphological changes by SEM (Figure 6). For non-irradiated resin, a homogeneous surface is seen. It contains regions not fully polymerized by the MEKP catalyst (Figure 6a). When applying 50 kGy of irradiation (Figure 6b), a surface consists of several constraining regions, apparently responsible for the elasticity modulus. At 100 kGy, the gamma radiation results in the presence of two morphologies on the resin surface, constrained regions, and voids, what leads to the highest elasticity modulus (Figure 6c).

Improvement in mechanical properties caused by irradiation is clearly related to morphology of the components and the void volume in the composites. The larger the irradiation dose, the larger are the void volumes, caused by morphology deteriorations suffered by the polyester resin. An adequate aggregate gradation can provide low void volumes and thus good mechanical strength. Variations in the gamma radiation dose enable modification of the void volume and thus higher compressive strain [11].

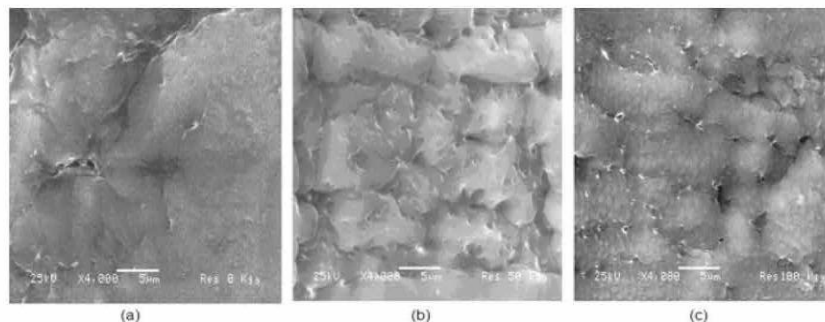


Fig. 6 SEM images of polyester resin: a) non-irradiated, b) irradiated at 50 kGy, c) irradiated a 100 kGy.

The high compressive strain values can be explained in terms of surface morphology of the polymer concrete. For irradiated polymer concrete at 5 kGy, a heterogeneous morphology is observed, including the aggregate particles covered by polyester resin (Figure 7a). When increasing the applied radiation dose, a softer surface is seen and the aggregate particles are fully covered (Figure 7b). This situation is a consequence of crosslinking of the chains in the polyester resin. Moreover, for higher applied doses, the polyester resin is constrained, the surfaces show more agglomeration regions, what produces the highest compressive strain values (Figure 7c). In the 0–50 kGy interval, there is chain reorientation due to the polymerization in the polyester resin with an increase in the crystallinity; however, if the radiation process goes on, the damage can be permanent. The lowest compressive strain value is at 10 kGy, what implies there is an influence of the polyester resin.

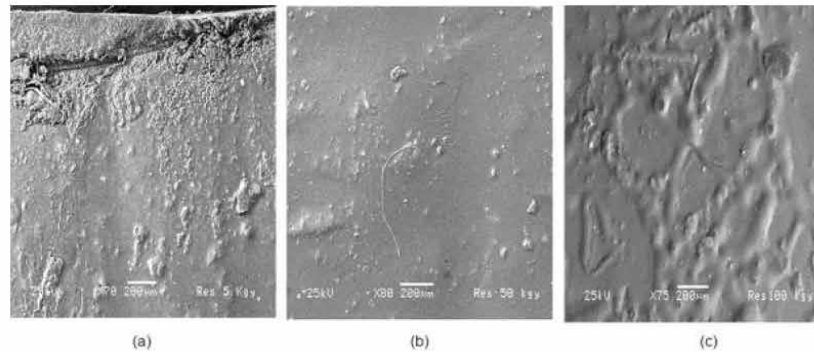


Fig. 7 SEM images of polymer concrete irradiated at: a) 5 kGy, b) 50 kGy, and c) 100 kGy.

The compressive strain values can be related to the morphology of the polymer concrete surfaces fractured after testing. For polymer concrete irradiated at several doses and elaborate with two different sizes of the marble particles. The compressive strain values for 5 and 10 kGy are the same, but lower by 29% at 50 kGy. At low doses the marble particles are covered by the polyester resin; several scrap particles (produced by the compression force) smaller than 10 μm are seen (Figures 8a and 8b). When increasing the applied radiation dose, a larger number of scrap particles and cracks passing through the marble particles are seen (Figure 8c). A large number of such cracks provide more ductile concrete. The cracks are a consequence of the polyester constraints resulting from crosslinking of the chains in the polyester resin.

The compressive strain behavior of polymer concretes with three-particle sizes, has three stages: a) a decrease from non-irradiated to 10 kGy; b) an increase up to 50 kGy; and c) a decrease at higher doses (100 and 150 kGy). Thus, the combination of three different particle sizes results in a harder material. Compressive strain values are lower than those for polymer concretes with two particles sizes. Then combination of two or three different particle sizes into the concrete generate a harder material - instead of a ductile material created when only one particle size is used [10].

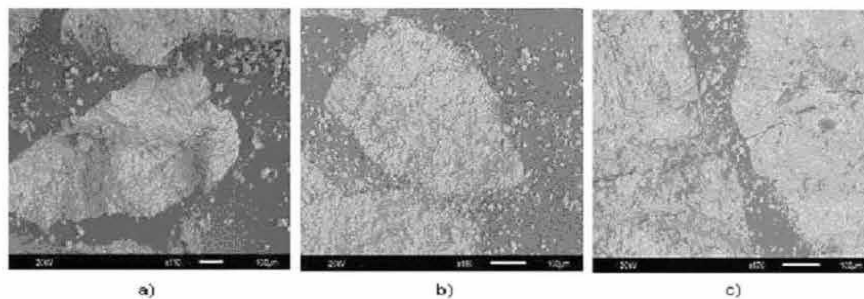


Fig. 8 SEM images of polymer concrete irradiated at: a) 5 kGy, b) 10 kGy, and c) 50 kGy.

The morphological modifications of marble after irradiation are related with mechanical properties of the concrete. Homogeneous surfaces on marble particles are seen for non-irradiated samples (Figure 9a). When increasing the dose to 100 kGy, scraped particles are generated (Figure 9b), and for a dose of 150 kGy a partial destruction of the marble particles (Figure 9c). Gradual deteriorate on the marble particles when increasing the applied dose, and thus gradual lowering of the compressive strength [13].

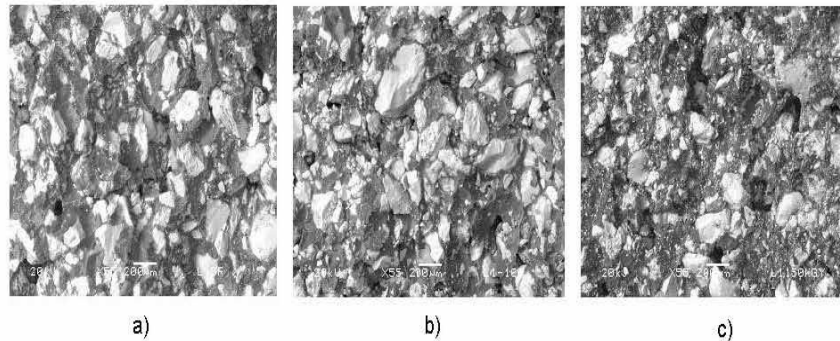


Fig. 9 SEM images of fractured zones of concretes: a) non-irradiated, b) irradiated at 100 kGy, and c) irradiated at 150 kGy.

In Fig. 10 we show the fracture zone after testing the polymer concrete with 38% of resin and 62% of silica sand. For non-irradiated PC an analysis of silica sand and polyester resin was carried out (Fig. 10a). First, sand particles are well visible with sizes below 50 μm , contributing to the material resistance against deformation under a compressive load. Then, the particles tend to disintegrate; the original particles had the diameters of 150 μm on the average. The resin has a homogeneous surface and totally covers the sand particles [7].

When increasing the irradiation dose, the mechanical features are improved. However, for the high level radiation, namely 100 kGy, the mechanical parameters decrease. In the SEM image corresponding to 100 kGy (Fig. 10b), we observe less disaggregate sand particles whose sizes are not smaller than non-irradiated PC. Moreover, crack formation in the resin is seen, thus, a separation between the sand particles and the resin occurs. This causes lowering of both the compressive strength and strain values. On the other hand, we get high elastic modulus. At the highest radiation dose of 150 kGy, an evident separation between resin and the particles is seen. Some small particles, with the diameter below 50 μm on the average, are observed (Fig. 10c). In principle, when the PC has more space between resin and the particles (caused by gamma radiation), the elastic modulus increases but the compressive strength decreases.

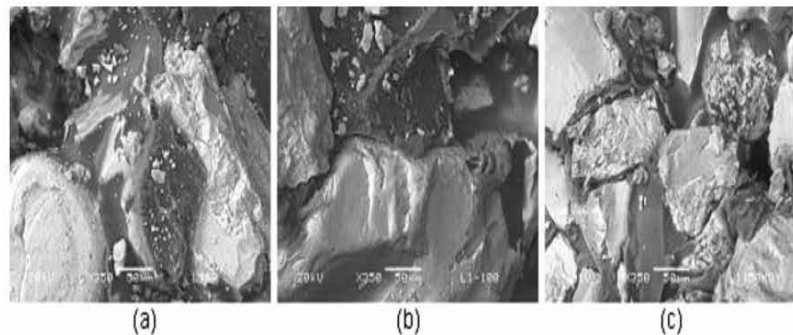


Fig. 10 SEM images of polymer concrete after compressive test: a) non-irradiated, (b) irradiated at 100 kGy, and c) irradiated at 150 kGy.

Moreover, the morphology of the non-irradiated resin shows a homogeneous surface (Figure 11a). For higher doses striations are seen, apparently a consequence of the resin contraction (Figure 11b). We emphasize that the resin provides major contributions to the mechanical improvement of the concrete. Then, if a sand particle is present in a non-irradiated resin matrix, it will be surrounded by the resin. When the radiation has been applied, the resin will start its polymerization, what will cause the following effects: breakdown of the resin (cracks) and resin contraction with pulling out from the sand particles. As already reported by Ismail et al., the interaction between cement constituents and polyester formed in the pores under the effect of gamma irradiation contribute to an improvement in the mechanical strength [14].

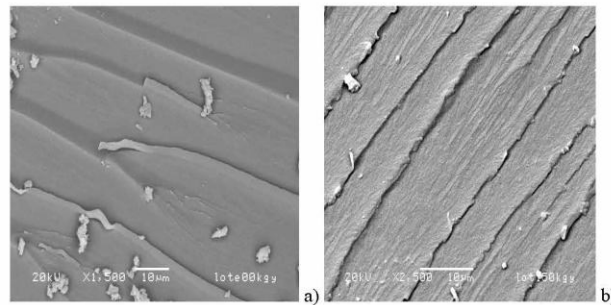


Fig. 11 SEM images of the polyester resin: a) non-irradiated, b) irradiated at 150 kGy.

The surfaces of the fractured zone of the manufactured polymer concrete, before and after irradiation, were analyzed by scanning electron microscopy. The concretes were elaborated with insaturated polyester resin and CaCO_3 particles. For the concrete irradiated at 10 kGy, when adding more solid CaCO_3 particles (Figure 12a), strong interactions appear, resulting in a hard material. As a consequence, significant restrictions on molecular mobility of the polyester resin around the CaCO_3 particles occur and an increment of the stiffness results. This does not happen when the samples contain less CaCO_3 particles (Figure 12b), weak interfacial interactions are present and the elastic modulus diminishes.

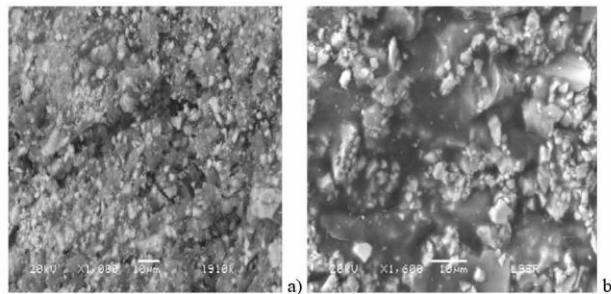


Fig. 12 SEM images of irradiated polymer concrete at 10 kGy, with: a) 46 % of the resin, b) 60 % of the resin.

It was suggested by the Zagreb group that the degree of the reinforcement of the composites may be a result of interdiffusion and entanglements between the homopolymer and polymer molecules grafted on the CaCO_3 surface and the polymer matrix molecules [15].

For samples irradiated up to 10 kGy both compressive strain and compressive modulus of elasticity increase; we can presume that the polymerization of the resin still is not complete; more polymerization can be achieved by the irradiation energy input as discussed by Saiter and collaborators [16]. The Rouen group points out that two post-curing processes are necessary. With these treatments it is possible to get $\approx 95\%$ of total polymerization. In our case, by means of applied radiation it is possible to obtain lower compressive strain but an increase of the compressive modulus of elasticity. Moreover, the effects of the radiation up to 10 kGy allow formulating the following rule: higher concentrations of the resins results in higher values of the compressive modulus of elasticity.

According to the electron microscopy analysis, changes in the mechanical properties are related to the distribution of the CaCO_3 particles in the polyester resin and the adhesion between them. We emphasize that the resin provides major contributions to the mechanical improvement of the concrete. Differences in mechanical properties are significant when comparing to the non-irradiated resin: 223% for compressive strength, 66% for the compressive strain, and 105% for the compressive modulus of elasticity.

Acknowledgements. Mr. Miguel Martínez López and Ms. Elisa Martínez Cruz graduated students at the Materials Science Program (UAEM) have participated in the experiments. CONACYT grant 153828.

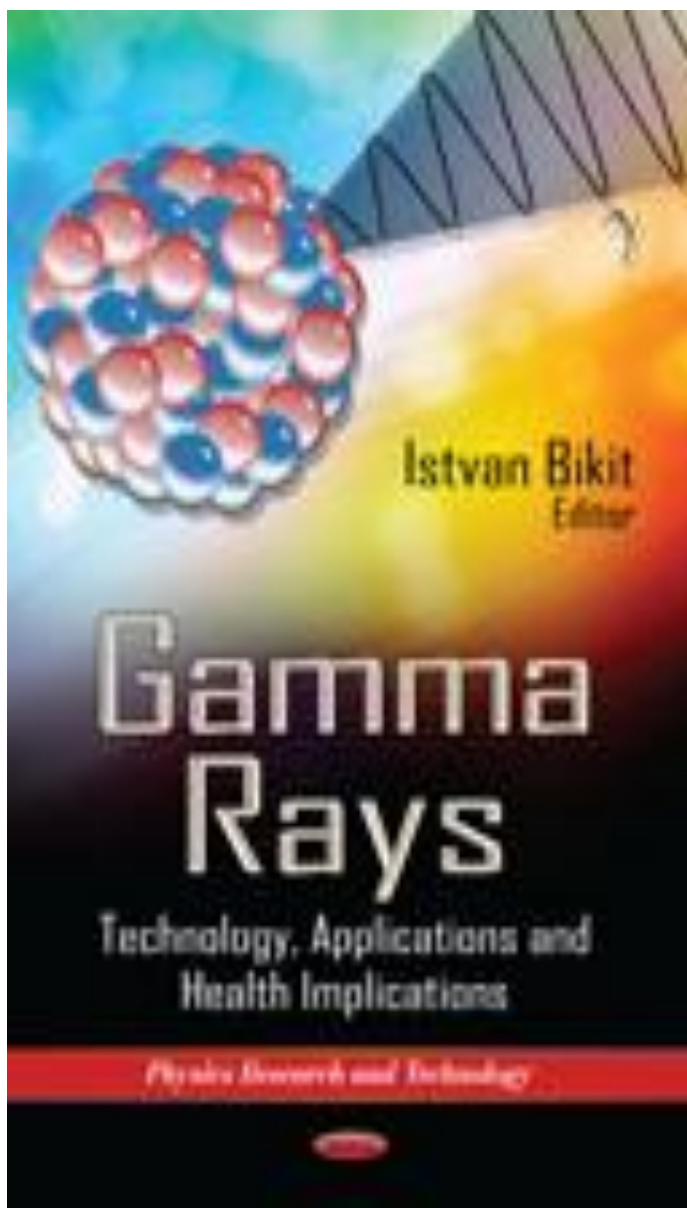
References

- [1] Martínez-Barrera G, Viguera-Santiago E, Gencel O, Hagg Lobland HE. Polymer concretes: a description and methods for modification and improvement, *J. Mater. Ed.* 2011; 33: 37-52.
- [2] Fowler DW. Polymers in concrete: a vision for the 21st century, *Cement & Concrete Composites* 1999; 21: 449-452.
- [3] Vipulanandan C, Paul E. Characterization of polyester polymer and polymer concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering* 1993; 5: 62 - 82.
- [4] Reis JML, A comparative assessment of polymer concrete strength after degradation cycles, in *Mechanics of Solids in Brazil 2009*, Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, Brazil; 2009.
- [5] Ahn N. Effects of diacrylate monomers on the bond strength of polymer concrete to wet substrates *J. Appl. Polym. Sci.* 2003; 90: 991-100.
- [6] Martínez-Barrera G, Espinosa-Pesqueira ME, Brostow W. Concrete + polyester + CaCO₃: Mechanics and morphology after gamma irradiation, *e-Polymers* 2007; 83: 1-12
- [7] Martínez-Barrera G, Texcalpa-Villarruel U, Viguera-Santiago E, Hernández-López S, Brostow W. Compressive strength of Gamma-irradiated polymer concrete, *Polym. Compos.* 2008; 29: 1210-1217.
- [8] Martínez-Barrera G, Martínez-Hernández AL, Velasco-Santos C, Brostow W, Polymer concretes improved by fiber reinforcement and gamma irradiation, *e-Polymers* 2009; 103: 1-14.
- [9] Martínez-Barrera G, Menchaca-Campos C, Viguera-Santiago E, Brostow W. Post-irradiation effects on Nylon-fiber reinforced concretes, *e-Polymers* 2010; 42: 1-13.
- [10] Martínez-Barrera G, Brostow W. Effect of marble particle size and gamma irradiation on mechanical properties of polymer concrete, *e-Polymers* 2010; 61: 1 - 14.
- [11] Martínez-Barrera G, Giraldo LF, López BL, Brostow W. Effects of gamma radiation on fiber reinforced polymer concrete, *Polym. Compos.* 2008; 29: 1244-1251.
- [12] Barrera-Diaz C, Martínez-Barrera G, Gencel O, Brostow W, Bernal-Martínez LA. Processed wastewater sludge for improvement of mechanical properties of concretes, *Journal of Hazardous Materials* 2011; 192: 108 - 115.
- [13] Martínez-Barrera G, Ureña-Núñez F, Gencel O, Brostow W. Mechanical properties of polypropylene-fiber reinforced concrete after gamma irradiation, *Composites: Part A* 2011; 42: 567 - 571.
- [14] Ismail MR, Ali MA, El-Milligy AA, Afifi MS. Physico-chemical studies of gamma-irradiated polyester - impregnated cement mortar composite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998; 238: 111-117.
- [15] Leskovac M, Kovacevic V, Lucic Blagojevic S, Vrsaljko D, Volovsek V. Pre-treatment of CaCO₃ nanofiller by irradiation in the presence of vinyl monomers for the preparation of poly(vinyl acetate) composites, *e-Polymers* 2004; 33: 1-13
- [16] Delahaye N, Marais S, Saiter JM, Metayer M. Characterization of unsaturated polyester resin cured with styrene, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998; 67: 695-703.

3.4 Capítulo de libro (publicado):



400 Oser Ave Suite 1600
Hauppauge NY 11788-3619
United States of America
Ph: (631)231-7269
Fax: (631)231-8175



Gonzalo Martínez-Barrera, Carmina
Menchaca-Campos, Carlos E.
Barrera Díaz, **Liliana Ivette Ávila-
Córdoba**. 2012.

Chapter 10. Recent Developments in Polymer Recycling.

En: Gamma Rays: Technology
Applications and Health
Implications.
Series: Physics Research and
Technology.

ISBN: 978-1-62257-697-5
Nova Science Publishers, Inc. New
York. pp. 237-256.

Disponible en:
https://www.novapublishers.com/catalog/product_info.php?products_id=36941

PHYSICS RESEARCH AND TECHNOLOGY

GAMMA RAYS
TECHNOLOGY, APPLICATIONS
AND HEALTH IMPLICATIONS

No part of this digital document may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means. The publisher has taken reasonable care in the preparation of this digital document, but makes no expressed or implied warranty of any kind and assumes no responsibility for any errors or omissions. No liability is assumed for incidental or consequential damages in connection with or arising out of information contained herein. This digital document is sold with the clear understanding that the publisher is not engaged in rendering legal, medical or any other professional services.

PHYSICS RESEARCH AND TECHNOLOGY

GAMMA RAYS
TECHNOLOGY, APPLICATIONS
AND HEALTH IMPLICATIONS

ISTVAN BIKIT
EDITOR

The logo for Nova Publishers, featuring the word "nova" in a bold, lowercase serif font with a small globe icon integrated into the letter 'o'. Below "nova" is the word "publishers" in a smaller, lowercase serif font, and below that is "New York" in an even smaller, italicized lowercase serif font. To the left of the text is a decorative graphic of a cluster of small dots.

nova
publishers
New York

Copyright © 2013 by Nova Science Publishers, Inc.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form or by any means: electronic, electrostatic, magnetic, tape, mechanical photocopying, recording or otherwise without the written permission of the Publisher.

For permission to use material from this book please contact us:
Telephone 631-231-7269; Fax 631-231-8175
Web Site: <http://www.novapublishers.com>

NOTICE TO THE READER

The Publisher has taken reasonable care in the preparation of this book, but makes no expressed or implied warranty of any kind and assumes no responsibility for any errors or omissions. No liability is assumed for incidental or consequential damages in connection with or arising out of information contained in this book. The Publisher shall not be liable for any special, consequential, or exemplary damages resulting, in whole or in part, from the readers' use of, or reliance upon, this material. Any parts of this book based on government reports are so indicated and copyright is claimed for those parts to the extent applicable to compilations of such works.

Independent verification should be sought for any data, advice or recommendations contained in this book. In addition, no responsibility is assumed by the publisher for any injury and/or damage to persons or property arising from any methods, products, instructions, ideas or otherwise contained in this publication.

This publication is designed to provide accurate and authoritative information with regard to the subject matter covered herein. It is sold with the clear understanding that the Publisher is not engaged in rendering legal or any other professional services. If legal or any other expert assistance is required, the services of a competent person should be sought. FROM A DECLARATION OF PARTICIPANTS JOINTLY ADOPTED BY A COMMITTEE OF THE AMERICAN BAR ASSOCIATION AND A COMMITTEE OF PUBLISHERS.

Additional color graphics may be available in the e-book version of this book.

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data

Gamma rays : technology, applications, and health implications / [edited by] Istvan Bikit
(Department of Physics, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia).

pages cm

Includes bibliographical references and index.

ISBN: 978-1-62257-706-4 (eBook)

1. Gamma rays. I. Bikit, Istvan, editor of compilation.

QC793.5.G32G36 2013

537.5'35--dc23

2012030287

Published by Nova Science Publishers, Inc. † New York

CONTENTS

Preface		vii
Chapter 1	Characterization of Sources with Gamma-Ray Coincidence Emission with Two NaI(Tl) Detectors <i>Peter Volkovitsky</i>	1
Chapter 2	Methods of Low Level Gamma Spectroscopy <i>I. Bikit, D. Mrdja, J. Nikolov, K. Bikit and S. Forkapic</i>	41
Chapter 3	Using Gamma Ray Logs in Soft Computing <i>Constantin Cranganu</i>	75
Chapter 4	Spatial Features of SFE Current Systems and Geomagnetic Pulsations PSFE Related to Gamma Radiation from Solar Flares <i>V. A. Parkhomov, A. V. Dmitriev and P. M. Klimov</i>	101
Chapter 5	High Natural Gamma Radiation in Two Brazilian Areas <i>Daniel Marcos Bonotto</i>	137
Chapter 6	Inventories of Natural Radioactivity in Groundwater of South America <i>Maria Luciana Montes and Judith Desimoni</i>	167
Chapter 7	Role of Dosimetry in Gamma Ray Radiation Processing <i>Bojana Šečerov</i>	197
Chapter 8	Synthesis and Characterization of Smart Polymers Obtained by Gamma-Ray <i>Marco A. Luna-Straffon and Emilio Bucio</i>	209
Chapter 9	Conductometry and pH-Metry Dosimetric Properties of Gamma-Irradiated Sugar <i>Khaled Farah, Kaouther Marzougui, Faouzi Hosni, Arbi Mejri and Ahmed Hichem Hamzaoui</i>	225

vi	Contents	
Chapter 10	Recent Developments in Polymer Recycling <i>Gonzalo Martinez-Barrera, Carmina Menchaca-Campos, Carlos E. Barrera-Díaz and Liliana Ivette Avila-Cordoba</i>	237
Chapter 11	Effects of Gamma-Ray Irradiation on Polymer Insulating Materials <i>Boxue Du, Yong Liu and Yu Gao</i>	257
Chapter 12	Grafting Polymerization Induced by Gamma-Rays <i>Angel Contreras-García, Alejandro Ramírez-Jiménez and Emilio Bucio</i>	287
Chapter 13	Application of Gamma-Rays in Medicine <i>Olivera Ciraj-Bjelac, Borislava Petrovic, Natasa Todorovic, Silvija Lucic, Jovana Nikolov and Miroslav Veskovic</i>	321
Chapter 14	The Ubiquity of Background Radiation and the Clinical Utility of Naturally Occurring Potassium-40 in Human Body <i>Lucian Wielopolski, Pierre K. Asselin, Lisa M. Ramirez and William A. Bauman</i>	345
Chapter 15	Unlocking the Secrets of Tissue Radiosensitivity with Microarrays <i>Diana Tronik-Le Roux and Dominique Thierry</i>	361
Chapter 16	Gamma Irradiation Effect Upon Structures of Several Biologically Active Peptides <i>Renata F. F. Vieira, Daniela T. Nardi, Nanci Nascimento, Antonio Miranda, Jose C. Rosa and Clovis R. Nakaie</i>	381
Index		401

In: Gamma Rays
Editor: Istvan Bikit

ISBN: 978-1-62257-697-5
© 2013 Nova Science Publishers, Inc.

Chapter 10

RECENT DEVELOPMENTS IN POLYMER RECYCLING

*Gonzalo Martinez-Barrera^{*1}, Carmina Menchaca-Campos^{†2},
Carlos E. Barrera-Díaz^{‡1} and Liliana Ivette Avila-Cordoba¹⁺*

¹Universidad Autónoma del Estado de México, México

²Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México

ABSTRACT

In this chapter is described and discussed the importance of using gamma radiation as a technology for recycling polymers.

The chapter is divided into three sections. The first one corresponds to recycling or reusing polymeric materials, mainly in the last decade and some proposal for their solutions.

In the second section, called "Irradiation of Polymers," the importance of using gamma radiation for morphological and physicochemical modifications, since there is an improvement in the mechanical performance of polymers, when applying gamma radiation is mentioned.

Finally, in the last section the gamma radiation as recycling technology, with emphasis on some important polymers as PET and nylon is presented.

* Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Km. 12 de la carretera Toluca-Atzacmulco, San Cayetano 50200, Mexico. E-mail: gonzomartinez@yahoo.com.mx.

† Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp), Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca Morelos 62210, Mexico. E-mail: cmenchaca@yahoo.com.mx.

‡ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS), Universidad Autónoma del Estado de México – Universidad Nacional Autónoma de México (UAEM-UNAM), Carretera Toluca-Atzacmulco, km 14.5, Unidad El Rosedal, C.P. 50200, Toluca Mexico. E-mail: cbd0044@yahoo.com.

+ Posgrado en Ciencias Ambientales, Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de Mexico, Toluca Mexico. E-mail: liac07@gmail.com.

1. THE RECYCLING OR REUSE OF POLYMERIC MATERIALS

In the early polymer manufacturing and production stages, the long lasting property of the plastics was considered one of the most appreciated qualities. Nowadays, this same property has provoked one of the most serious problems of environmental pollution [1]. The industrialized human society generates huge amounts of materials, but it lacks the required infrastructure for their recovering; most of these materials end as waste [2], so the accumulation is provoking enormous problems of environmental impact.

Usage of plastics or polymers is part of the modernity that has transformed homes, as well as other environments. Plastic materials applications do not cease to grow; even more, polymer materials has been integrated in fields traditionally dominated by metals or glass.

The nature of solid waste has changed dramatically in the last 30 to 40 years due to the new synthetic materials, such as plastics, that have arrived in an inevitable way on oceans and beaches (marine debris or litter or garbage). Solid wastes coming from synthetic plastics are the most conflictive ones because they are resistant to the natural degradation processes and they have a negative impact on the fauna and flora. A lot of studies about the marine debris have demonstrated how plastics constitute between 60 and 80% of the total waste.

The pollution problem consists now of what to do with these long lasting polymeric materials once they are not used anymore in the application for which they were intended [3]. Contrary to what most of the people believe, plastics are degradable, but the degradation period could be very long and slow, reaching in some cases more than 300 to 500 years, resulting in their accumulation in the environment. The problem grows as the number of disposable articles made of plastics increases; it is estimated that around of 30% of the millions of tons of solids waste generated are plastics. Moreover, the industrial fabrication of most plastics, resins and engineering polymers involves the production of oligomers as by-products of the polymerization. This represents not only a waste of resources but also a source of pollutants that, in many cases, taint landfills and water deposits.

Three possible solutions have been proposed in order to solve this problem. The large scale approach is incineration, but this process could generate toxic substances in the air and soil environments. Another solution is recycling, i.e., polyethylene terephthalate (PET) used in the soft bottles manufactured for drinks, as a recycled material, can be used as polyesters fiber for rugs, furniture upholstery, etc.; high density polyethylene used in milk bottles, can be recycled in the manufacture of plastic board. However, the different properties of the polymers make their recycling more complicated than glass, metals or wood. A third solution consists of the development of biodegradable plastics in the environment. Recently, natural biopolymers produced by bacteria have been developed [3] in order to be used in the fabrication of plastic containers, such as polyhydroxy butyrate (PHB) and poly(3-hydroxy valerate) (PHV).

Many efforts and recycling activities are focused on plastic packaging materials such as polyethylene, polystyrene and polyvinylchloride because they constitute the largest contributors to plastic waste [4]. Recycling polymers are not considered convenient for food packages or containers because of the involved risks to public health; that is why their applications are limited. This could be overcome by manufacturing multilayer packing with the recycled resin in the middle and the virgin one as the main component of the external layers, mainly those which are in contact with the food.

In general, the oligomeric materials obtained from the polymerization wastes are mechanically poor, due to their low molecular weights, which makes them unsuitable to be used in most commercial applications. Alternative routes for recycling polymers by means of blending with a suitable polymer have been developed [5]. The result of this blending is the generation of novel semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPN's) with an improvement of some of the mechanical properties in relation to the original polymer.

The potential recycling of engineering thermoplastics and their composites represents only about 10% of the total potential of plastics recycling; their economic impact could be rather considerable. For instance, the acetals, nylons and polycarbonates are worth three to four times more than polyolefins and polystyrenes, and formulated and reinforced composites normally cost up to 10 times the price of commodity plastics.

The study of mixed fiber "hybrid" composites has attracted interest because of the capabilities of tailoring the resulting material properties and the reduction of fiber cost by mixing expensive with less costly fibers. Theoretically the final properties of a hybrid composite can be predicted by considering the contributions from each of its components (via the rule of mixtures); however, many deviations from this rule are known as "hybrid effects."

A number of hybrid composite systems have been studied: glass-fiber/polycarbonate, glass-fiber/polyester, glass-fiber/polypropylene and carbon-fiber/poly- ether ether ketone. In all these studies, a large decrease in mechanical properties of the composites with the number of recycling steps has been found.

Glass-fiber reinforced nylon and carbon-fiber reinforced nylon have been well studied in comparative studies, but publications dealing with glass- and carbon-mixed fiber reinforced nylon are rather scarce [4]. Glass and carbon mixed fiber reinforced nylon 6,6 with different proportions of each kind of fiber and incorporated different amounts of composite scrap. The mechanical and thermal properties of the resulting composites are being compared with a virgin standard composite.

Polyamides (nylons) were among the first engineering thermoplastics developed. Because of their unique physical properties, they can be re-melted and reused several times; this makes them good candidates for successful recycling efforts. Most of the activity in nylon recycling has been focused on nylon-fiber scrap recovery [6].

PET is one of the most used materials for several packing and wrapping products. Due to their characteristics, bottles are light, shiny, and with a high impact resistance, they close hermetically and neither alter content properties nor are toxic, which have allowed PET to take the place of other polymers and have a growing demand around the world [7].

An important pollution problem is generated for high generation of solid waste derived from bottles, which is due to a high consumption of water and other kind of carbonated drinks. Most PET is recyclable as long as it is separated from the rest of garbage; in spite of it, recycling is minimal; in 2005 a million tons of PET bottles were produced and only a 28% was recycled; by 2010 there was a 12.5 million-ton production and 32% recycling [8, 9].

In spite of the fact that during its production a huge amount of energy is consumed, PET has the greater suitability for recycling from the environmental point of view, as well as its facility to be transformed into new recycled products. The recycling of such post-consumption polymers consists of transforming used bottles through chemical and physical methods, involving:

- a) Mechanical recycling, the most used method, which consists of separating, washing and grinding bottles. The resulting flakes have different shapes, not necessarily pellets, for injection or extrusion of manufacturing products;
- b) Chemical recycling is being developed, which consists of the separation of basic components, and the synthesis of new virgin-matter, which include methanolysis, glycolysis, and hydrolysis processes.

The main use of recycled-PET is for manufacturing fibers and not for new drink or food bottles. The industry incorporates recycled-PET into its production processes, which must fulfill the specifications of the final uses of the products, including plastic-wood production, bottles for cleaning products but not for food, flat plates for thermoforming, hoops, monofilaments, thermal insulators for sleeping bags, rugs, tool handles and auto parts. However, supply exceeds demand and the recycling methods become insufficient [10].

Nowadays radiation has taken an important position in the transition towards a technological world without contamination. Gamma radiation effects over polymers have been widely researched [11]. These effects consist mainly in the production of free radicals, which can lead to the cross-link or chain scission phenomenon, including gasses releasing, discoloration, changes in mechanical properties and gasses' permeability, degradation and filtering of polymeric additives in solvents, etc., whose scope depends on several factors, such as chemical structure and polymer morphology, additives used, sample thickness, etc. The results show that there is no significant difference in the observed properties between the irradiated polymers at 5 and 10 kGy, but polymers irradiated at higher doses than 30 kGy exhibit diminishing in their mechanical properties; polyamides were included in this research [11].

2. IRRADIATION OF POLYMERS

Improvements in polymers typically come from modifying the physicochemical properties. An alternative to modifications by thermal processes or chemical attack is to use gamma radiation, which may have more advantages than the previously named methods. During the last five decades the applications in various fields where gamma radiation is used have been increasing.

Polymer irradiation was motivated by the search for plastic materials capable of supporting ionizing radiations in the nuclear reactors. Soon, it was found that the radiation effects were not always are detrimental, and some plastics acquired improved properties, such as hardness and infusibility, using moderated energy of radiation [12]. Changes in chemical bonds are the main effect of the high energy radiation over the organic materials. These changes are permanent and there are no differences at all from those produced by conventional methods. Many advantages of gamma radiation over conventional curing processes are known [13-18]. Some of them are mentioned below:

- a. It makes possible a complete and fast cure for certain polymers when the catalyst does not complete this work (and thereby permits addition of different additives or monomers).

- b. The chemical reaction can be started without a catalyst (therefore requiring no activation energy, only the energy of the radiation); the reaction is homogenous throughout the system, and the termination reaction is practically always diffusion controlled.
- c. Gamma irradiation can be performed at any temperature and be interrupted at a chosen reaction time.
- d. The polymer can be analyzed at selected reaction stages.
- e. The process does not significantly increase temperature during reaction initialization compared with the highly exothermic behavior exhibited by non-irradiated processes.
- f. It results in better solvent resistance of the polymer and improved shape stability with respect to aging and to high temperatures.
- g. It allows tighter control of part dimensions and elimination of internal stresses that reduce material strength.
- h. There is no emission of volatile compounds to the environment.

Radiation application over polymers can be employed in different industrial sectors, such as biomedical, textile, electric, cement, membranes, rubbery products, tires, coatings, foam, footwear, print rolls, aerospace and pharmaceutical.

Degradation was observed when polymers were hit with light or with UV radiation, as well as with gamma rays and energetically charged particles, such as ions and electrons. Polymers are very sensitive to small changes in the chemical bonds; these changes can produce materials with very different properties than the original ones, like melting point, viscosity, etc. that can be useful for several technological applications. Because of this, in the last years a large number of scientists began to study the radiochemistry processes in polymers and their effects after the gamma irradiation [19].

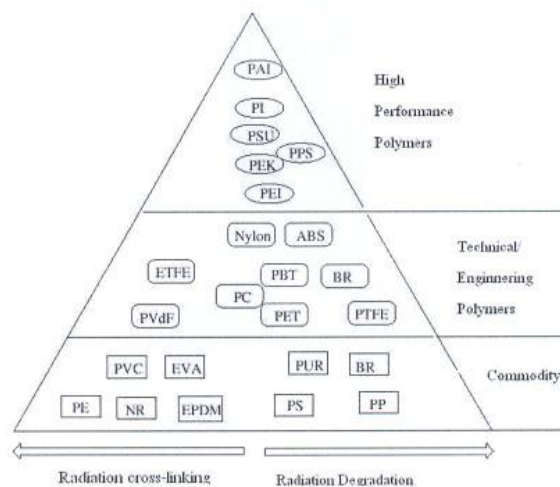


Figure 1. Cross-linking and degradation of different polymers submitted to gamma radiation.

The changes in polymer chain properties after the radiation are due to the geometric reordering of the structural bonds. Before the irradiation, the molecules are bonded by weak forces of Van der Waals; after that, there are changes in some mechanical properties because the lack of rigidity in the chains, favoring the slide one over others as a consequence of the lateral chains reorientation, inducing changes in the crystallinity too [18].

When using gamma radiation on polymers, three main processes occur: cross-linking, scission, and grafting of chains (which involves generation of free radicals). The likelihood of each process occurring depends on the specific polymer properties [20-23]. The gamma-rays have neither mass nor charge, and they are emitted from different sources, ^{137}Cs or ^{60}Co with 0.66 MeV and 1.33 MeV of energy, respectively. In Figure 1, the cross-linking or degradation of certain polymers when irradiating with gamma particles is shown [21].

The effect of gamma radiation exposure can provoke either lateral chain fracture and produce radicals combining with each other in order to bond adjacent molecules (crosslinking) or can break the main chain (scission), reducing the mean molecular weight (degradation) [18]. In the last case, the number of scissions or breaks of the main chain keeps a direct proportion with the radiation doses.

Once high energy or ionizing radiation penetrates into the matter, it loses its energy because of the interaction with electrons in the valence orbitals in the molecules found in its path. As a result, these electrons are promoted to higher levels of energy (excitation) or tear off from their orbital (ionization).

One of the several phenomena that take place in the interaction radiation-polymer is the degradation, or modification. Related to these processes, crosslinking, which is the more frequent, chain scission, grafting and oxidation have been reported in literature. In bibliographic references it is reported that reaction mechanism involves crosslinking through free radicals' formation. Some authors accept that crosslink and scission can occur simultaneously using a mechanism that initiates with ionization, followed by formation of free radicals [18, 19].

Gamma radiation produces a high rate of radical formation, orders of magnitude higher than with classical initiators. When using chemical initiators, the decrease of the overall activation energy (by a few kilocalories per mole) does not compensate for the radical concentration increased and poorer heat transfer. In radiation-initiated polymerization reactions, however, the overall activation energy may fall to very low values, making thermal explosions impossible [24].

The doses required for total cure strongly depend on the composition used, and it is necessary to evaluate the relationship between the curing and cross-linking processes because sometimes they happen at the same time [13]. Moreover, gamma radiation has proved its efficacy for improving the physicochemical properties of different kinds of polymers and for improving mechanical performance of building materials.

Gamma radiation modifies the polymeric structure through a variety of functional groups such as carbonyl, carboxyl, ester and hydroxyl, leading frequently and simultaneously, so the breakage of the hydro carbonated chains as their cross-linking, which leads to changes in the mechanical resistance, transparency, insulating capacity and repulsion to water, for instance. An important effect promoted by radiation is the variation in the molecular mass, which gives information about the polymer crystalline stage [25].

Polymers such as polymethylmethacrylate, polyisobutylene and polytetrafluoroethylene show permanent fracture of the main chain after being exposed to radiation, the number of

scissions in the main chain being directly proportional to the doses applied. Diminishing in the molecular weight is completely different from that observed in the photochemical or thermal de-polymerization, which is produced in a chain reaction, yielding a large amount of monomers. Induced degradation promoted by radiation produces a certain amount of monomer. Nowadays, research activities in this field are still augmenting, stimulated by the fact that desirable modifications of a lot of polymers can be induced by radiation.

In the polyester resin mechanism, free radicals that are formed on the chains react with the double-bonds, releasing strain energy and resulting in polymerization. The recovery depends on the chain stress, because the radicals provoke high strain. Thus, the recovery probability of the radicals decreases according to the chain stress, while scission of the chemical bonds increases. There is a dependence on the chain length. The strain and bond rupture; the shortest lengths have the highest strain energy, and they break first [26].

When polymeric resins are irradiated chain scissions also result in the formation of free radicals. Consequently, both radical and cationic cross-linking mechanisms can occur, for example in irradiated composites of epoxy resin and carbon or aromatic polyamide [14]. Moreover, the increase of chain scissions is assumed to cause an increase of mechanical creep deflection due to the breaking of the cage and the release of the local strain energy [26].

In an unsaturated polyester resin submitted to gamma radiation, the reaction runs smoothly and the product is flawless as shown by the arrows in Figure 2b, contrary to badly foamed products from mixing with different catalysts [24], seen as "light" lines shown in Figure 2a. At the initial stage the polyester resin is in the form of viscous liquid, gelled material or glassy solid. At doses below 4 kGy a liquid state is maintained [16, 17], and after this dose a measurable quantity of insoluble gel is formed (the boundary of the gelled region is indicated by a line in Figure 3a). The remaining liquid can be separated from the gel, after the microgel formation is completed (the microgel consists of spherical particles formed by an intramolecular crosslinking reaction between polyester insaturations and some styrene molecules located inside the polyester coil); circles drawn on Figure 3b indicate the location of microgel particles. A monotonic increase in the conversion percentage up to about 8 kGy occurs; at this stage a gel fraction and the styrene monomer are present. Multiple-phase products are formed in that stage of the reaction when the glass-rubber transition is below the

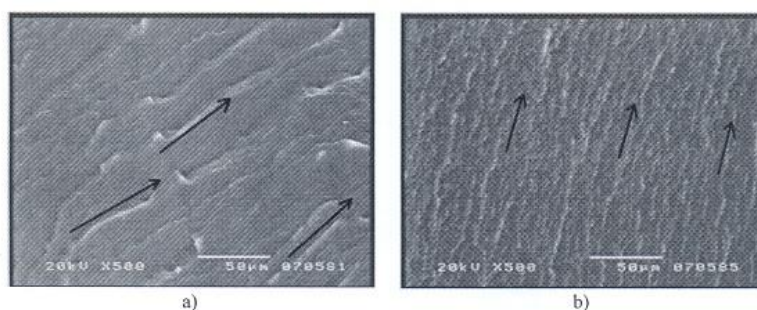


Figure 2. SEM micrographs of polymerized resin by using catalyst (a), or gamma radiation (b).

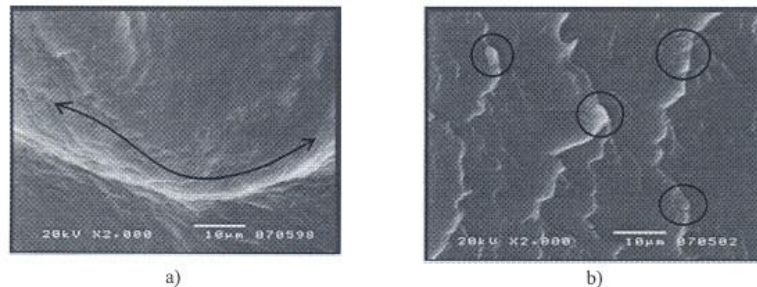


Figure 3. SEM micrographs of irradiated resin at 5 kGy (a) and at 10 kGy (b).

reaction temperature (the curing temperature = 35°C). Afterward, vinyl monomers interconnect microgels to produce a three-dimensional network, and the resin system abruptly changes from a viscous liquid into a hard thermoset solid. Degradation of the polyester has been reported at a gamma dose of 50 kGy [16, 27].

The radicals in the molecular end groups are formed when the chains with the radical are restrained by the surrounding chains; the radicals may rebind with the original chain (the recovery of the chain) before scission. The recovery of the chains due to restraints caused by the surrounding chains is called the “cage effect.” At low temperature, when recovery occurs the total number of the scissions is believed to be proportional to the number of the radicals present. Due to the cage effects at high temperatures, the chains have “strain” energy caused by the initial “stress” of the surrounding chains. The radicals formed by gamma radiation are believed to help a given chain to escape from the restraint of the surrounding chains. The so-called cage breaks occur, with short chains breaking first [26].

3. GAMMA RADIATION AS RECYCLING TECHNOLOGY

Research on the application of radiation to the problem of polymer recycling is not yet widespread, so a summary of the state-of-the-art in this emerging area is described in this section. The application of gamma radiation for recycling polymers such as PET, which involves a serious environmental problem, has increased its acceptance as a current technology due to the ecologic and economical features and mainly to the capacity of ionizing radiation to alter and improve the structure and properties of practically any polymeric material [28].

A limited amount of work has been reported on the use of radiation in chemical recycling of polymers. The irradiation can be useful in lowering the energy requirements for chemical recycling, as well as providing a means of controlling the nature of the products. It should be pointed out that other polymers of interest for recycling are similarly known to undergo enhanced post-irradiation degradation following exposure to gamma radiation in the presence of air. Note that this includes polymers that are not intrinsically of the chain-scissioning type but can be made to undergo oxidative degradation. The induced chain scission is a result of the high concentrations of quaternary carbons along their backbone.

Ionizing radiation offers unique possibilities for application to the problem of recycling polymers, due to its ability to cause crosslinking or scission of a wide range of materials. Scission or crosslinking can be made to occur in the interior of bulk materials in the "as received" condition, without the necessity of dissolving the sample or having some chemical initiator incorporated into the material matrix. Some studies involve radiation crosslinking of single-material and binary mixed-waste compositions, as well as the addition of agents which undergo crosslinking upon radiation exposure, to compositions representing recovered waste materials.

Gamma irradiation has been used in the preparation of a new material, which would yield environmental benefits such as biodegradable properties. Moreover, adhesion between particulates of different material types, or with fillers/fibers, can be promoted by coating of the particles with a radiation-activated crosslinking monomer prior to mixing and remolding of the recovered material. It appears that crosslinking of recovered scrap polymer by irradiation shows much more promise when a reactive monomer is added to the mixture.

A broad range of possibilities should be pursued using gamma radiation and various combinations of recovered scrap of one or more materials, reactive additive, and inexpensive fillers, in an effort to create useful structural engineering materials. For example, those systems that involve recycled-polymers, fibers (wood, viscose, glass, and waste cord-yarns) and reactive additives (such as epoxy acrylate) improve their properties under low irradiation doses, in addition to using low-cost fibers and recycled polymers. Others include low-value polymer waste, for example, recycling of butyl rubber materials from inner tubes, where a dose of about 70 kGy significantly increases the plasticity of the crumb rubber, greatly improving the moldability of mixtures of virgin-rubber resin and recycled crumb. The rubbers are used as a filler of certain resins, for example, reground rubber scrap from tires, incorporated into non-recycled resins.

The three highest-volume polymers in the US municipal waste, HDPE, LDPE and PP, are classified as materials that primarily undergo crosslinking when irradiated under inert atmosphere; however, all three are very susceptible to radiation-induced oxidative degradation (chain scission) at relatively low doses in the presence of air. Many efforts for recovering recycled-LDPE samples through the improvement of properties have been done. The recycled-PE required a higher dose than virgin-PE to achieve crosslinking. Moreover, exploratory research in which the radiation-induced breakdowns of PE scrap was carried out to generate lower molecular weight micropowders, which renders the material able to be incorporated into inks, lubricants and other formulations [28].

Polyamides, commonly known as nylon, are one of the three polymers from which synthetic fibers are generated (other two are the viscose and cellulose acetate) [29]. Their properties, either as fiber or plastic, are characterized by the combination of high resistance, elasticity, hardness and abrasion resistance. Good mechanical properties are maintained even at 150°C. At low temperatures, without any difficulty, their resistance and flexibility are preserved.

Gamma radiation has been used as a degradation method for nylon fibers, i.e., nylon 10, 10 was gamma irradiated at different doses, showing damage provoked by the irradiation, taking the superficial damage (surface modification) as a reference of degradation [30]. Besides the modification, gamma radiation has the recrystallization effect on semicrystalline polymers [31]. Other results show that crosslink provoked by gamma radiation improve the mechanical properties of nylon 6,10, mainly at high temperature, in the presence of

polyfunctional monomers and a nucleating agent [32]. Crosslinking and chain scission mechanisms were discussed according to the amount and composition of the released gas in three polyamides during the irradiation process.

Crystalline fibers of nylon 6,12 have been modified using gamma radiation in both, low and high doses zones, from 1 up to 25 kGy and from 50 up to 300 kGy, respectively. In the low doses radiation range, the changes have been monitored using different techniques such as: DSC, TGA, AFM, SEM and IR.

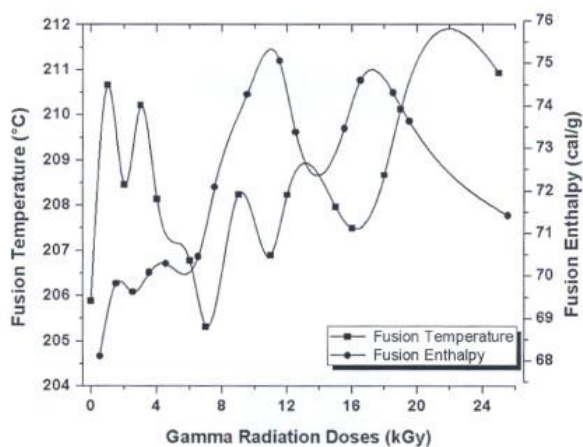


Figure 4. Fusion temperature and enthalpy showing the effect of gamma radiation on nylon 6-12.

Crystalline fibers of nylon 6,12 have been modified using gamma radiation in both, low and high doses zones, from 1 up to 25 kGy and from 50 up to 300 kGy, respectively. In the low doses radiation range, the changes have been monitored using different techniques such as: DSC, TGA, AFM, SEM and IR [33]. Under certain applications their influence is noticeable at doses higher than 25 kGy; the irradiated fibers show fusion temperature and fusion enthalpy higher than the non-irradiated nylon, as an effect of the newly ordered high molecular weight oligomers produced as can be seen in Figure 4. Recrystallization and oligomer formation were evidenced in infrared spectra. There is a chain scission process that produces low molecular weight oligomeric species which lead to chain reorientation, and in consequence increase in crystallinity. The radiation energy is not enough to maintain the break up process of the C-N bonds and, in some cases produce repolymerization. This implies long chains with high molecular weights that can be cross-linked (partial damage), increasing the fusion temperature. In this respect, hydrogen bonds can be used indistinctly as cross-link.

Crystalline nylon 6-12 fibers were submitted to various doses of gamma-radiation with a ^{60}Co source (from 50 up to 300 kGy) [34]. The morphological changes were investigated by X-RD, SAXS and SEM. Significant changes on nylon 6-12 fiber surfaces were detected as the doses of irradiation increased. The mean crystallite size shows changes too, obeying a tendency to grow up as the irradiation dose is increased. These modifications are attributed to the chain scission during the process of irradiation provoking crystal reorganization. The

conclusions reached make evident that crystalline nylon 6-12 fibers have been modified by the applied gamma-radiation, not only in their spatial distribution (crystallinity) but also in the superficial morphology. The modification is more important as the dose of radiation is increased.

A reaction mechanism explaining how the polyamide chains are modified by gamma radiation is proposed [29]. This mechanism is based on the data obtained from the Flory's Theory and the principles of the Compton Effect. The extent of damage induced by gamma-irradiation on the crystalline fibers of nylon 6,12 was revealed and analyzed by various techniques and through a well-established theory. Raman Spectroscopy shows structural changes that produce an increase in the crystallinity of the fibers that crystallize in the triclinic system. It can be observed that, for low doses of radiation, there is an increase in the temperature of fusion due to the partial and reparable damage that the fibers suffer; that is, a self-healing process exists. At higher doses, however, the damage is permanent, forming low molecular weight oligomers responsible for the decrease in the temperature of fusion, as is even theoretically supported by Flory's Theory and also by the thermogravimetric behavior.

Raman spectroscopy on the nylon 6,12 gamma-irradiated fibers with in-situ-temperature and in argon atmosphere demonstrated that both mechanisms take place, crosslinking and scission, depending on the radiation applied doses. Spectra were taken at 30°C, 50°C and each 30°C until 200°C and the laser passed through the sample in the longest axe. The ratio between 2908/2850 peaks for each temperature and gamma radiation dose were plotted. The slope value in function of the applied dose is presented in Figure 5. Again, up to 15 kGy a crosslinking mechanism is observed and from 100 kGy and on, chain scission take place.

The kind of atmosphere under which gamma radiation is applied affects the fiber's crystallinity in different ways [7]. Raman studies showed that gamma radiation applied under argon atmosphere modifies the crystallinity diminishing it as the doses increase, even to values lower than the non-irradiated fibers.

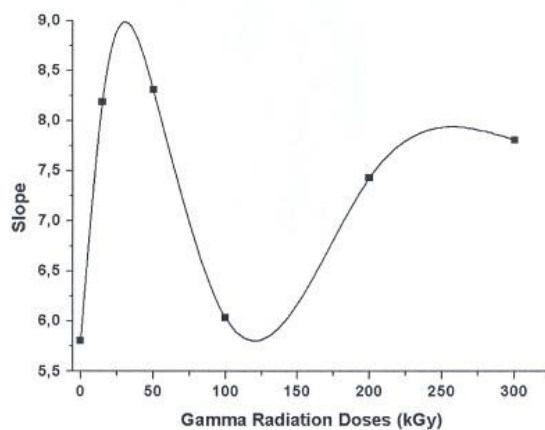


Figure 5. Slope of the 2908/2850 peaks ratio for each temperature in function of irradiation doses.

Long term effects of gamma irradiation on nylon 6-12 crystalline fibers have been studied [35]. Changes in the shape and size of the crystals (crystallinity degree) are found; the crystallite size increases with storage time. Both surface and bulk changes are seen in the morphology. Surface damage increases with storage time. Changes observed can be attributed to irradiation causing chain scission, which, in turn, causes crystal reorganization. The present results reinforce interpretation of earlier results obtained for concretes reinforced with irradiated nylon 6,12 fibers. The crystal size values and the diffraction peaks can be connected to the compressive strength [36]. Moreover, we infer that the periodical behavior of the compressive strength is due to the periodical behavior of the nylon fibers. Thus, in reinforced concretes there is a strong interaction between the matrix and the nylon fiber reinforcement [36]. Both techniques, XRD and SAXS, provide information that enables understanding of effects caused by gamma irradiation. The results complement those obtained by other techniques and reinforce our predictions: chain scissions occur in the amorphous zones and are followed by chain reorientations, leading to larger crystalline clusters.

Morphological changes on the fiber surfaces as a function of the radiation dose and the storage time can be seen in Figure 6 [35]. Two phenomena caused by increasing the radiation dose were noted: the crystal sizes increase (observed by XRD) while more cracks are formed on the surface. We recall computer simulations of scratch testing, that is, creation of "artificial" cracks. In crystals, the cracks grow along crystallographic directions [37], while there is no such "facilitation" of crack growth in amorphous polymers [38, 39]. It is for this reason that larger crystallites exhibit more numerous cracks.

In order to find another way to define the extent of gamma radiation effect on polymers, statistical methods of fractal dimension and Hurst coefficient are used in order to determine the polymer roughness [40]. Nylon 6,12 was used to study surface properties modification of roughness with gamma radiation application in different doses under air and argon atmosphere. Depending on the radiation dose applied, samples modified their roughness in different levels. Effect of the kind of atmosphere and post-irradiation period was considered for analysis too. AFM images were digitalized and by means of statistical treatments their profiles were obtained. Fractal dimension and Hurst coefficient reveal the surface roughness of the samples, besides the changes on the polymer structure modification mechanism, revealing that with low radiation dose a crosslinking mechanism and partial damage occur, while with higher radiation dose scission mechanism and permanent damage takes place. These results were compared to those obtained with other techniques as SEM, AFM and thermogravimetry. Using fractal dimension and the Hurst coefficient in order to measure the roughness of polymeric materials is a good alternative analysis technique, even more sensitive than AFM roughness profile.

In the case of PET, different opinions about radiation stability have been reported. Some authors report fair stability in the physicochemical properties at high doses (900 kGy), with changes from cross-linking processes up to 35% from the starting values. Similarly some have reported changes due to the chain scission process at low dose (from 0 to 10 kGy), while others have reported such events at high dose (from 120 kGy to 5 MGy). Radiation can cause both crosslinking and degradation (by chain scission). Whether both of these processes occur in similar proportions or whether one or the other dominates is dependent on the chemical composition of the polymer, the mechanism of the degradation for PET fibers or PET bulk is the same. No chemical degradation for PET fibers is found up to 200 kGy [41].

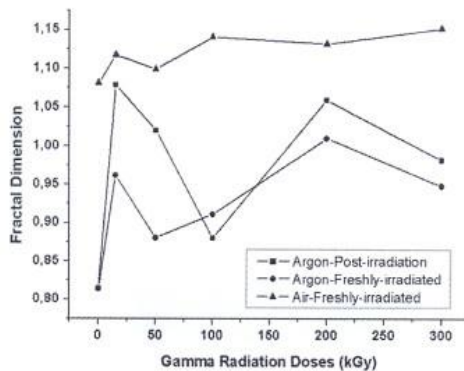


Figure 7. Fractal dimension of gamma-irradiated nylon 6-12 at different doses and atmospheres.

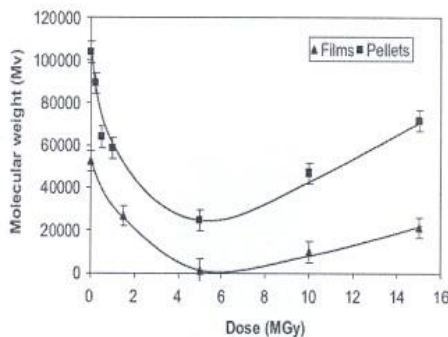


Figure 8. Changes in molecular weight of PET films and pellets as a function of radiation dose.

In a PET recycling study, recycled-PET was compared to virgin-PET when irradiating at different dose. It was found that random scission reactions are produced mostly in the main chain, with the consequent decrease in the polymer molecular mass (Figure 8) [42]; this was proved by means of fluidity and intrinsic viscosity level tests, performing by differential scanning calorimetry [43].

Gamma irradiation effects on thermal properties and dyeing capacity of virgin- and waste-PET mixtures were evaluated. Infrared spectroscopy and scanning differential calorimetries were used (Figure 9). The results show an increase in thermal stability for mixtures of virgin- and waste-PET (Figure 10). In addition, color intensity was studied before and after irradiation. For the 80:20% mixture of virgin- and recycled-PET, for instance, the color intensity was improved 53 and 98% after submitting at 30 and 50 kGy dose, respectively [44]. A procedure based on gamma radiation on engineering plastic for improvement on tensile strength and impact resistance was carried out, by using waste-PET, glass fiber and epoxy acrylate; the results show improvements when using a dose of 10 kGy [45].

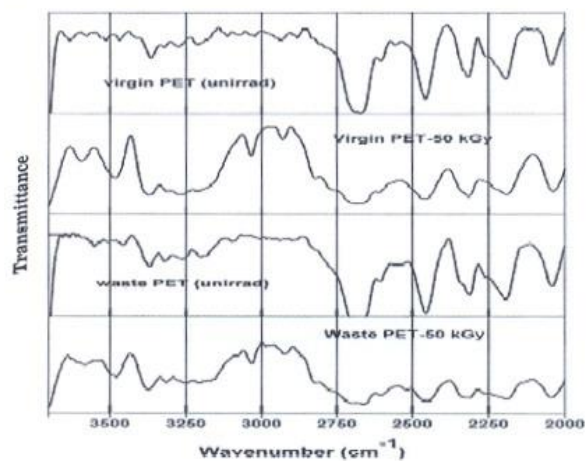


Figure 9. IR spectra for virgin and waste PET polymers before and after gamma irradiation to a dose of 50 kGy.

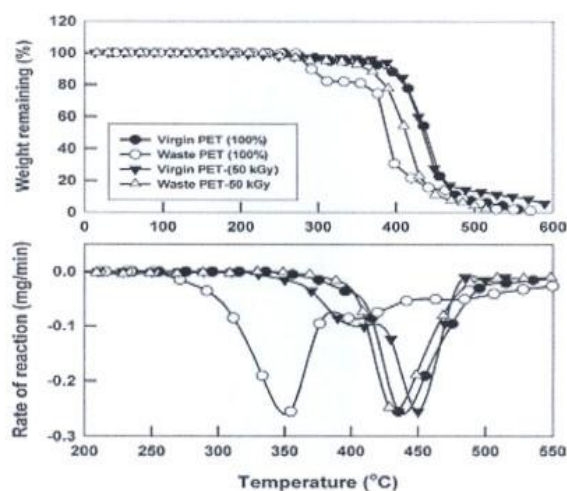


Figure 10. TGA thermograms and the corresponding rate of thermal decomposition reaction curves for virgin and waste PET polymers before and after exposed to a dose of 50 kGy of gamma irradiation.

At low gamma doses (8, 10 and 15 kGy) two types of laminated films of PET -commercially used as pack- showed improvement on physical and mechanical properties at 15 kGy when they were compared under the same circumstances with polypropylene films [46]. When increasing the dose, the gamma effects emerge, for example PET irradiated at 25 and 50 kGy doses and evaluated by liquid chromatography and mass spectrometry reveals a small but meaningful difference in ester ethyl of terephthalic acid generation, less than a 1 mg/kg for non-irradiated PET samples and 2 mg/kg after irradiating

at 50 kGy; measurable quantities of low molecular mass are formed and they resist gamma irradiation [47].

Some studies at higher doses (from 100 to 300 kGy) on irradiated-polyesters were carried out; one of them, PET, was studied through the determination of viscosity, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy. The irradiated samples at 100 kGy, showed a low molecular weight and an increment in crystallinity, which influence on the aliphatic chain longitude and the aromatic ring (which increases the resistance to the harm by radiation); these phenomena are attributed to the break of polymer chains. Moreover, the spectroscopic results provided an estimated average size of defects in crystalline zones of the PET samples. Cross-linkings for dose between 100 and 300 kGy were also observed [48]. Thermogravimetric analysis has detected improvement on the stability after irradiating, for hydrate PET with hydrazine concentration; in such studies are also included the mechanical and dyeing properties of PET [49].

For gamma doses greater than 135 kGy the XRD analysis of irradiated PET show that the crystallinity remained without changes; the peaks obtained by IR spectroscopy at 871 cm^{-1} and 1303 cm^{-1} disappeared, and the absorption increased in the 320-370 nm range (analyzed by UV-vis spectroscopy), which is attributed to the free radicals produced in PET during the process, which react with air oxygen to form carbonyl and hydroxyl groups [50]. Other properties, like electricity, have been studied for irradiated PET covering a range from 100 kGy to 2 MGy dose; both the conductivity and the electric constant values increase according to the irradiation dose increase. This open a possibility of using PET films in electronic components as capacitors and resistors [51].

When using high doses up to 1 MGy, the thermoplastic aromatic polyesters (used for their electric insulating capacity) showed stable polymeric chains due to the presence of benzene rings [52]. For higher doses, above 15 MGy, the irradiated PET samples show different behaviors. A decrement of the molecular mass at 5 MGy is done, which is attributed to the chain scissions. Such study was follow by differential scanning calorimetry, X ray-photo electronic spectroscopy, scanning electronic microscopy and molecular mass determination [42].

Similar PET polymers have been studied, such as ethylene polyterephthalate and ethylene polynaphthalate. The gamma radiation resistance is in accordance with the great stability of the formed radicals. It has been analyzed according to the aromatic density and the oxygen concentration by using electronic paramagnetic resonance (EPR). The viscosity data reveal a different behavior among different thickness samples and the positron annihilation spectrum show a decrease in the orto-positronio intensity [53].

Coextruded PET/PP mixes report significantly degraded properties at higher doses (300 kGy) when gamma irradiated under inert atmosphere. Extruded sheets of HDPE/PET (using recycled-PET) were gamma irradiated in an attempt to achieve binding between the two phases, but degradation of PET was the predominant result. However, radiation-oxidation of HDPE prior to blending with recycled-PET was found to be useful; the radiation-induced oxidation enhanced miscibility with the more polar PET material [54].

REFERENCES

- [1] A. M. Sosa, *Los Plásticos: Materiales a la Medida*, Facultad de Química U. N. A. M., Mexico (2003).
- [2] M. Allsopp, A. Walters, D. Santillo and P. Johnston, *Contaminación por Plásticos en los Océanos del Mundo*, Greenpeace (2007).
- [3] M. M. Silva, *Polímeros*, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales U. B. A., pp. 1-2, 18-19.
- [4] A. Licea-Claverie and F. J. Carrillo, *Polym. Test.* 16, 445 (1997).
- [5] R. G. Avendaño, A. Álvarez-Castillo, C. Vázquez, A. del Real and V. M. Castaño, *Intern. J. Polymeric Mater.* 35, 21 (1997).
- [6] A. Licea-Claverie, F. J. Carrillo, A. Alvarez-Castillo and V. M. Castaño, *Polym. Compos.* 20, 314 (1998).
- [7] J. Treviño, Asociación para Promover el Reciclado del P. E. T., A. C., A. P. R. E. P. E. T., México, 2011 at www.aprepet.org.mx.
- [8] Instituto Nacional de Estadística y Geografía: I. N. E. G. I. 2006, México, 2011 at <http://www.inegi.org.mx/sistemas/mexicocifras/default.aspx>.
- [9] T. E. X. N. E. 2008, Indicadores infoplas con datos del I. N. E. G. I. y Pemex Petroquímica, 2011 at <http://www.freewebs.com/infoplas/>.
- [10] P. M. Cobos, E. M. Mata, S. M. Pérez, S. D. Hernández and C. R. Ferrera, *Agrociencia.* 45, 33 (2011).
- [11] A. E. Goulas, K. A. Riganakos and M. G. Kontominas, *Radiat. Phys. Chem.* 68, 865 (2003).
- [12] J. E. Wilson, *Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics*, Marcel Dekker, New York (1974), pp. 1, 6-13,
- [13] G. Martínez-Barrera and W. Brostow, Fiber-reinforced polymer concrete: Property improvement by gamma irradiation, in Gamma radiation effects on polymeric materials and its applications, Research Signpost, Kerala India, p. 27 (2009).
- [14] R. L. Clough, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Resear. B* 185, 8 (2001).
- [15] A. Chapiro, *Rad. Phys. Chem.* 63, 207 (2002).
- [16] T. Jurkin and I. Pucic, *Radiat. Phys. Chem.* 75, 1060 (2006).
- [17] I. Pucic and F. Ranogajec, *Radiat. Phys. Chem.* 67, 415 (2003).
- [18] D. J. T. Hill and A. K. Whittaer, *Radiation Chemistry of Polymers: Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, Queensland, Australia (2005).
- [19] V. Chappa, *Unidad de Actividad Física*, Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata, (2007).
- [20] A. Bhattacharya, *Progress in Polymer Science* 25, 371 (2000).
- [21] S. Cheng and D. R. Kerluke, Radiation processing for modification of polymers. The 2003 Annual Technical Conference of The Society of Plastic Engineering, 2003.
- [22] I. Akkurt, C. Basyigit, S. Kilincarslan, B. Mavi and A. Akkurt, *Cement and Concrete Composites* 28, 153 (2006).
- [23] F. Vodak, K. Trtik, V. Sopko, O. Kapickova and P. Demo, *Cement and Concrete Research* 35, 1447 (2005).
- [24] J. Dobo, *Radiat. Phys. Chem.* 26, 555 (1985).

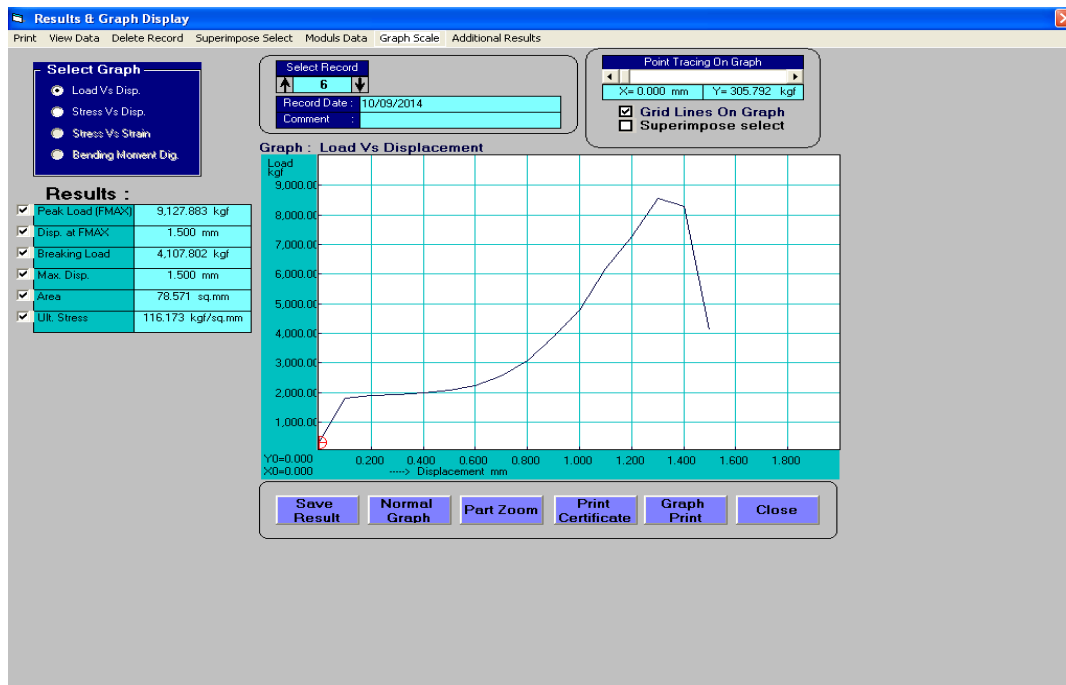
- [25] A. Buttafava, G. Consolati, M. Mariani, F. Quasso, U. Ravasio, *Polymer Degradation and Stability* 89, 133 (2005).
- [26] T. Nishiura, S. Nishijima and T. Okada, *Radiat. Phys. Chem.* 56, 605 (1999).
- [27] F. Sundardi, M. Ridwan, G. Isminingsih and M. Utama, *Radiat. Phys. Chem.* 18, 1275 (1981).
- [28] G. Burillo, R. L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A. Le-Moel, W. Liu, A. Singh, J. Yang and T. Zaharescu, *Radiat. Phys. Chem.* 64, 41 (2002).
- [29] C. Menchaca, A. Alvarez-Castillo, G. Martínez-Barrera, H. López-Valdivia, H. Carrasco and V. M. Castaño, *Int. J. Mater. and Product Technology* 19, 521 (2003).
- [30] L. Baozhong and L. Zhang, *Polymer Degradation and Stability* 55, 17 (1997).
- [31] C. Menchaca, B. Manoun, G. Martínez-Barrera, V. M. Castaño and H. López-Valdivia, *J. Phys. and Chem. Solids* 67, 2111 (2006).
- [32] W. Feng, F. M. Hu, L. H. Yuan, Y. Zhou and Y. Y. Zhou, *Rad. Phys. Chem.* 63, 493 (2002).
- [33] C. Menchaca, G. Martínez-Barrera and A. Fainleib, *J. Polym. Eng.* 31, 457 (2011).
- [34] C. Menchaca, A. Alvarez-Castillo, H. López-Valdivia, H. Carrasco, V. H. Lara, P. Bosch and V. M. Castaño, *Intern. J. Polymeric Mater.* 51, 769 (2002).
- [35] C. Menchaca-Campos, G. Martínez-Barrera, M. C. Resendiz, V. H. Lara and Witold Brostow, *J. Mater. Res.* 23, 1276 (2008).
- [36] G. Martínez-Barrera, C. Menchaca-Campos, S. Hernandez-Lopez, E. Viguera-Santiago and W. Brostow, *J. Mater. Res.* 21, 484 (2006).
- [37] R. Komanduri, N. Chandrasekaran and I. M. Raff, *Wear* 240, 113 (2000).
- [38] W. Brostow, J. A. Hinze and R. Simões, *J. Mater. Res.* 19, 851 (2004).
- [39] W. Brostow and R. Simões, *J. Mater. Ed.* 27, 19 (2005).
- [40] C. Menchaca, J. C. Nava, S. Valdéz, O. Sarmiento-Martínez and J. Uruchurtu, *J. Sci. Eng.* 4, 50 (2010).
- [41] P. D. Nair, K. Sreenivasan and M. Jayabalan, *Biomaterials* 9, 335 (1988).
- [42] G. Burillo, L. Tenorio, E. Bucio, E. Adem and G. P. Lopez, *Rad. Phys. Chem.* 76, 1728 (2007).
- [43] A. C. Dos Santos, Estudo da reciclagem do poli (tereftalato de etileno) – P. E. T. pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo Brasil (2009).
- [44] T. M. A. Razeq, H. M. Said, M. R. Khafaga and A. W. El-Naggar, *J. Appl. Polym. Sci.* 117, 3482 (2010).
- [45] K. Tóth, T. Czvikovszky and M. Abd-Elhamid, *Rad. Phys. Chem.* 69, 143 (2004).
- [46] M. Maryam, S. Nasrin, N. Samad, A. G. Ebrahimi and A. T. Farnaz, *Rad. Phys. Chem.* 78, 806 (2009).
- [47] R. Buchalla and T. H. Begley, *Rad. Phys. Chem.* 75, 129 (2006).
- [48] A. Buttafava, G. Consolati, L. Di Landro and M. Mariani, *Polymer* 43, 7477 (2002).
- [49] M. H. Zohdy, *Rad. Phys. Chem.* 73, 101 (2005).
- [50] P. Shiv-Govind, D. Abhijit and D. Udayan, *Internat. J. Spectroscopy* 2011, 1 (2011).
- [51] R. M. Radwan, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Resear. B* 262, 249 (2007).
- [52] M. Mariani, U. Ravasio, V. Varoli, G. Consolati, A. Faucitano and A. Buttafava, *Rad. Phys. Chem.* 76, 1385 (2007).

3.5 Resultados no publicados

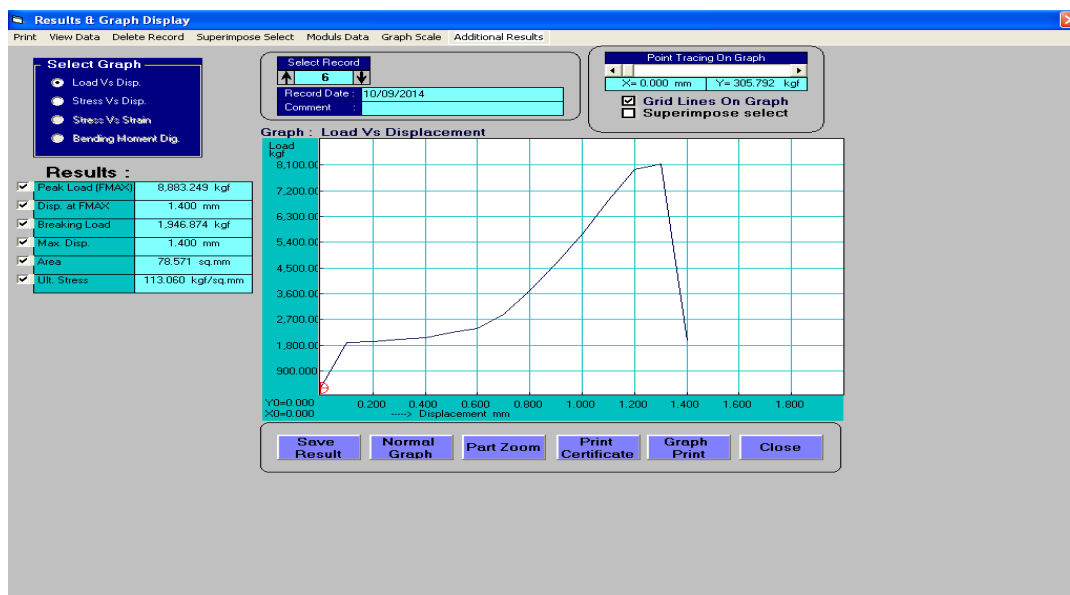
3.5.1 Pruebas de resistencia mecánica a 150 y 200 kGy

3.5.1.1 Dosis: 150 kGy: (a) Probetas testigo, (b) Probetas irradiadas

3.5.1.1.1 PET 0.5 mm 1.0 %

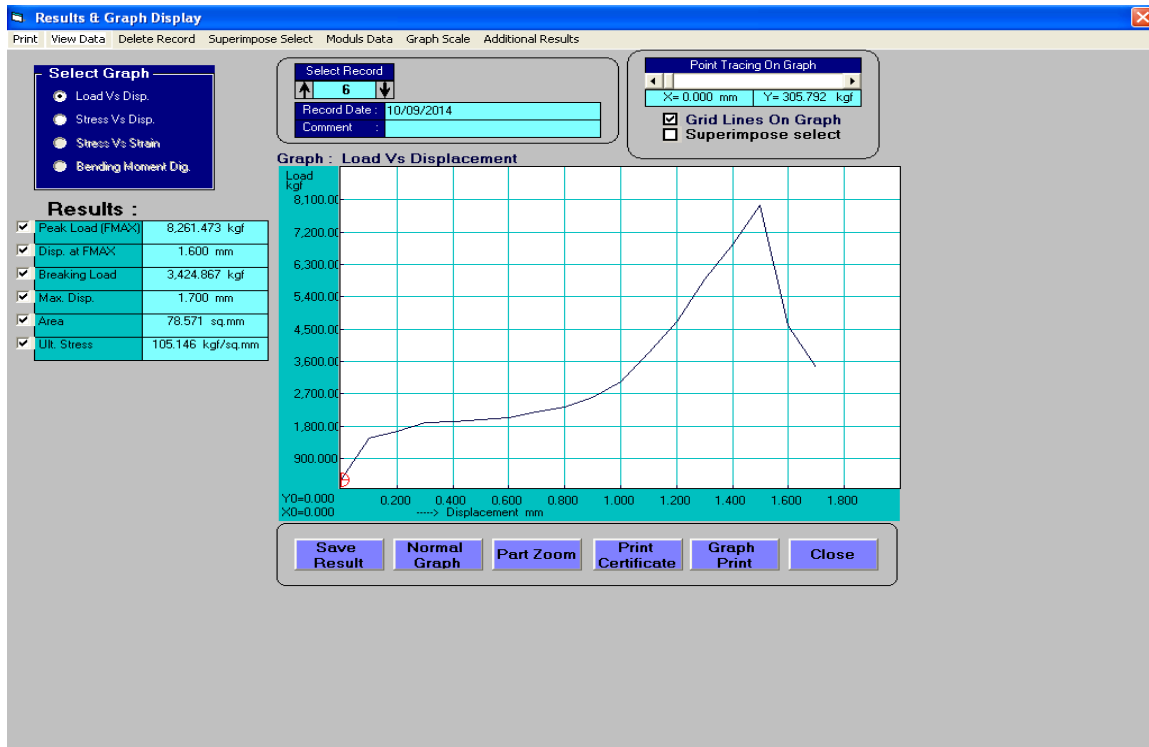


(a)

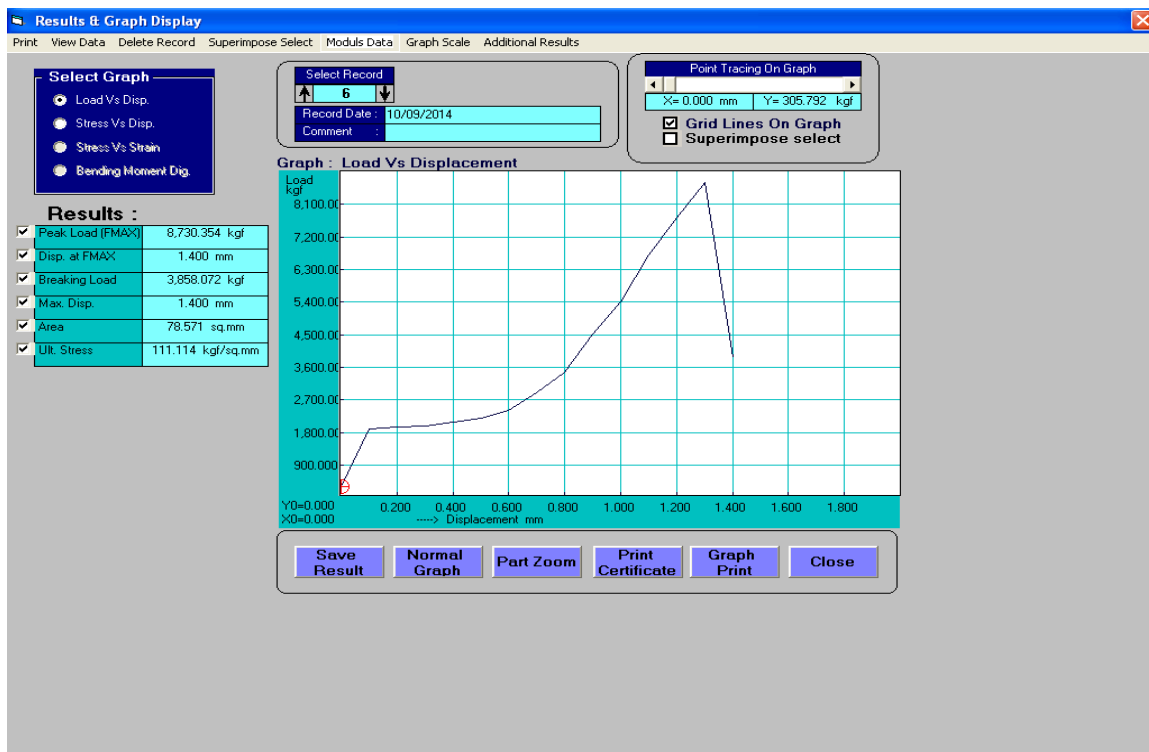


(b)

3.5.1.1.2 PET 0.5 mm 2.5 %

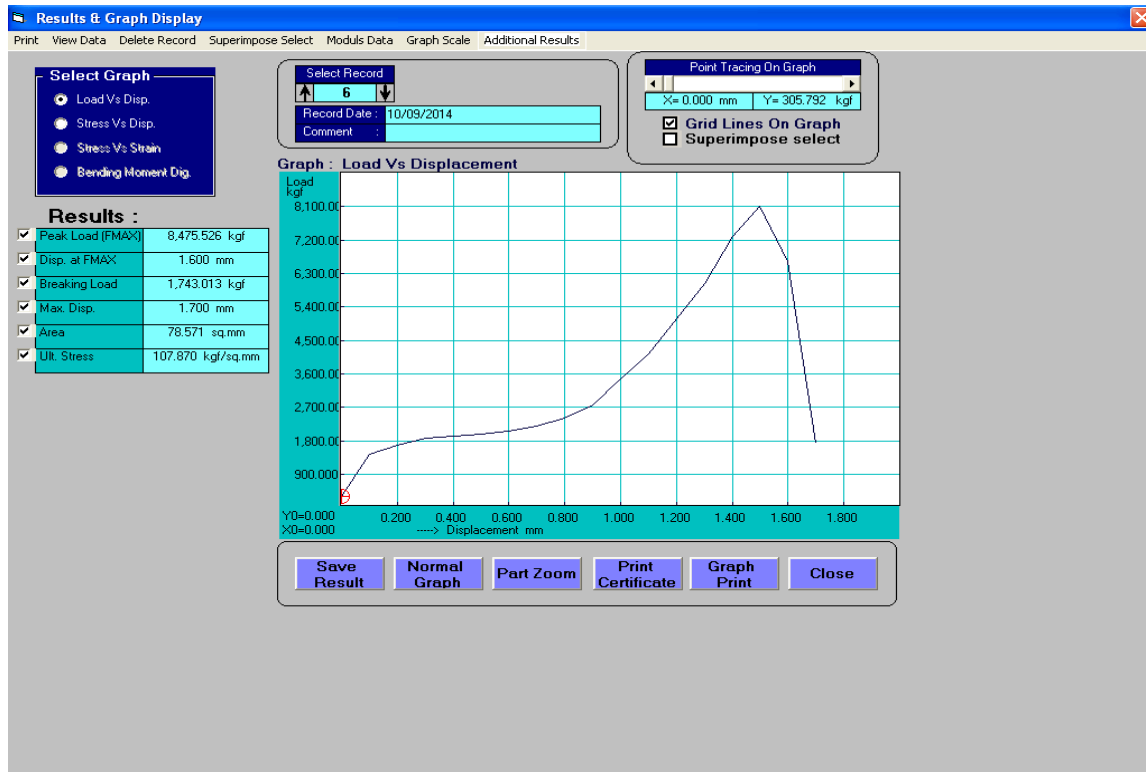


(a)

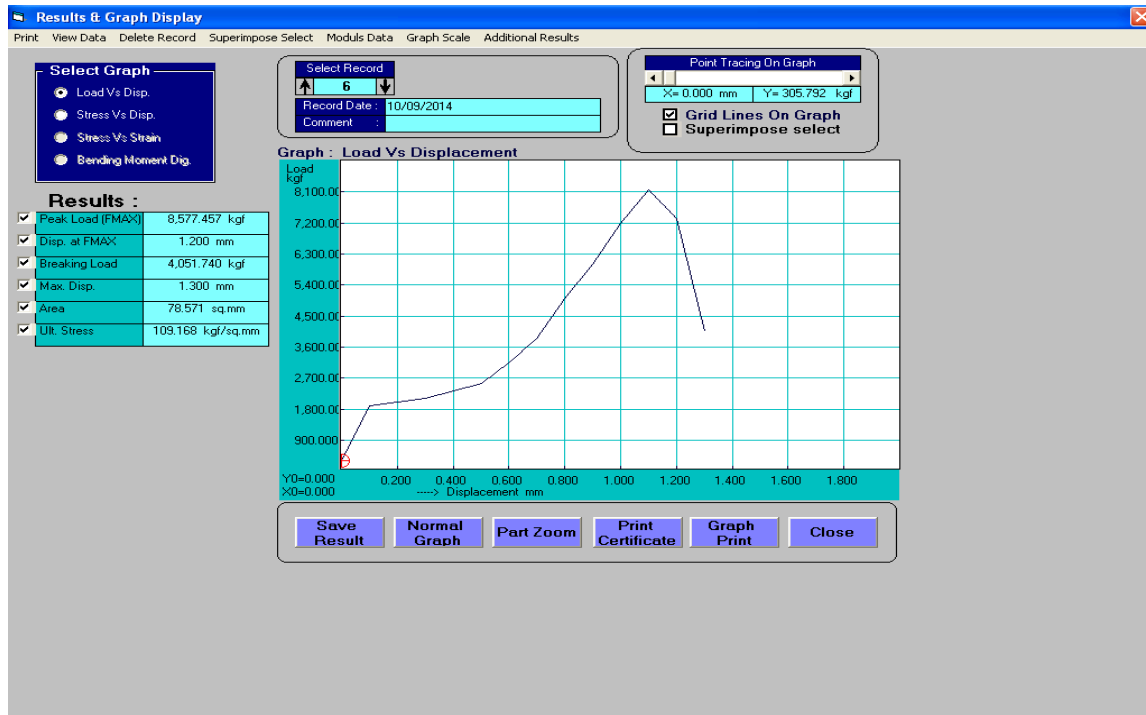


(b)

3.5.1.1.3 PET 0.5 mm 5.0 %

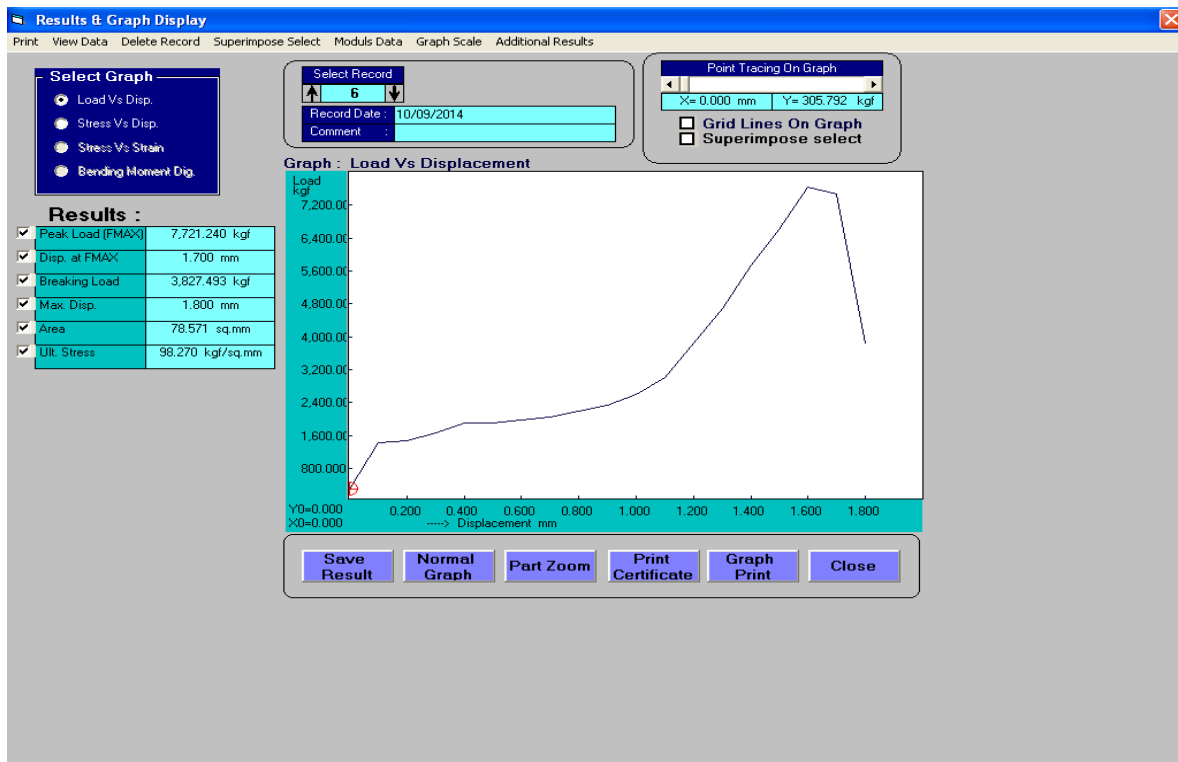


(a)

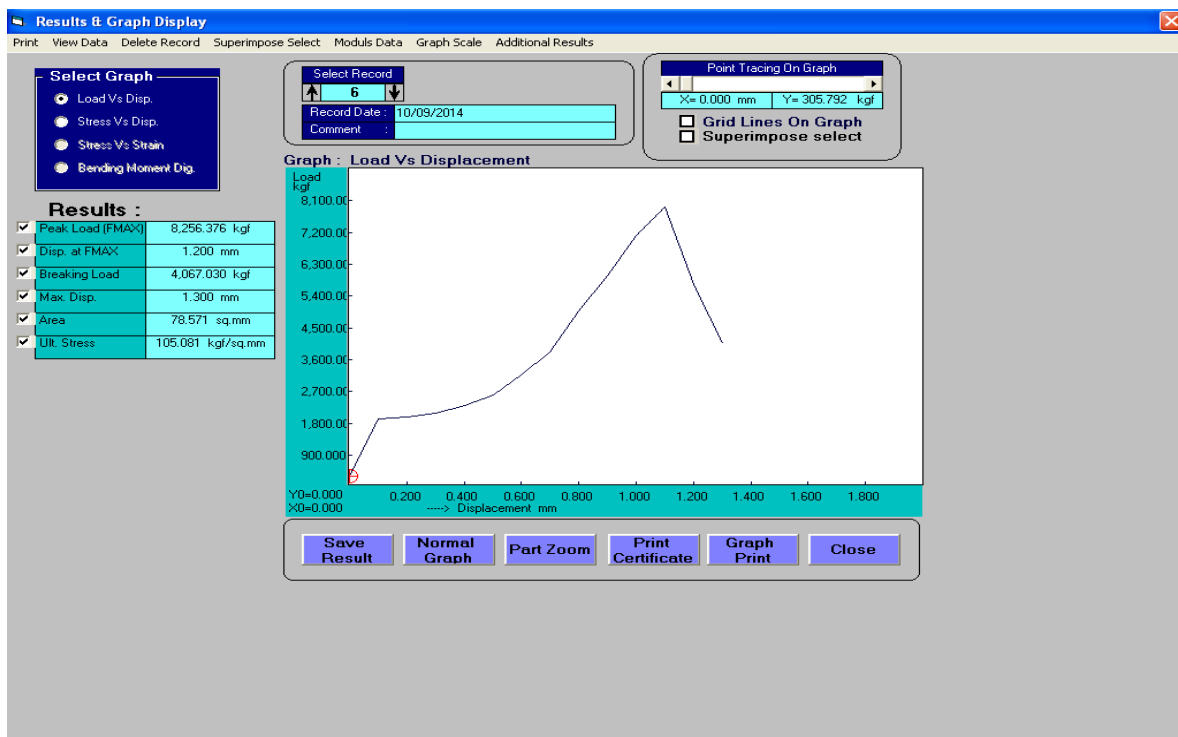


(b)

3.5.1.1.4 PET 1.5 mm 1.0 %

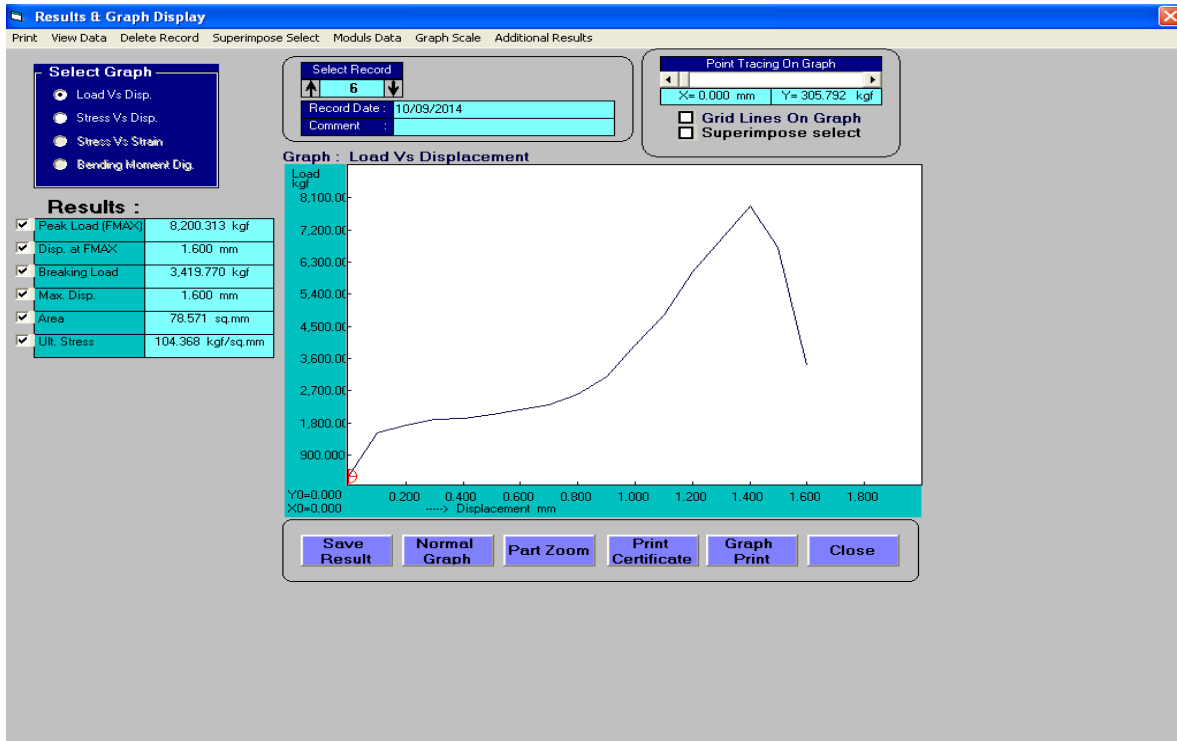


(a)

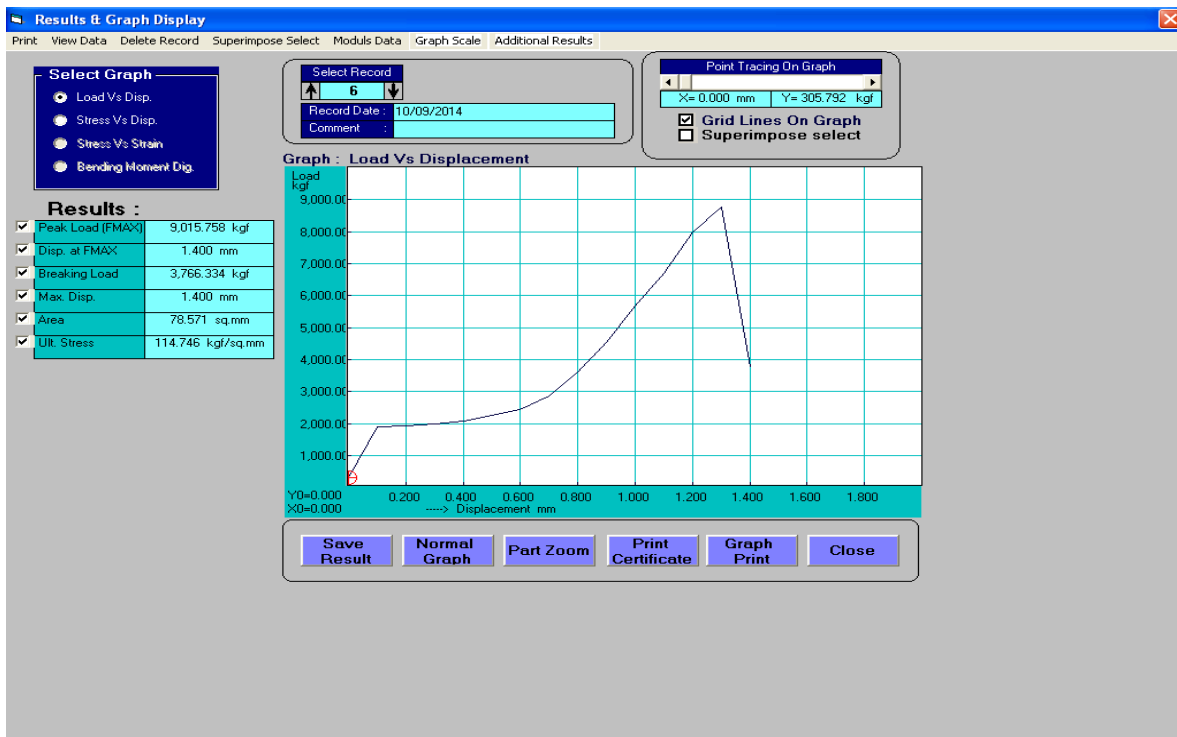


(b)

3.5.1.1.5 PET 1.5 mm 2.5 %

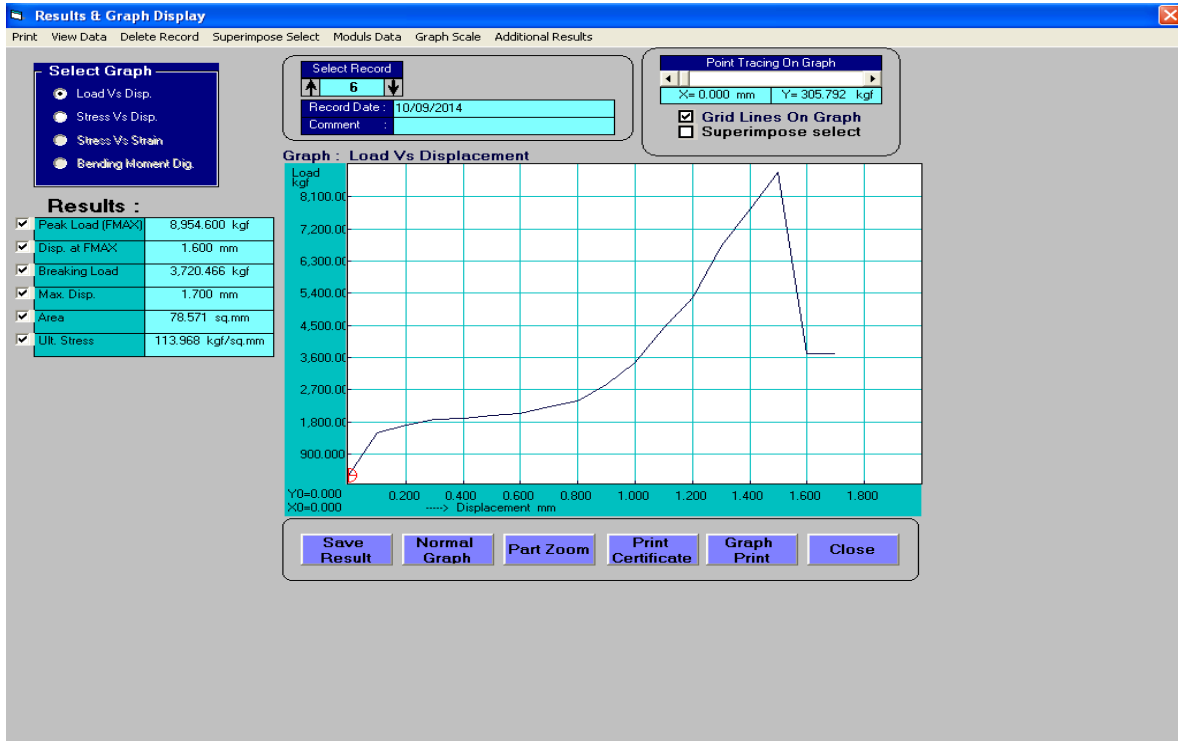


(a)

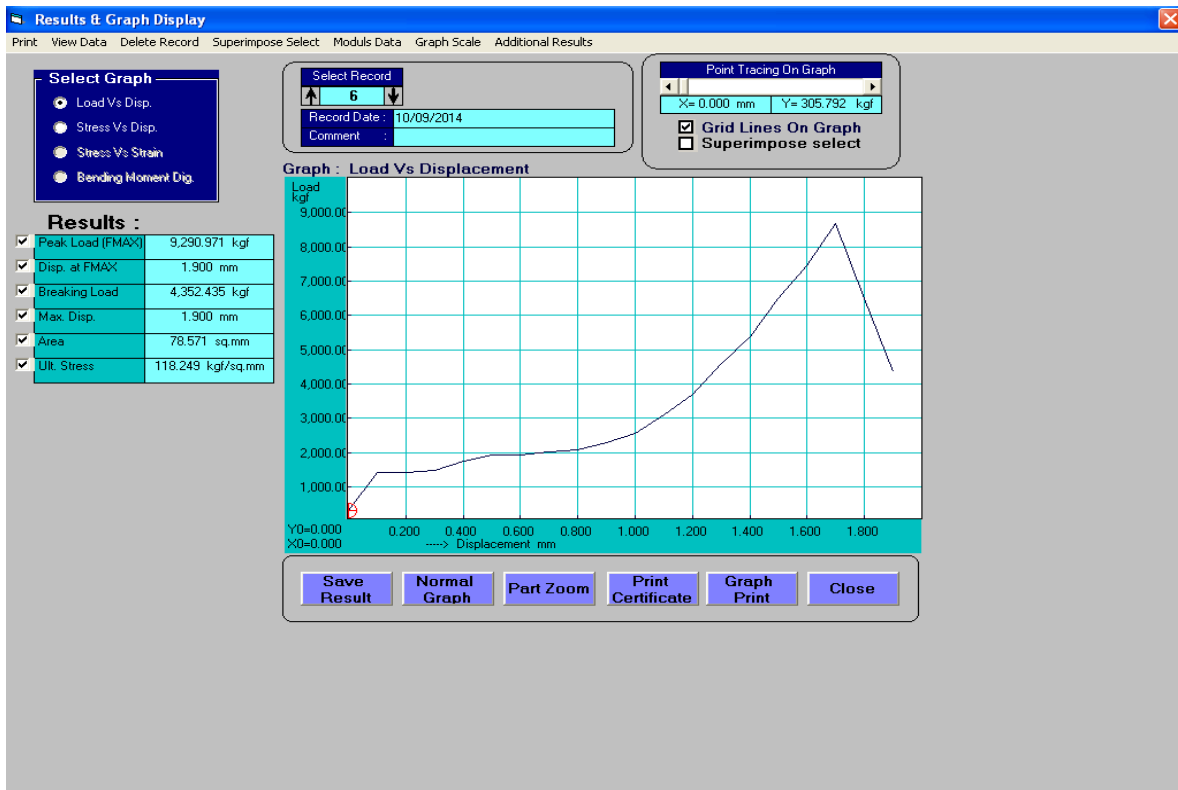


(b)

3.5.1.1.6 PET 1.5 mm 5.0 %

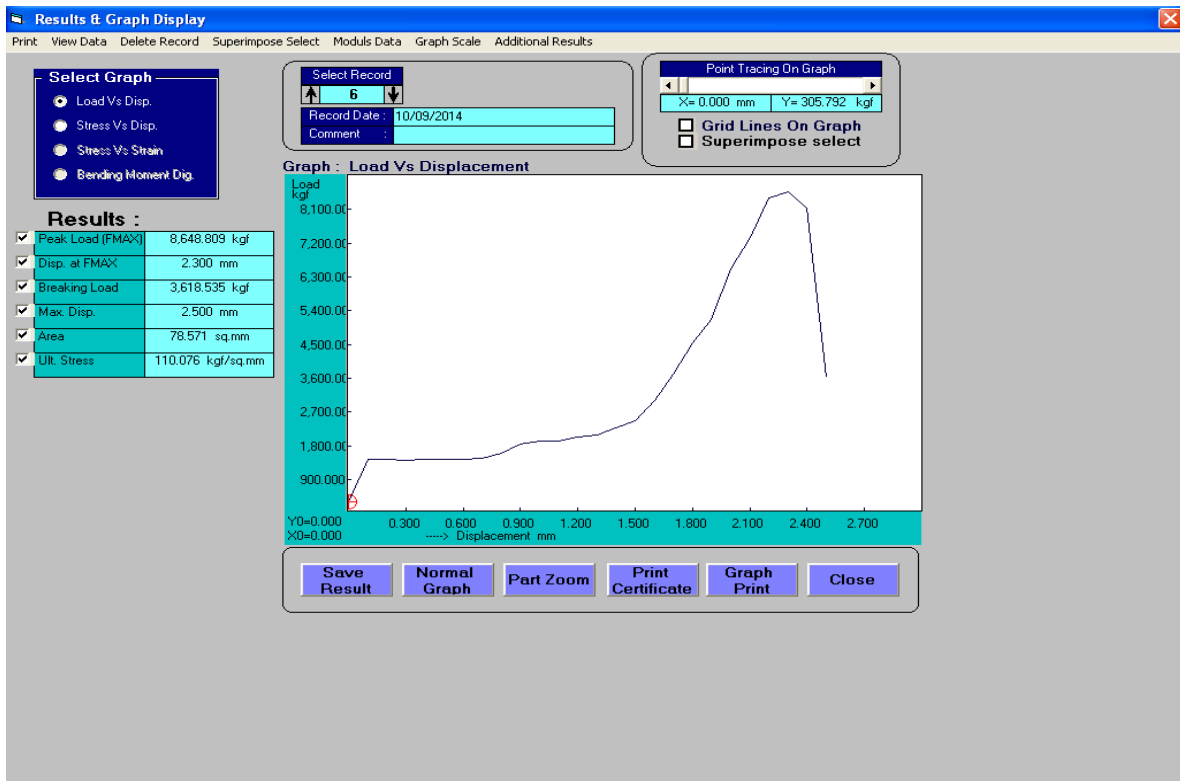


(a)

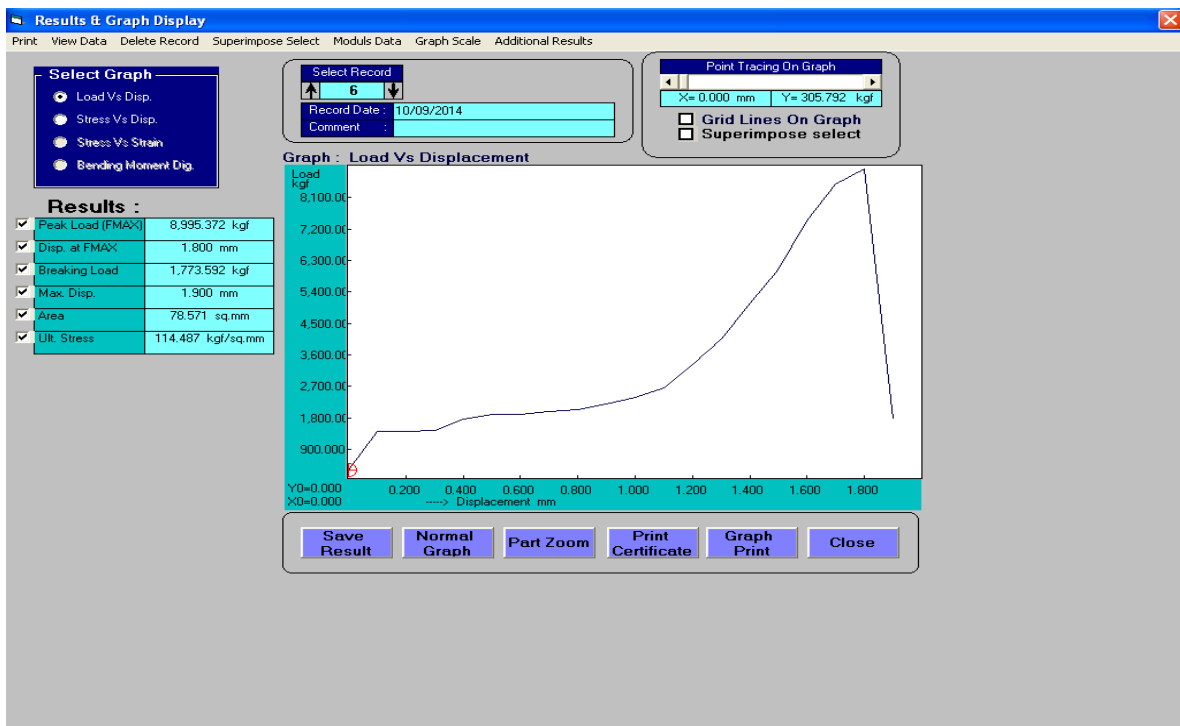


(b)

3.5.1.1.7 PET 3.0 mm 2.5 %

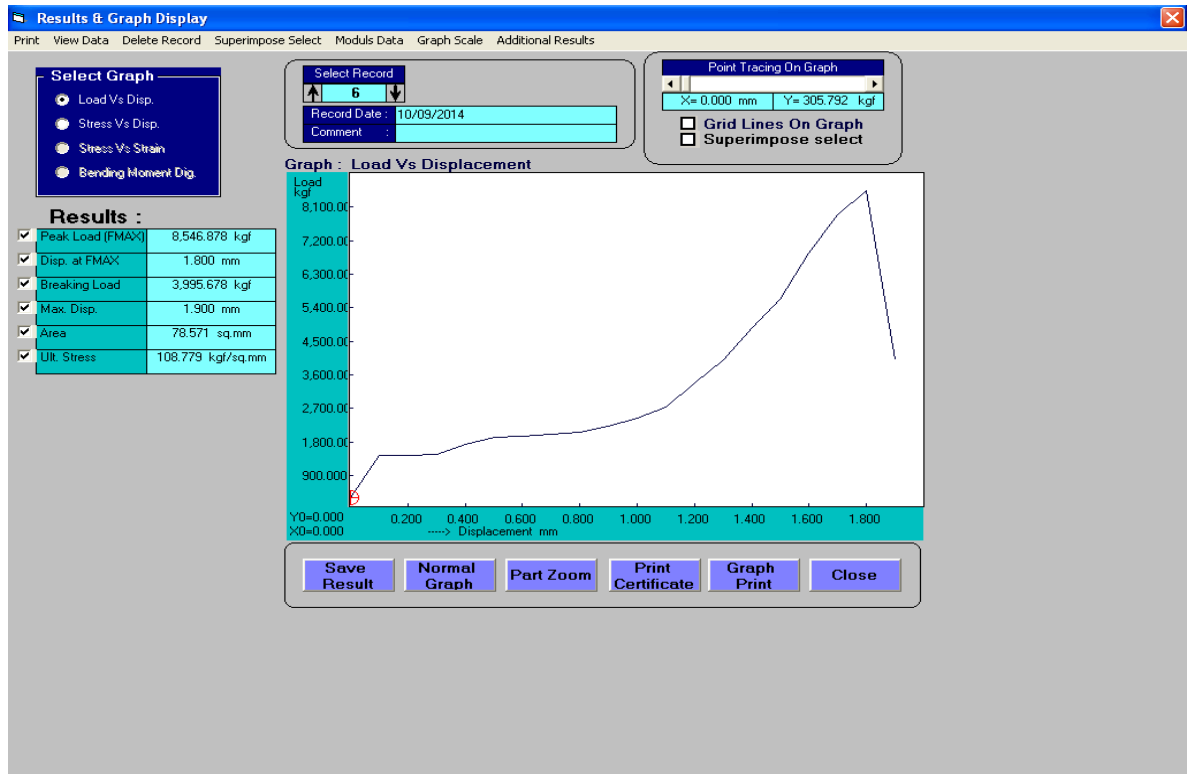


(a)

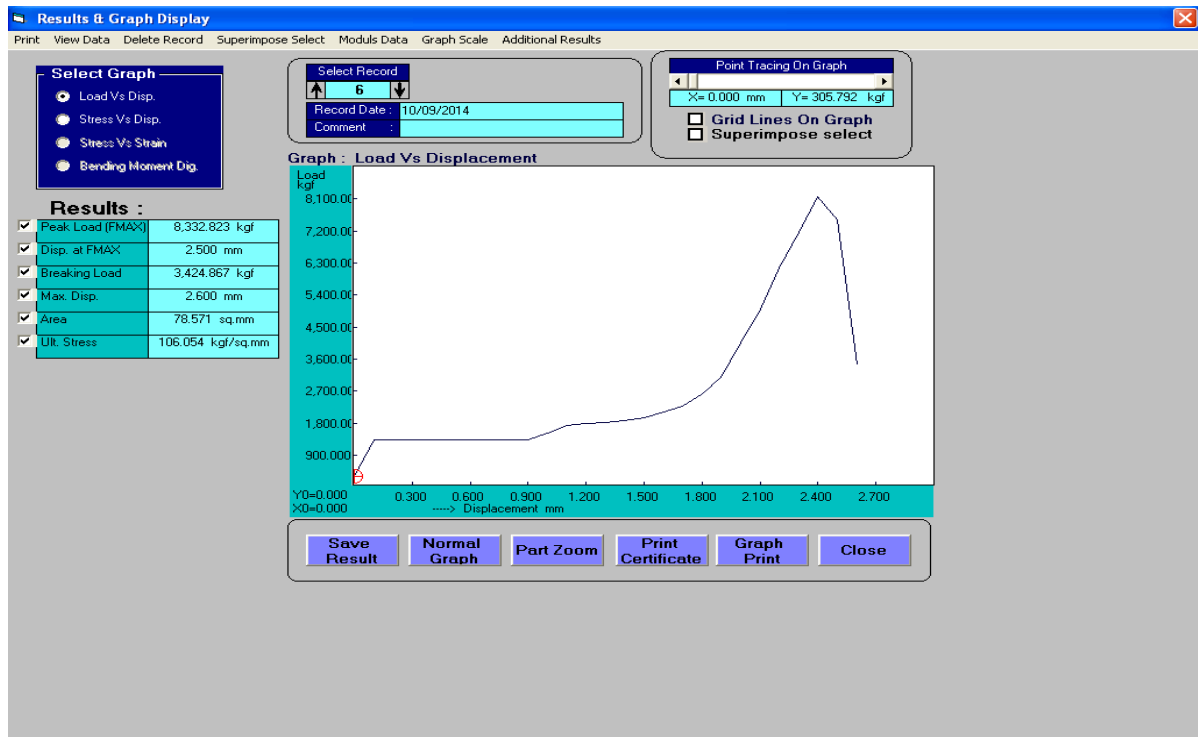


(b)

3.5.1.1.8 PET 3.0 mm 5.0 %



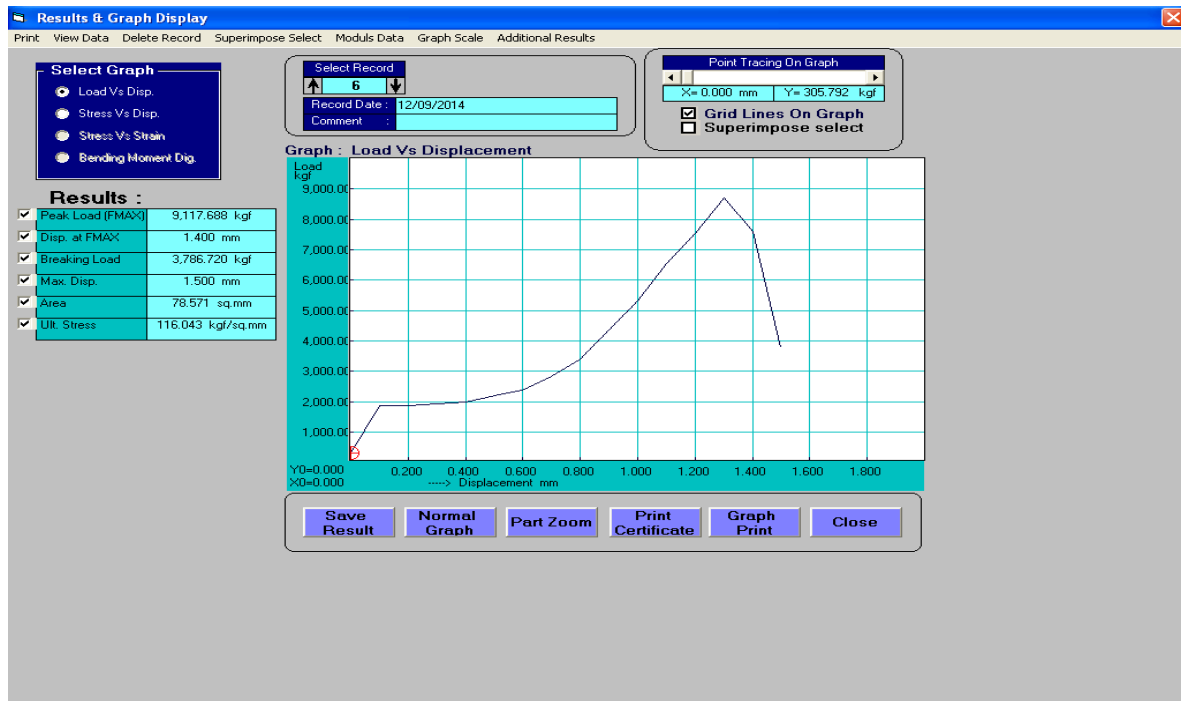
(a)



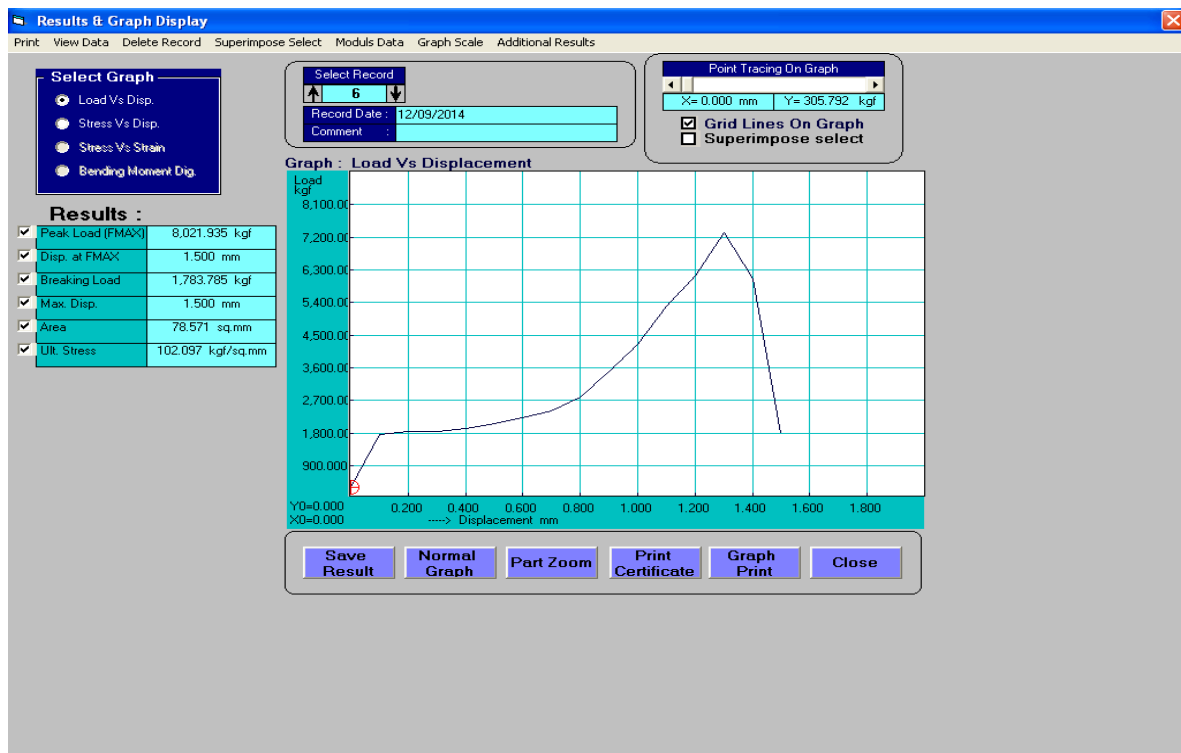
(b)

3.5.1.2 Dosis: 200 kGy. (a) Probetas testigo, (b) Probetas irradiadas

3.5.1.2.1 PET 0.5 mm 1.0 %

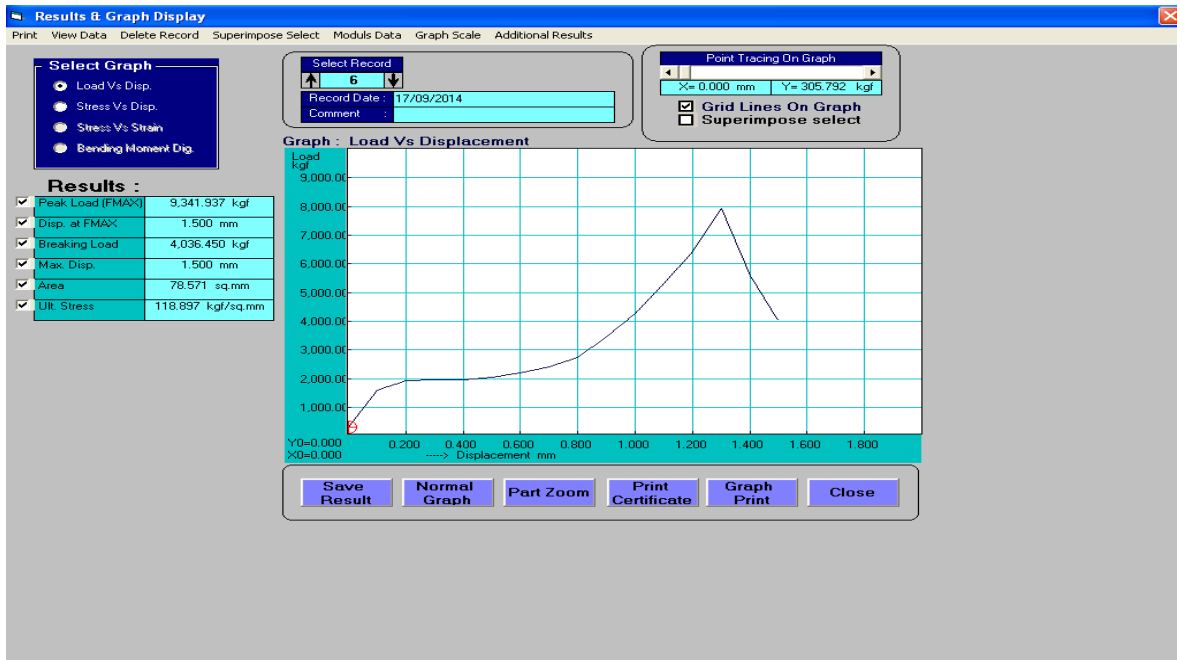


(a)

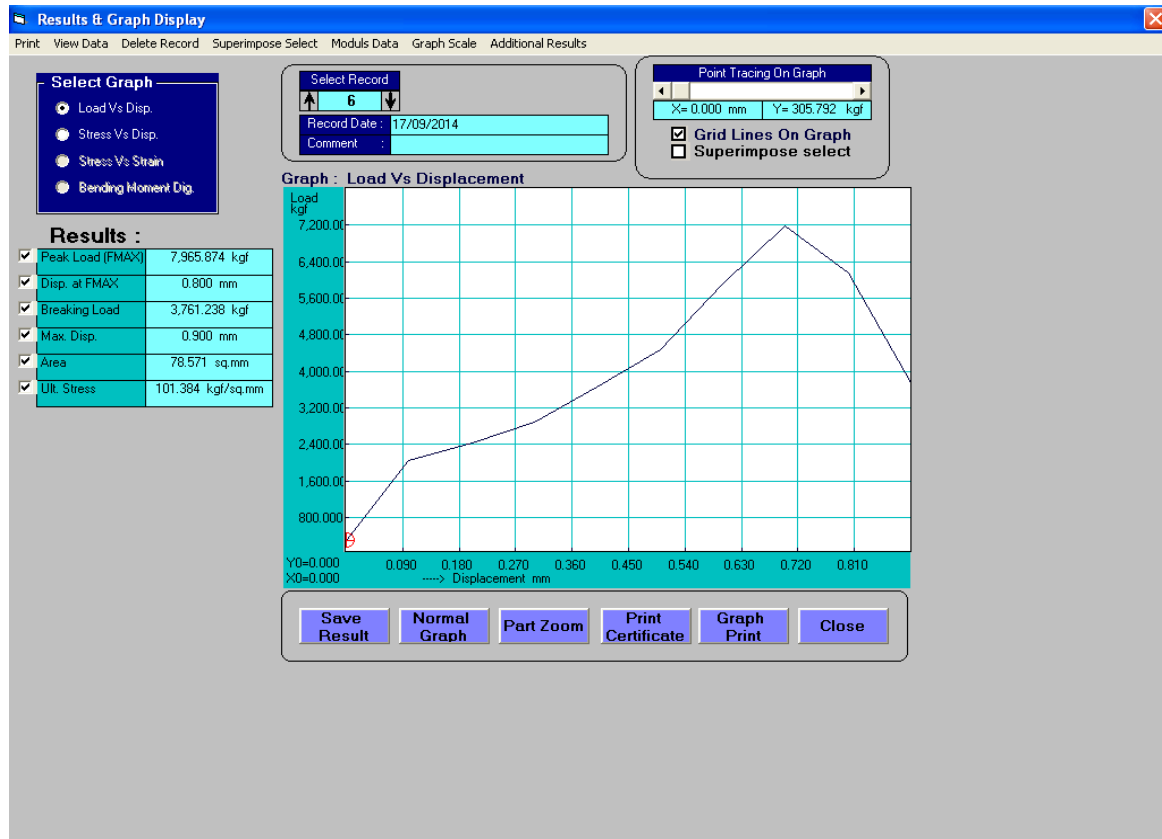


(b)

3.5.1.2.2 PET 0.5 mm 2.5%

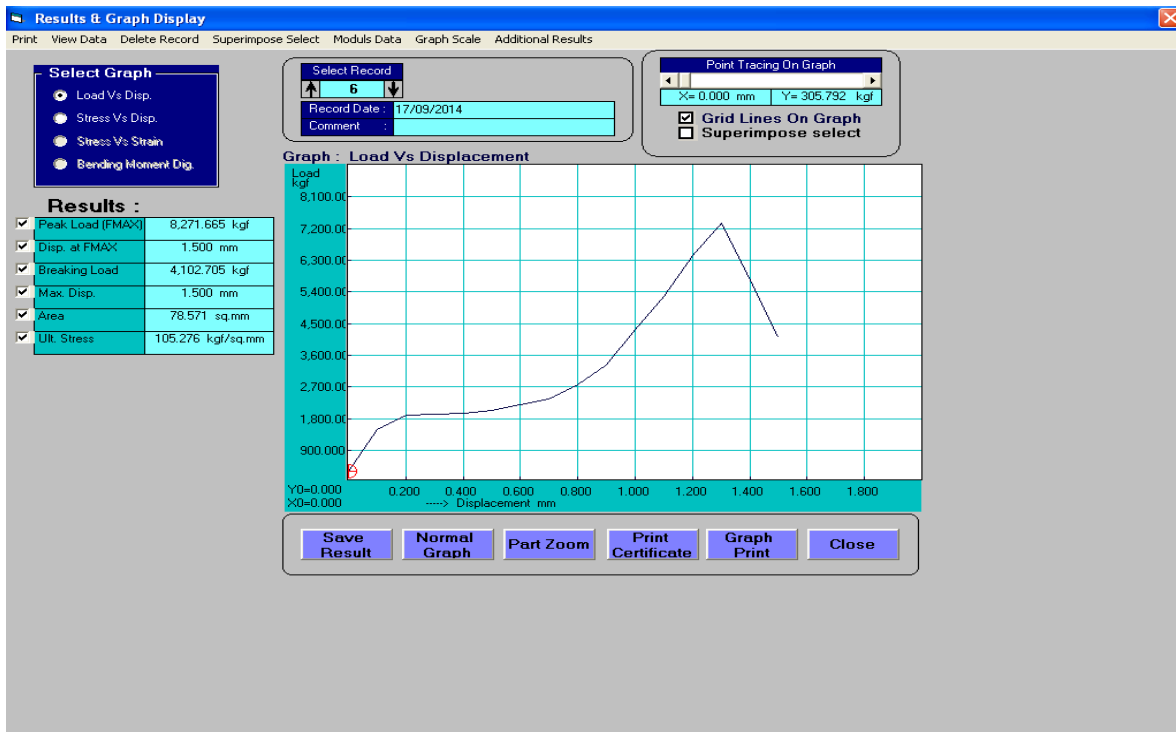


(a)

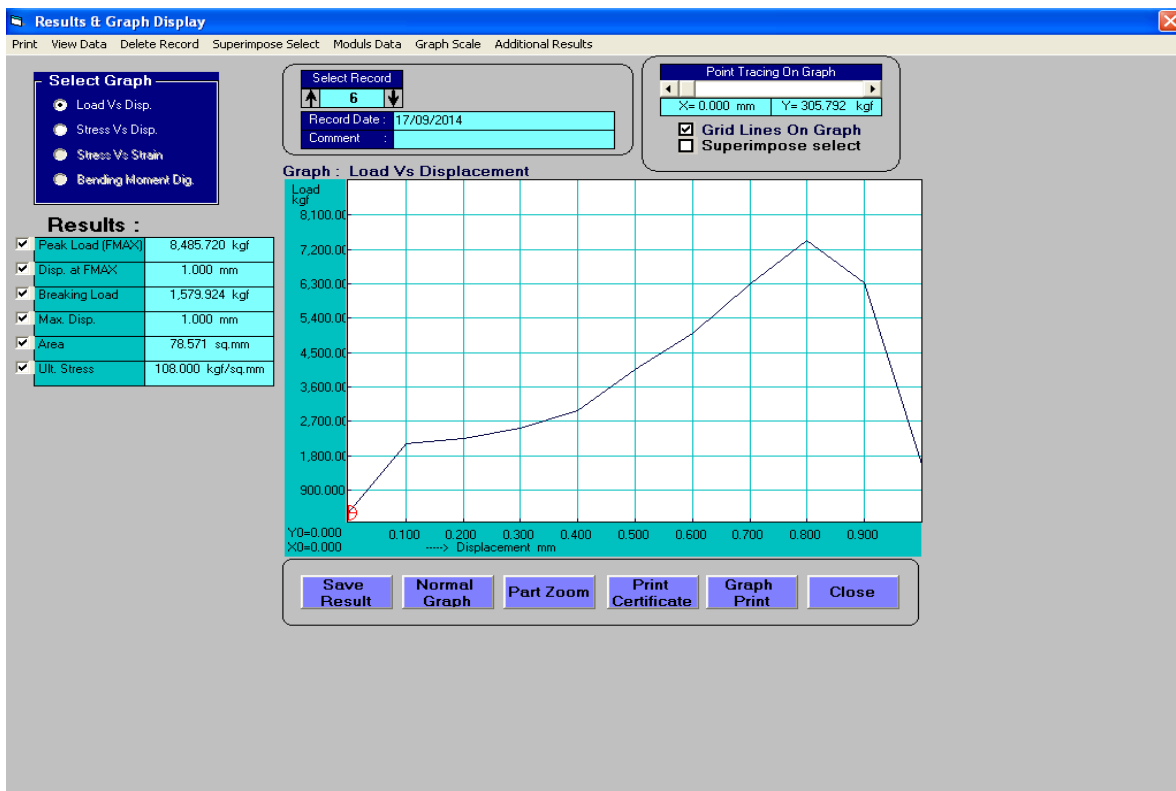


(b)

3.5.1.2.3 PET 0.5 mm 5.0 %

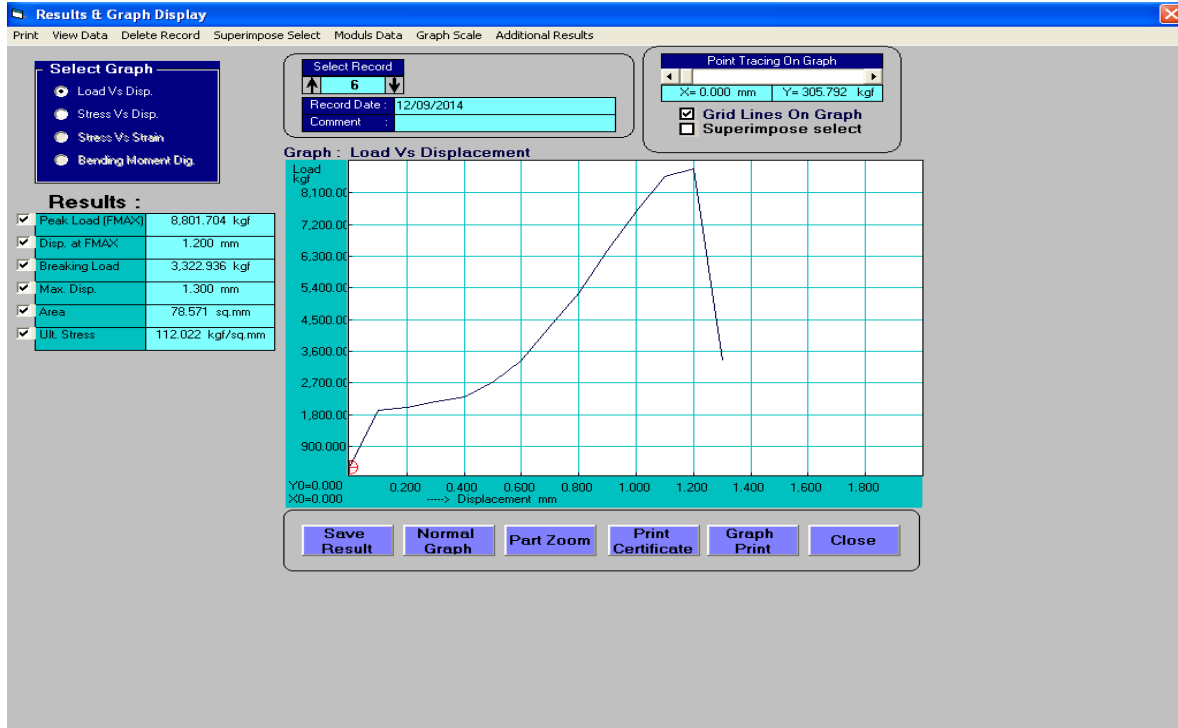


(a)

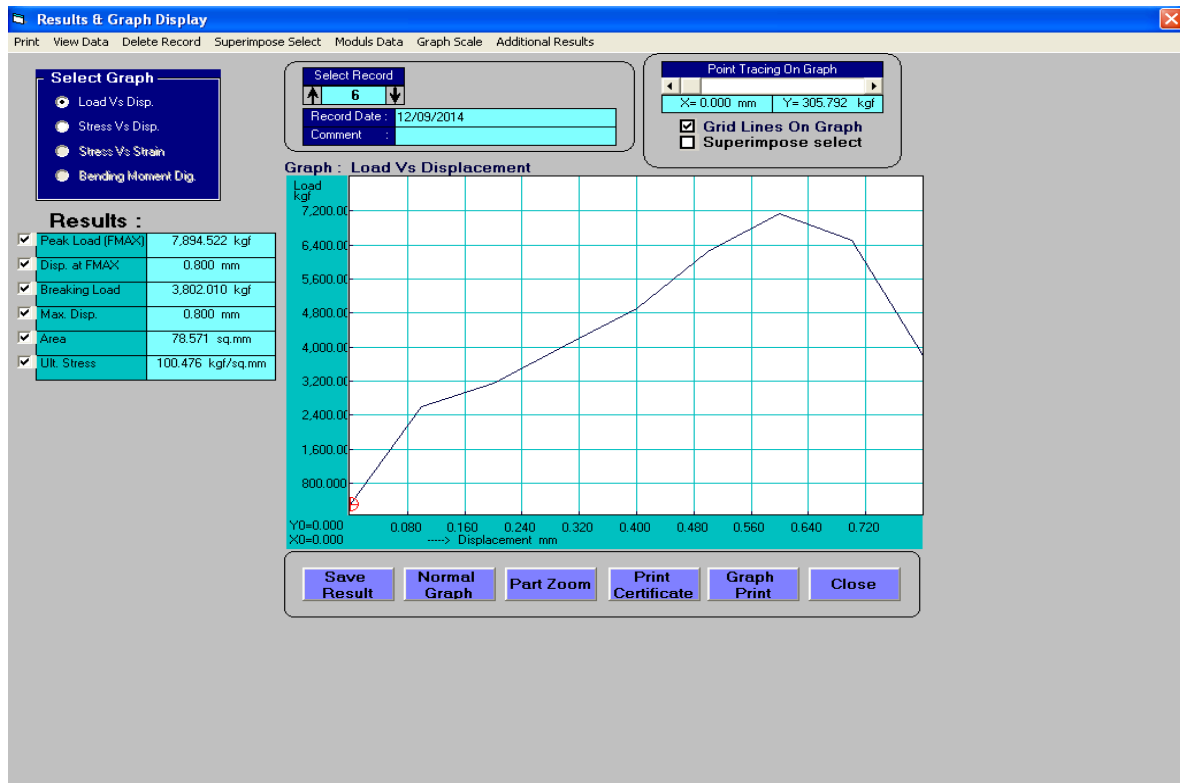


(b)

3.5.1.2.4 PET 1.5 mm 1.0 %

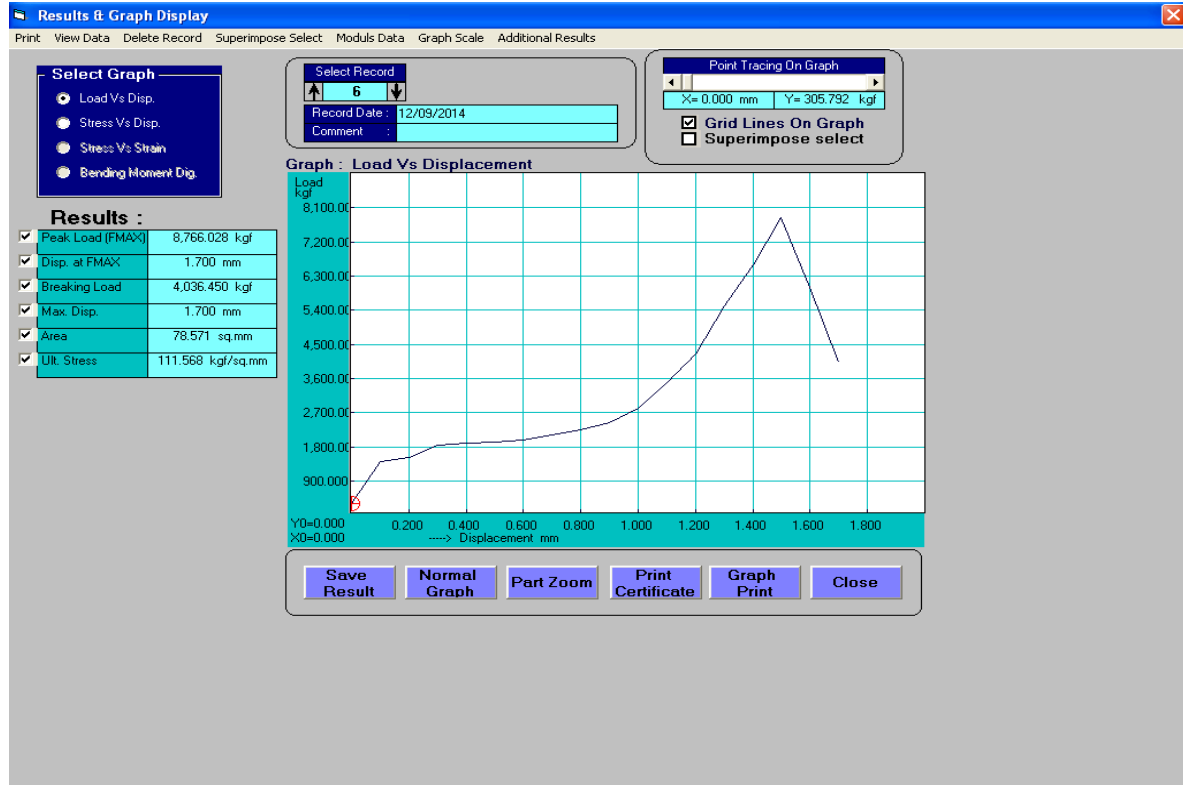


(a)

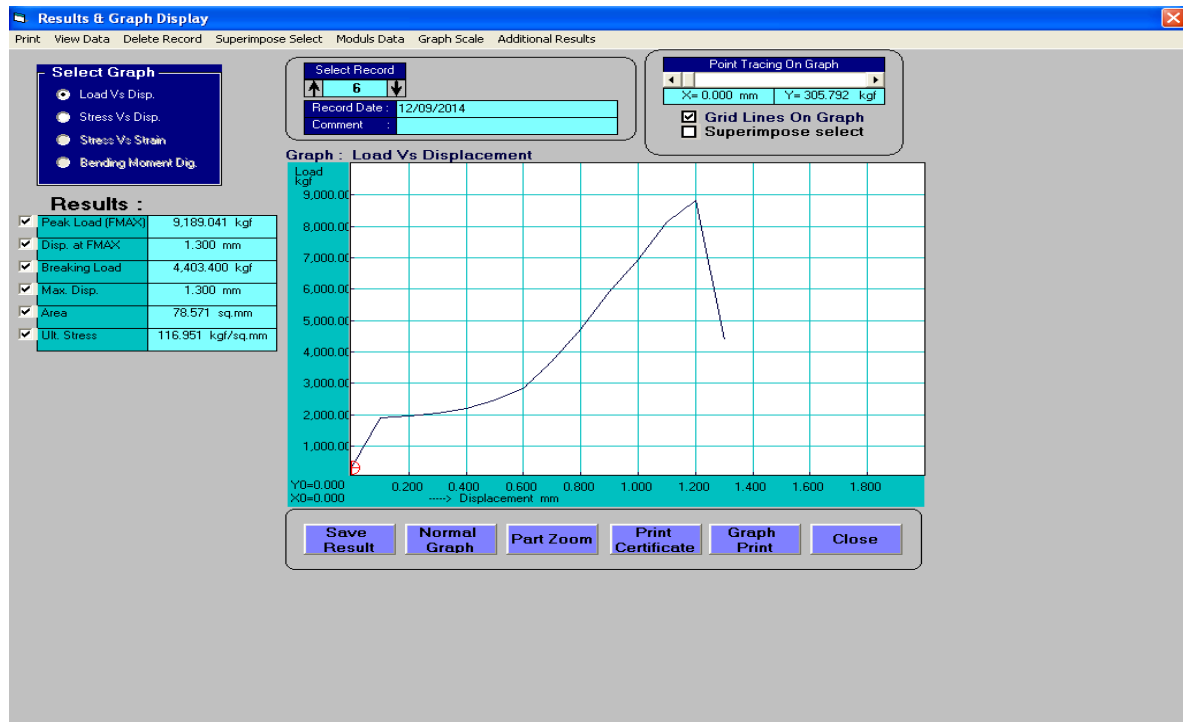


(b)

3.5.1.2.5 PET 1.5 mm 2.5 %

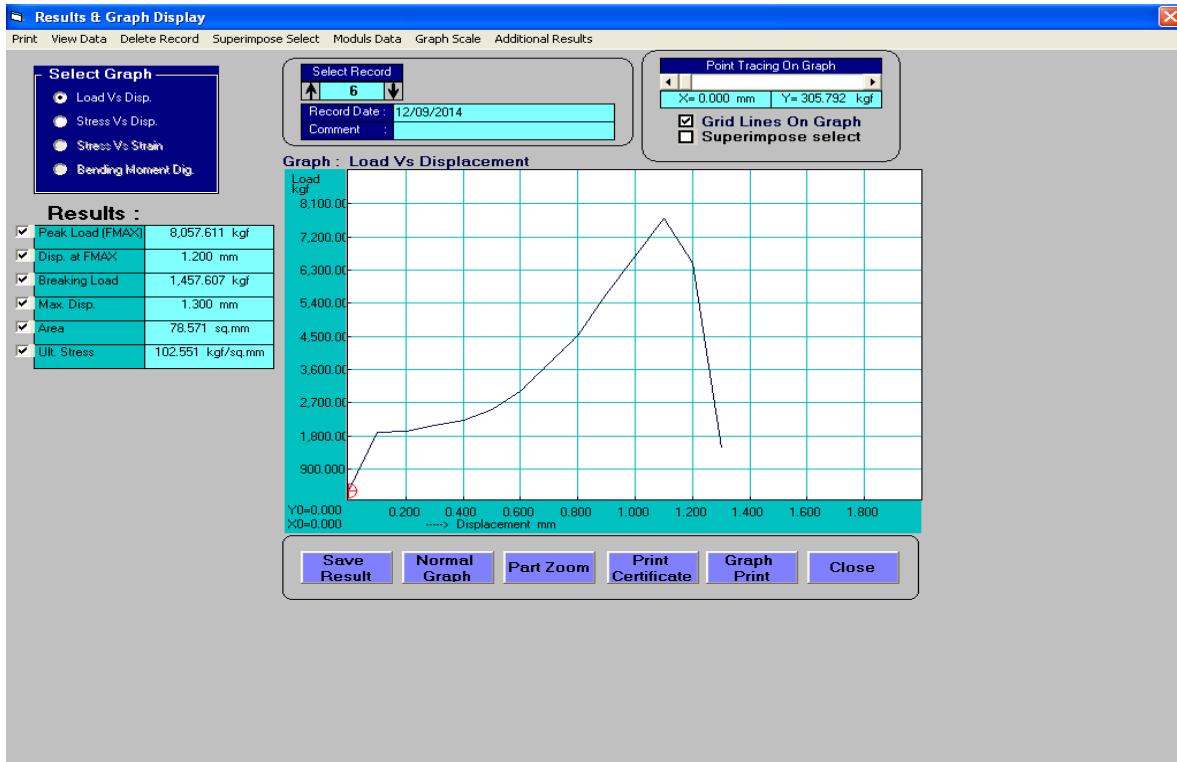


(a)

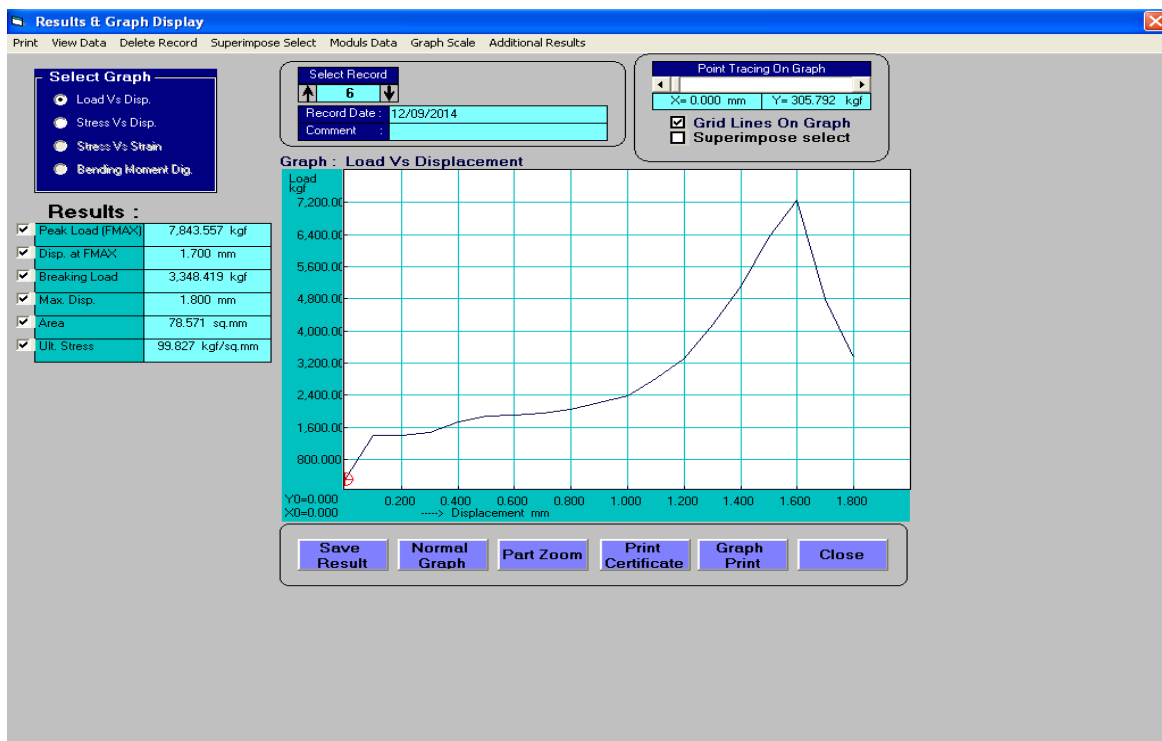


(b)

3.5.1.2.6 PET 1.5 mm 5.0 %

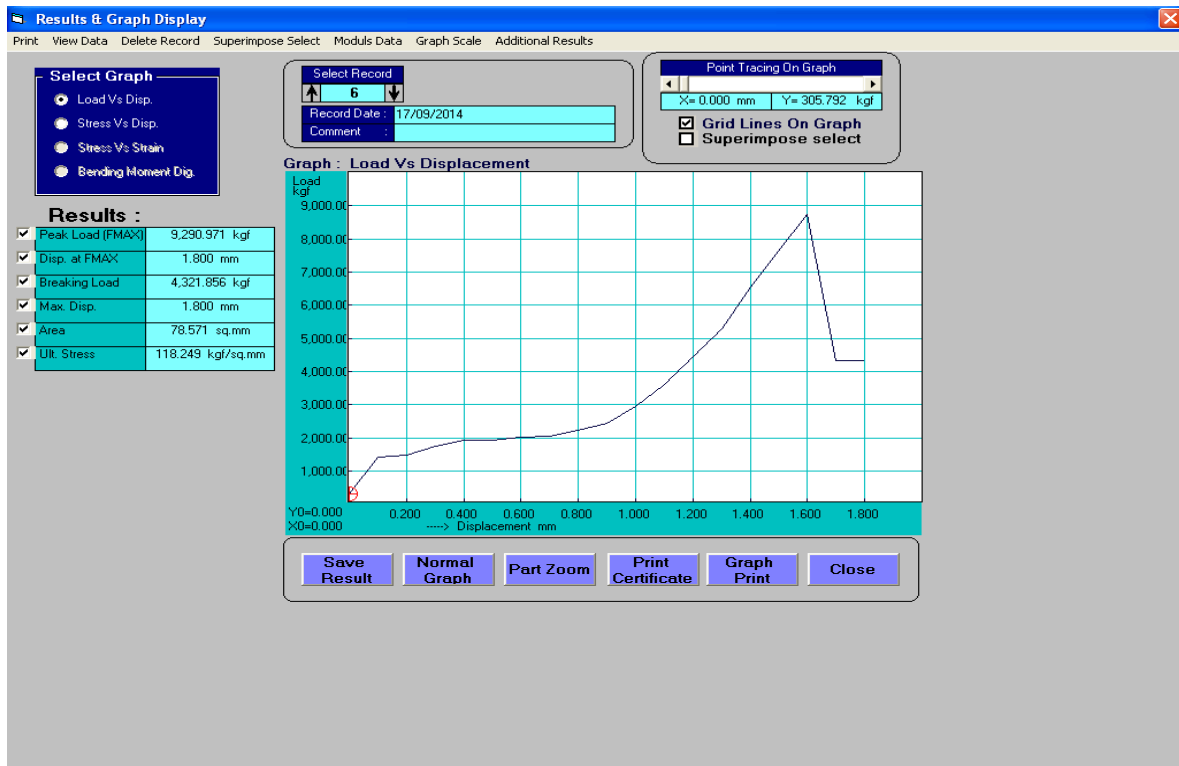


(a)

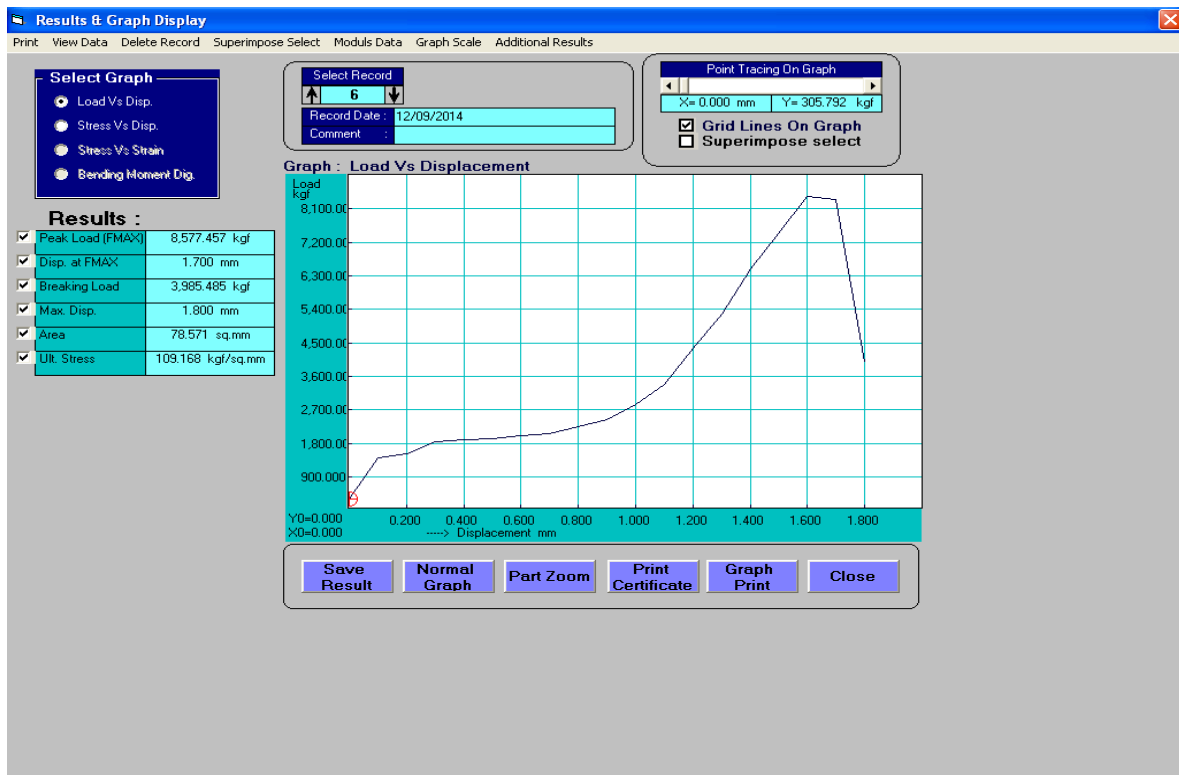


(b)

3.5.1.2.7 PET 3.0 mm 1.0 %

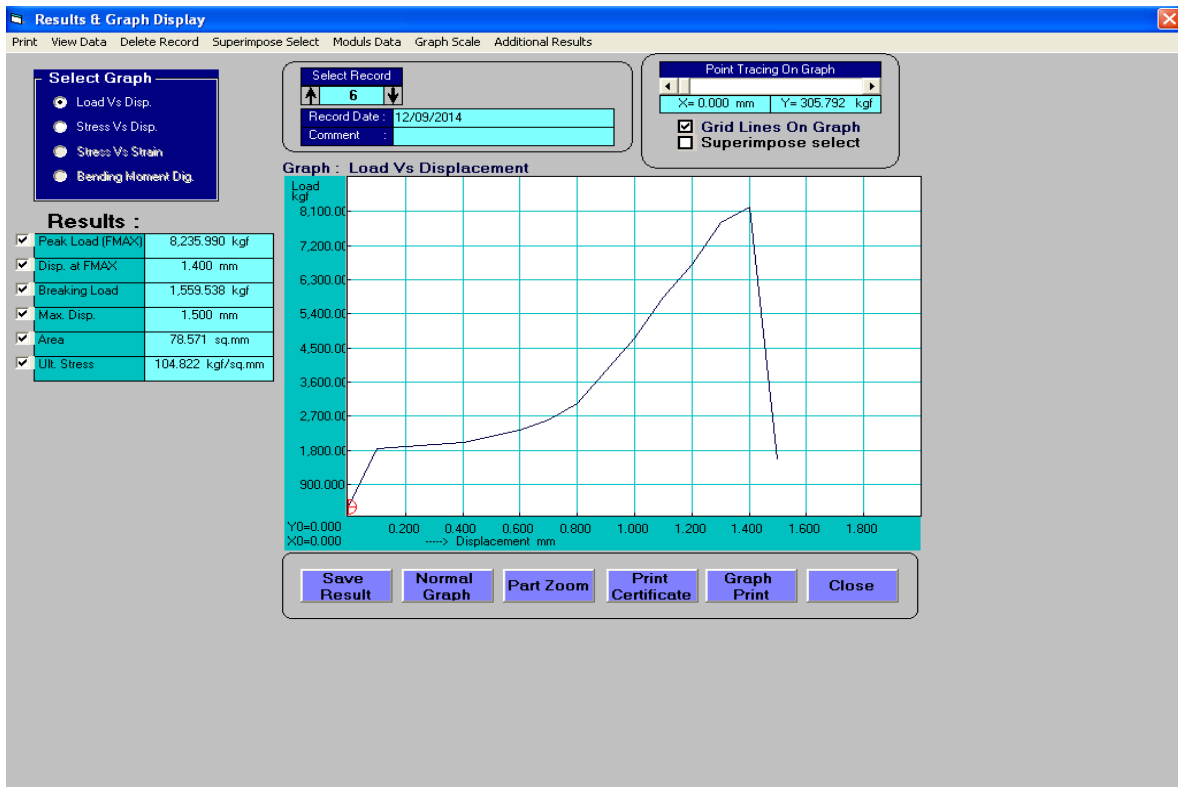


(a)

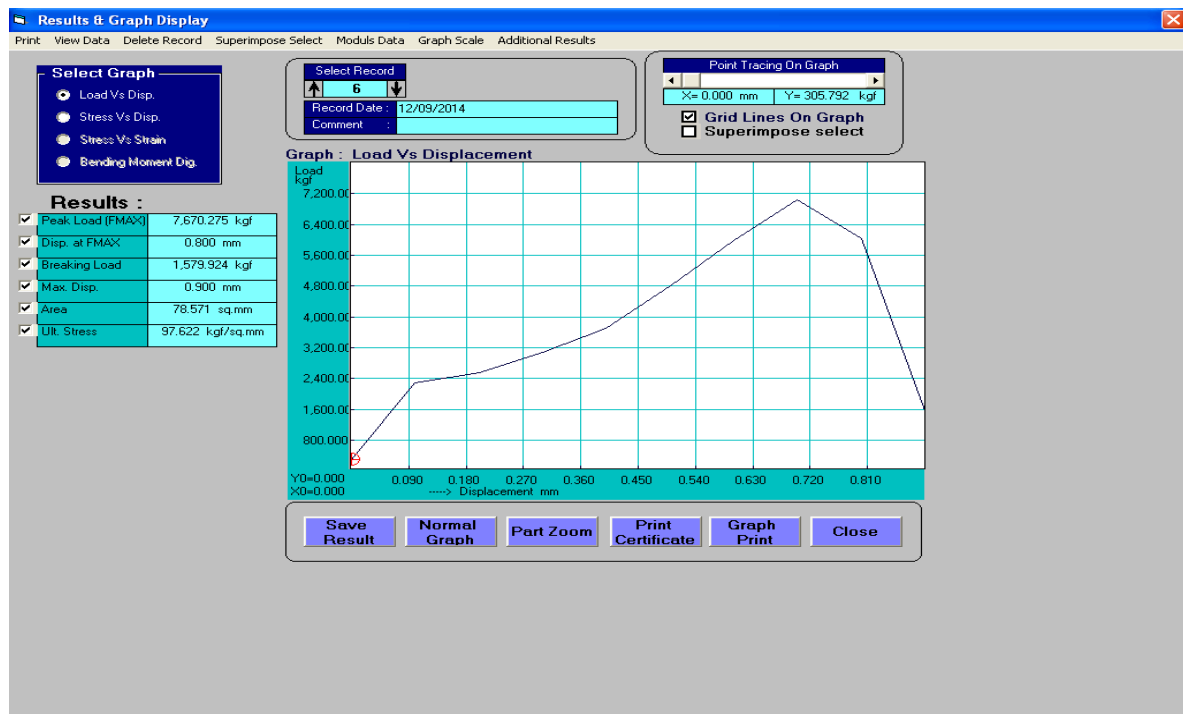


(b)

3.5.1.2.8 PET 3.0 mm 2.5 %

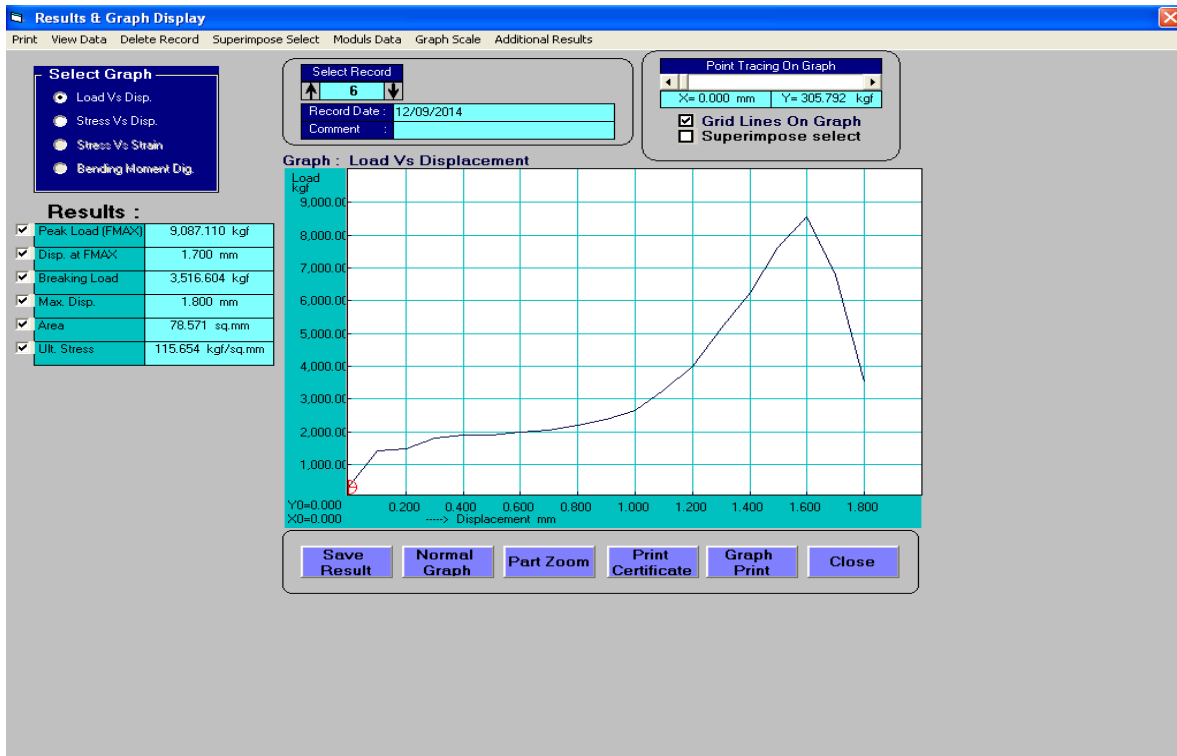


(a)

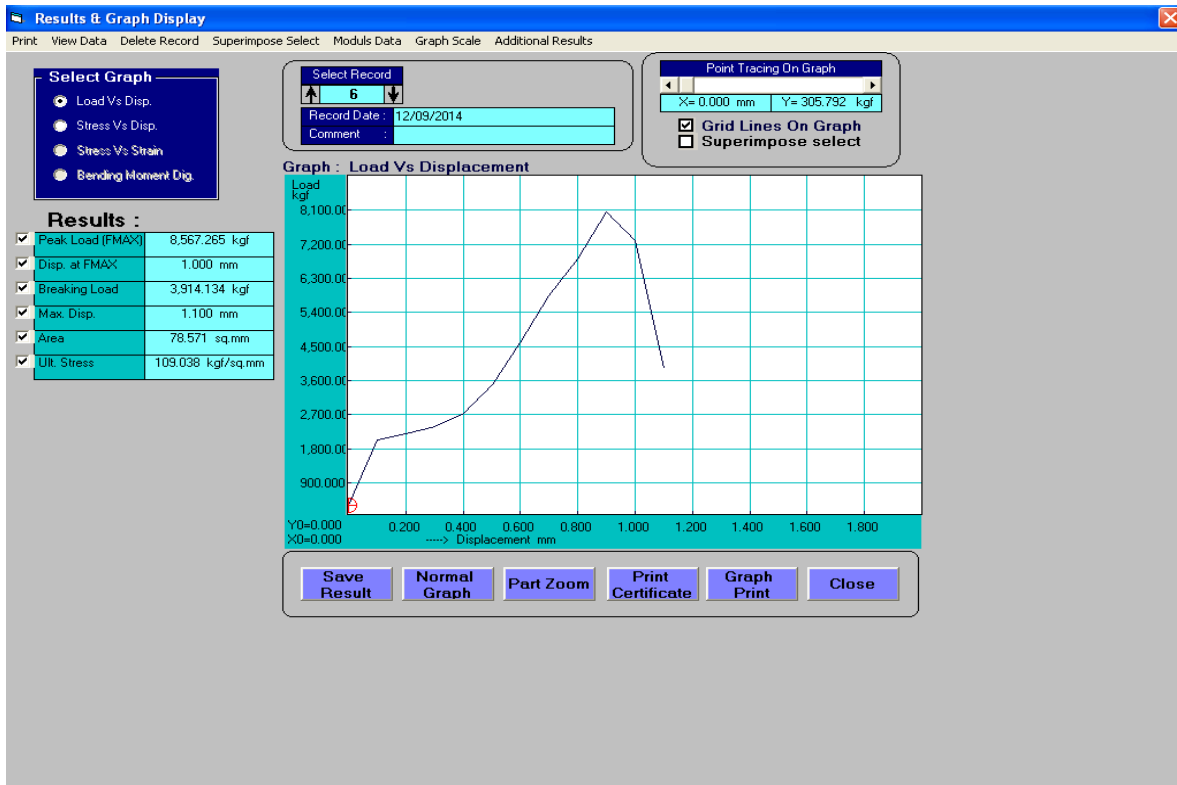


(b)

3.5.1.2.9 PET 3.0 mm 5.0 %



(a)



(b)

CAPÍTULO IV
DISCUSIÓN GENERAL

CAPÍTULO IV DISCUSIÓN GENERAL

El impacto ambiental negativo que en la actualidad está ocasionando la elevada generación e inadecuada disposición de los envases de PET, condujo a plantear en este trabajo de tesis el reciclaje del plástico por irradiación gamma como una metodología alternativa y limpia encaminada a su reducción y reuso.

En una primera etapa, se elaboraron especímenes de concreto que fungieron como muestras testigo (para validar el diseño de mezcla propuesto) las cuales se formularon, fabricaron y ensayaron empleando los métodos descritos en la sección 2.3.4, referente al procedimiento experimental.

Los resultados iniciales de resistencia a la compresión obtenidos en promedio para las probetas testigo fueron: 19.3 y 26.7 MPa, datos que corresponden a 7 y 28 días de fraguado respectivamente. Estos valores se encuentran dentro del rango de referencia para concretos hidráulicos (18 a 25 MPa según ASTM C 39/C 39M-14).

Durante la segunda fase se elaboraron las probetas en las cuales se sustituyó arena por RPET en los siguientes porcentajes: 1.0, 2.5 y 5.0% a tres diferentes tamaños de partícula: 0.5, 1.0 y 3.0 mm; dichos especímenes fueron formulados, fabricados y ensayados de la misma manera que las probetas testigo, empleando los métodos descritos en la sección 2.3.4, en relación al procedimiento experimental.

Respecto a los resultados de las pruebas de resistencia a la compresión para especímenes sin irradiar (con y sin RPET, los cuales son presentados en el Artículo 1, sección 3.1), cabe resaltar que los valores fluctúan entre los 10 y 21.3 MPa con un máximo de mejora (40%) al adicionar RPET de 1.5 mm.

La resistencia a la compresión se incrementa progresivamente para tiempos de curado que fluctúan entre 7 y 28 días siempre y cuando el tamaño del plástico no exceda los 1.5 mm. Este comportamiento puede deberse a la susceptibilidad del PET para hidrolizarse, lo que reduciría la hidratación del cemento por reacción química del plástico con el agua de mezclado.

Dependiendo del tamaño de partícula, los valores de resistencia a la compresión son mayores para concretos adicionados con RPET de 1.5 mm y menores al emplear el tamaño más grande (3.0 mm); en el mismo sentido, los datos más elevados se obtienen con un 2.5% de RPET.

Como se nota, pese a que el plástico es un componente minoritario en la formulación, éste juega un rol preponderante para lograr una mejora en la propiedad mecánica evaluada, por el hecho de que las partículas de RPET funcionan como un aditivo de “refuerzo” en el concreto.

En el mismo sentido, con los datos de resistencia a la compresión medida a los 7 y 28 días de fraguado, se realizaron las gráficas de deformación unitaria en las que se observan

valores para especímenes con RPET que varían desde 0.0032 hasta 0.009 mm/mm en comparación con los valores de referencia de 0.003 mm/mm, reportados para concreto sin RPET, elaborado con cemento Pórtland.

En este caso se puede apreciar un incremento de la deformación en función del tiempo, lográndose el valor más alto con un tamaño de RPET de 1.5 mm seguida por el de 0.5 mm. Los valores más bajos se tienen al emplear RPET de 0.5 mm, sin embargo hay un decremento en la deformación cuando se agregan RPET de mayor tamaño (3.0 mm) en comparación con el concreto testigo, observándose además que:

- a) Para el RPET de 3.0 mm conforme se incrementó el porcentaje en la mezcla, la deformación de los especímenes se elevó hasta un 220% con respecto al concreto testigo (específicamente con el 5.0% de RPET), pero esto solo representó el 17% de aumento en el esfuerzo máximo.
- b) Para el RPET de 1.5 mm se apreció un incremento importante tanto en la deformación como en el esfuerzo: conforme se incrementó el porcentaje de RPET en la mezcla (230% de incremento en la deformación y 79% de incremento en el esfuerzo máximo).
- c) En el caso del RPET de 0.5 mm las deformaciones son similares al testigo (incluso menores), pero los esfuerzos máximos se incrementaron para todos los porcentajes de RPET empleado, hasta en un 99%.

Se calcularon también los módulos de elasticidad, cuyos valores fluctuaron desde 1.1 a 5.2 GPa lo que implica un aumento del 153% en los concretos adicionados con RPET comparados con el concreto testigo. Específicamente se nota que:

- a) Para el RPET de 3.0 mm, el mayor módulo de Young se obtiene con el 2.5% de las partículas de plástico en la mezcla.
- b) Para el RPET de 1.5 mm, el módulo de Young es prácticamente el mismo para cualquiera de las tres porcentajes empleados (1.0, 2.5 y 5.0 %).
- c) Para el RPET de 0.5 mm, el mayor módulo de Young se obtuvo con el 2.5% del plástico.

En esta misma etapa, las probetas testigo y aquellas adicionadas con RPET se irradiaron a una dosis inicial de 100 kGy, obteniéndose los siguientes resultados de resistencia a la compresión:

- a) 3.0 mm: 1.0 % = 21.4321 MPa; 2.5 % = 17.9195 MPa; 5.0 % = 18.6067 MPa.
- b) 1.5 mm: 1.0 % = 49.1641 MPa; 2.5 % = 50.5513 MPa; 5.0 % = 50.4240 MPa.
- c) 0.5 mm: 1.0 % = 54.8149 MPa; 2.5 % = 51.1113 MPa; 5.0 % = 49.4441 MPa.

El análisis comparativo de los resultados arrojados por las pruebas de resistencia mecánica para probetas irradiadas y sin irradiar se describe ampliamente en el Artículo 2 (sección 3.2).

En este caso, la resistencia a la compresión fue mayor para muestras irradiadas (entre 15% y 35%) comparadas con las no irradiadas.

Para probetas no irradiadas la resistencia a la compresión decrece cuando se incrementa el tamaño de RPET sin importar el porcentaje utilizado. Los valores de resistencia a la compresión para especímenes con tamaño de RPET de 3.0 mm son 40% menores que las obtenidas a un tamaño de 0.5 mm.

Para probetas irradiadas la resistencia a la compresión disminuye cuando el tamaño de RPET se incrementa, sobre todo al emplear el 1.0 y 2.5% del plástico.

En cuanto a la deformación unitaria, los valores obtenidos para especímenes irradiados fueron entre un 20% y 70% menores comparados con los no irradiados.

En probetas no irradiadas las deformaciones unitarias tienden a un máximo valor cuando se usa RPET de 1.5 mm sin importar el porcentaje empleado. Para probetas irradiadas los especímenes con un tamaño de RPET de 0.5 mm al 2.5% mostraron el más interesante cambio en la tendencia de deformación para muestras irradiadas incrementándose dichos valores más de 5 veces en comparación con las probetas no irradiadas. Otro dato importante es que la deformación unitaria tiende a un mínimo valor al emplear RPET con un tamaño de 0.5 mm especialmente con 2.5% y 5.0%.

Referente al módulo de elasticidad para ambos tipos de especímenes, los valores son similares existiendo una relación inversa entre esta propiedad mecánica y el tamaño de RPET: a menor tamaño mayor módulo de elasticidad.

Para probetas no irradiadas con 1.0% y 5.0% de RPET, el valor máximo del módulo de elasticidad se obtiene a un tamaño de 1.5 mm. En términos absolutos, para especímenes no irradiados el mayor módulo de Young y la más alta resistencia a la compresión se obtuvieron a un tamaño de 0.5 mm a una dosis del 2.5%.

Para probetas irradiadas con 1.0% y 2.5% de RPET el módulo de elasticidad decrece conforme se incrementa el tamaño de partícula, mientras que para el 5.0%, el valor del módulo de Young es máximo a un tamaño de 1.5 mm. El mayor módulo de Young y la más alta resistencia a la compresión se tienen a un tamaño de 0.5 mm a una dosis del 1.0%.

En una tercera etapa se irradiaron otras dos series de probetas testigo y adicionadas con RPET a dosis mayores de radiación gamma (correspondientes a 150 y 200 kGy), encontrándose un aumento de aproximadamente el 50% en la resistencia mecánica de las probetas irradiadas a tales dosis en comparación con las irradiadas a 100 kGy, sin embargo, no se presenta diferencia en la resistencia de las muestras irradiadas a 150 y 200 kGy entre sí a ningún tamaño ni concentración de RPET. Lo anterior se muestra a manera de gráficas correspondientes a resultados no publicados en la sección 3.5.

En cuanto al análisis morfológico y de composición por MEB-EDS, este se efectuó tanto para los concretos (testigo y adicionados con el plástico) como para las partículas de RPET, antes y después del proceso de irradiación.

En el primer caso, los efectos producidos en el concreto pueden ser controlados mediante una dosis apropiada de radiación, con lo que se transforma la superficie obteniendo un material más rugoso y agrietado que permite lograr una mayor compatibilidad con la matriz cementante. La discusión detallada sobre este tema se presenta en la sección 3.3, en el capítulo de libro publicado por la Editorial Formatex-Méndez Vilas.

Respecto a las partículas de RPET pre y post-irradiadas, los resultados indicaron que la constitución inicial fue del 72.55% de carbono y 27.45% de oxígeno. A las dosis de radiación empleadas en esta investigación (100, 150 y 200 kGy) no hubo un cambio aparente en la estructura química del plástico; lo anterior se dilucidó después de realizar los análisis por espectroscopía IR (ver ANEXO 6), en los cuales no se observaron corrimiento de bandas ni cambio en grupos funcionales, sin embargo, sería recomendable ampliar la caracterización por medio de otras técnicas analíticas cuantitativas que permitan saber qué tipo de modificaciones se presentan en la estructura del RPET ya que hay evidencia de mejora en las propiedades mecánicas del concreto evaluado en el presente estudio.

Sobre el tema mencionado, en el capítulo publicado por la Editorial Nova Science Publishers (sección 3.4) se puntualiza acerca de la importancia de la tecnología de reciclaje de polímeros mediante radiación gamma; específicamente en la tercera sección se destaca la importancia de la modificación y mejoramiento en el desempeño mecánico del PET, situación que se confirma en esta investigación.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

En esta investigación se incorporó RPET a concreto hidráulico como sustituto de arena para evaluar la modificación en las propiedades mecánicas del material (resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y deformación unitaria). Las variables a considerar fueron el tamaño de partícula (0.5, 1.0 y 3.0 mm), concentración de RPET en volumen (1.0, 2.5 y 5.0 %) y dosis de radiación gamma empleada (100, 150 y 200 kGy), concluyendo que:

Para especímenes no irradiados:

- La resistencia a la compresión decrece cuando se incrementa el tamaño de RPET sin importar el porcentaje utilizado.
- Las deformaciones unitarias tienden a un máximo valor cuando se usa RPET de 1.5 mm sin importar el porcentaje empleado.
- El módulo de elasticidad decrece al aumentar el tamaño de partícula de RPET.
- El mayor módulo de Young y la más alta resistencia a la compresión se obtuvieron a los 28 días de curado cuando se emplea RPET de 0.5 mm a una dosis del 2.5%.

Para probetas irradiadas a 100 kGy:

- La resistencia a la compresión es mayor (entre 15% y 35%) en comparación con las probetas no irradiadas.
- La resistencia a la compresión disminuye cuando el tamaño de RPET se incrementa.
- Los especímenes con un tamaño de RPET de 0.5 mm al 2.5% mostraron el más interesante cambio en la tendencia de deformación, incrementándose los valores de deformación unitaria más de 5 veces en comparación con las probetas no irradiadas.
- El mayor módulo de Young y la más alta resistencia a la compresión se tienen a un tamaño de 0.5 mm a una dosis del 1.0%.
- La deformación unitaria tiende a un mínimo valor al emplear RPET con un tamaño de 0.5 mm especialmente con 2.5% y 5.0%.
- Los valores obtenidos para las deformaciones unitarias en especímenes irradiados fueron entre un 20% y 70% menores comparados con los no irradiados.

Para probetas irradiadas a 150 y 200 kGy:

- Se observa un aumento de aproximadamente el 50% en la resistencia mecánica comparada con las irradiadas a 100 kGy.
- No se presenta diferencia en la resistencia mecánica entre sí a ningún tamaño ni concentración de RPET.

En general:

- Las propiedades mecánicas del concreto evaluado en el presente estudio dependen del tamaño de partícula y concentración de RPET adicionada.
- Tamaños menores y bajas concentraciones de RPET adicionado generan menos espacios en el concreto lo que trae como consecuencia un aumento en la resistencia a la compresión y disminución en la deformación unitaria del material.
- Existe una relación inversa entre el módulo de elasticidad y el tamaño de RPET para especímenes tanto irradiados como no irradiados.
- El concreto irradiado conteniendo partículas de RPET tiene similares módulos de elasticidad, mayor resistencia a la compresión y menores valores de deformación unitaria en comparación con el concreto no irradiado.
- Después de la irradiación, una de las principales propiedades mecánicas que se incrementa de manera importante en los especímenes evaluados durante el presente estudio, es la resistencia a la compresión, la cual se relaciona con cambios microestructurales favorables en el concreto.
- Dado que la resistencia a la compresión es uno de los más importantes parámetros de diseño empleados en ingeniería civil, se puede asegurar que mediante la modificación por radiación gamma de las propiedades fisicoquímicas del PET de desecho, se obtiene un material reciclado adecuado y compatible para su reuso como sustituto del agregado fino en concreto que permite el mejoramiento de las propiedades mecánicas del mismo.

ANEXOS

ANEXO 1

Propiedades Generales del PET

Adaptado de: <http://www.jq.com.ar>, 2014

PROPIEDADES MECÁNICAS (a 23°C)	UNIDAD	ASTM	DIN	VALOR
Peso específico	g/cm ³	D-792	53479	1.39
Resistencia a la tracción (fluencia/ruptura)	Kg/cm ²	D-638	53455	900 / --
Resistencia a la compresión (1 y 2 %)	Kg/cm ²	D-695	53454	260 / 480
Resistencia a la flexión	Kg/cm ²	D-790	53452	1450
Resistencia al choque	Kg.cm/cm ²	D-256	53453	> 50
Alargamiento a la rotura	%	D-638	53455	15
Módulo de elasticidad (Tracción)	Kg/cm ²	D-638	53457	37000
Dureza	Shore D	D-2240	53505	85 - 87
Coefficiente de rozamiento dinámico	---	D-1894	---	0.20
Resistencia al desgaste por roce	---	---	---	Muy buena
PROPIEDADES TÉRMICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Calor específico	kcal/kg °C	C-351		0.25
Temperatura de flexión/carga (18.5 kg/cm ²)	°C	D-648	53461	75
Temperatura de uso continuo en aire	°C	---	---	-20 a 110
Temperatura de fusión	°C	---	---	255
Coefficiente de dilatación lineal de 23-100°C	por °C	D-696	52752	0.00008
Coefficiente de conducción térmica	kcal/m.h.°C	C-177	52612	0.25
PROPIEDADES ELÉCTRICAS	UNIDAD	ASTM	DIN	VALORES
Constante dieléctrica a 60 Hz	---	D-150	53483	3,4
Constante dieléctrica a 1 kHz	---	D-150	53483	3,3
Constante dieléctrica a 1 MHz	---	D-150	53483	3,2
Absorción de humedad al aire	%	D-570	53472	0,25
Resistencia superficial	Ohm	D-257	53482	> 10 a la 14
Resistencia volumétrica	Ohm-cm	D-257	53482	> 10 a la 15
Rigidez dieléctrica	kV/mm	D-149		22
PROPIEDADES QUÍMICAS	OBSERVACIONES			
Resistencia a hidrocarburos	Buena			
Resistencia a ácidos débiles (a T ambiente)	Buena			
Resistencia a álcalis débiles (a T ambiente)	Buena			
Fotoestabilidad por luz solar	Media			
Aprobado para contacto con alimentos	Si			
Comportamiento a la combustión	Arde con mediana dificultad			
Propagación de llama	Mantiene la llama			
Comportamiento al quemarlo	Gotea			
Color a la flama	Amarillo anaranjado tiznado			
Olor al quemarlo	Aromático dulce			

ANEXO 2

Fundamentos de las Técnicas Analíticas Instrumentales Empleadas en la Caracterización del PET Post-Consumo

a) Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT).

Técnica espectroscópica que emplea la región infrarroja del espectro electromagnético, la cual comprende la radiación con números de onda entre los 12800 y los 10 cm^{-1} o longitudes de onda de 0.78 a 1000 μm y puede ser de absorción o de emisión en cualquiera de las tres regiones de éste: cercana, media o lejana.

La espectroscopía IR se basa en los movimientos de rotación y vibración moleculares, los cuales tienen niveles de energía discretos; los espectros de absorción, emisión y reflexión en el IR de especies moleculares, se pueden explicar si se supone que todos son resultados de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. Las mediciones se realizan en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (basado en el interferómetro de Michelson) en el cual, la codificación se consigue dividiendo la fuente en 2 haces cuya longitud de trayectoria puede variar en forma periódica para dar patrones de interferencia. La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en serie de la curva obtenida y está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación.

Así como otras técnicas espectroscópicas, el IR medio (que es el de mayor aplicación), puede emplearse para la identificación de compuestos o de los constituyentes de una muestra y en análisis cuantitativo de cualquier tipo de material. Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, dicha técnica permite detectar cambios en el carácter de un enlace particular, lo que resulta muy útil para determinar el grado de polimerización en los polímeros; también se utiliza en estudios microscópicos de superficies y en análisis de sólidos mediante reflectancia total atenuada y difusa.

b) Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis/NIR).

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta, visible e infrarrojo cercano) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Esta técnica utiliza radiación electromagnética de una longitud de onda entre 380 y 780 nm y se fundamenta en el hecho de que la radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia UV-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas y sirve para la determinación cuantitativa de los componentes de muestras.

c) Microscopía electrónica de barrido (MEB) con microanálisis de dispersión de rayos X (EDS)

Técnica no destructiva para la descripción y conocimiento más detallado tanto de la naturaleza física como de la composición química de las superficies de los sólidos a escala submicrométrica. Proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano y permite el estudio de superficies a alta resolución mediante imagen así como la determinación paralela (a través del microanálisis de rayos X) de los elementos químicos presentes en la muestra, cuantificándolos y plasmando en imagen la distribución de los mismos en la superficie.

Emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen; el microscopio electrónico de barrido tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, esto es, características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido son muy variadas y los análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra. Específicamente, se emplea en la caracterización micro estructural de materiales. En el mismo sentido, se utiliza en la identificación, análisis de fases cristalinas y transiciones de fases en diversos materiales; composición de superficies y tamaño de grano; valoración del deterioro de materiales e identificación del tipo de degradación: fatiga, corrosión, fragilización, por mencionar algunas (Skoog y Leary, 2000; Skoog, *et al.*, 2008; <http://wikipedia.org>. 2014)

ANEXO 3

CONSTANCIA DE ASISTENCIA AL IV CONGRESO NACIONAL DE CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES



IV Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Otorga la presente

CONSTANCIA

a

Liliana Ávila Córdoba, Carlos Barrera Díaz, Gonzalo Martínez Barrera, Fernando Ureña Núñez, Jorge Alejandro Loza Yañez

Por haber presentado el trabajo (poster)

FABRICACIÓN DE CONCRETO HIDRÁULICO EMPLEANDO PET RECICLADO POR IRRADIACIÓN GAMMA

"Amor, Orden y Progreso"

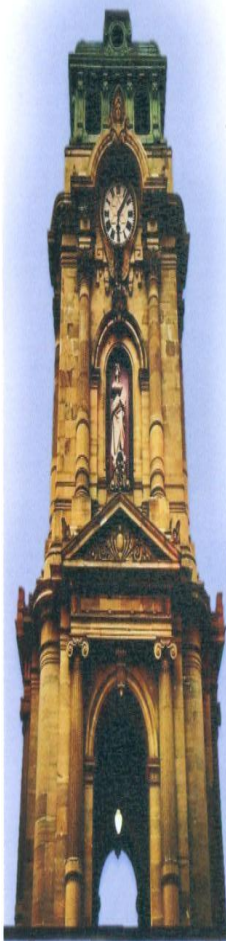
Pachuca de Soto, Hgo., del 18 al 22 de febrero de 2013

Dr. Ernesto Chigo Anota
 Presidente de Comité Nacional



Cuerpo Académico de
 Materiales UAEH-CA-8

Dr. Jesús García Serrano
 Presidente del Comité Local





FABRICACIÓN DE CONCRETO HIDRÁULICO EMPLEANDO PET RECICLADO POR IRRADIACIÓN GAMMA

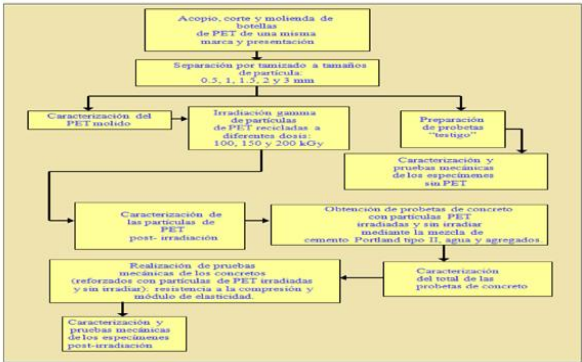
Liliana Ávila Córdoba^{1*}, Carlos Barrera Díaz², Gonzalo Martínez Barrera³, Fernando Ureña Núñez⁴, Jorge A. Loza Yáñez⁵

¹Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan S/N; Toluca, México.
²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Universidad Autónoma del Estado de México Campus El Rosedal, Autopista Ixtlahuaca-Atlaquilco, km 14.5, C.P. 50200, Estado de México.
³Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México Campus El Rosedal, Autopista Ixtlahuaca-Atlaquilco, Estado de México.
⁴Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Carretera México-Toluca S/N, C.P. 52750, La Marquesa Ocoyoacac, Estado de México.
⁵Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México, Cerro de Coatepec S/N; Toluca, México
 *E-mail: liac07@gmail.com

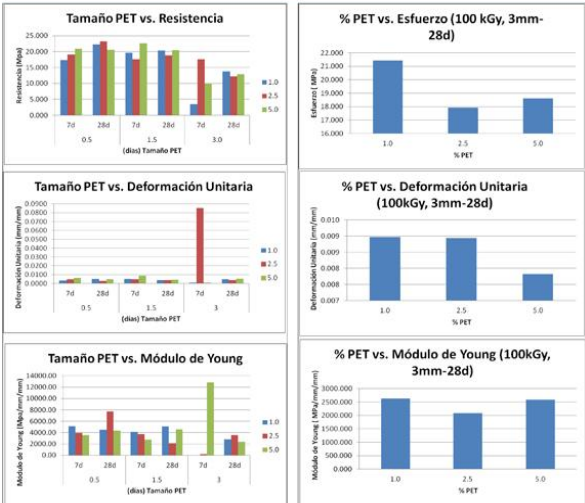
RESUMEN

El impacto ambiental negativo que desde hace una década está ocasionando la disposición inadecuada de envases de politereftalato de etileno, ha conducido al planteamiento de tecnologías alternativas, limpias e innovadoras encaminadas al reciclaje y reuso de dicho plástico. Una de éstas, es la modificación de los envases de PET a través de radiación ionizante posterior a un procedimiento para la reducción del tamaño de partícula; el material resultante, puede ser reutilizado mediante su incorporación al concreto en sustitución de los agregados finos comúnmente utilizados. Los compositos así elaborados, ofrecen un atractivo costo-beneficio derivado del ahorro de energía empleada en su fabricación y pueden presentar propiedades mejoradas, permitiendo la disposición a largo plazo del PET, lo que en países en vías de desarrollo como México, constituye un modo viable de reducir la contaminación originada por el plástico en cuestión. En el presente trabajo se evalúan los efectos de la radiación gamma sobre las propiedades fisicoquímicas del PET de desecho y su posterior reutilización como material reciclado sustituto de agregado fino en concreto a través de pruebas mecánicas, como resistencia a la compresión y módulo de elasticidad.

METODOLOGÍA



RESULTADOS



CONCLUSIONES

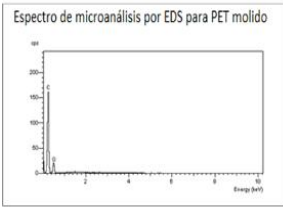
Resultados iniciales de resistencia a la compresión y esfuerzo obtenidos en promedio para los correspondientes tiempos de fraguado de las probetas testigo

Edad de los especímenes (días)	Resistencia (kg)	Esfuerzo (MPa)	Dimensiones promedio (diámetro, altura y masa)
7	3878	19.3	Ø=5.04 cm
14	4260	21.2	h=10.12 cm
28	5359.7	26.7	m=402 g

Resultados iniciales de resistencia a la compresión y esfuerzo obtenidos en promedio, para los correspondientes tiempos de fraguado de las probetas con PET al 1% (tamaño de partícula 3 mm)

Edad de los especímenes (días)	Resistencia (kg)	Esfuerzo (MPa)	Dimensiones promedio (diámetro, altura y masa)
7	4119.27	20.57	Ø= 5.0875 cm
14	5450	27.21	h= 10.25 cm
28	5239	26.16	m= 421.65 g

Donde:
 Esfuerzo Resistencia/área molde cilíndrico = "x" (kg) / 19.63 cm² 1 MPa = 10.2 kg/cm²



Análisis de composición y morfológico mediante microscopía electrónica de barrido con EDS (72.55% carbono y 27.45% oxígeno)

Analisis EDS para PET molido

Elemento	Wt%	At%	Composición
C	72.55	72.55	Carbono
O	27.45	27.45	Oxígeno

Analisis EDS para PET virgen

Elemento	Wt%	At%	Composición
C	72.55	72.55	Carbono
O	27.45	27.45	Oxígeno

REFERENCIAS

Burillo, G. Tenorio, L. Bucio E. Adem, E. and Lopez, G. P. 2007. Electron beam irradiation effects on poly(ethylene terephthalate). *Radiation Physics and Chemistry*, 76 (11-12): 1728-1731.

Martinez-Barrera G. and Brostow, W. 2009. Fiber-reinforced polymer concrete: Property improvement by gamma irradiation. En: *Gamma radiation effects on polymeric materials and its applications*. Research Signpost, Kerala India, pp. 27-44.

Pelisser, F. Klegues, M. O. Gleize, P. J. Ramos, R. H. 2012. Mechanical Properties of Recycled Pet Fibers in Concrete. *Materials Research*.

Wang-Choi, Y. Dae-Joong, M., Jee-Seung, Ch. and Sun-Kyu Ch. 2005. Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete. *Cement and Concrete Research*, 35: 776-781.

Ochi, T. Okubo, S. and Fukui, K. 2007. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. *Cement and Concrete Composites*, 29: 448-455.

ANEXO 4

CONSTANCIA DE ASISTENCIA A TALLER DISCIPLINARIO



El Centro Conjunto de Investigación en
Química Sustentable
CCIQS UAEM-UNAM



otorga la presente

CONSTANCIA

a


Liliana Ivette Ávila Córdoba

por su asistencia al

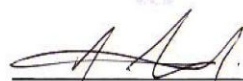
“Taller de Herramientas Analíticas y Computacionales Aplicadas a la Química”

que se llevó a cabo del 3 al 11 de Julio de 2014 con una duración de 40 horas.

Toluca, Estado de México a 11 de julio de 2014.


M. en A. P. Guadalupe O. Santamaría González
Directora

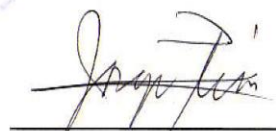
Facultad de Química UAEM



Dr. Víctor Varela Guerrero

Coordinador

CCIQS UAEM-UNAM



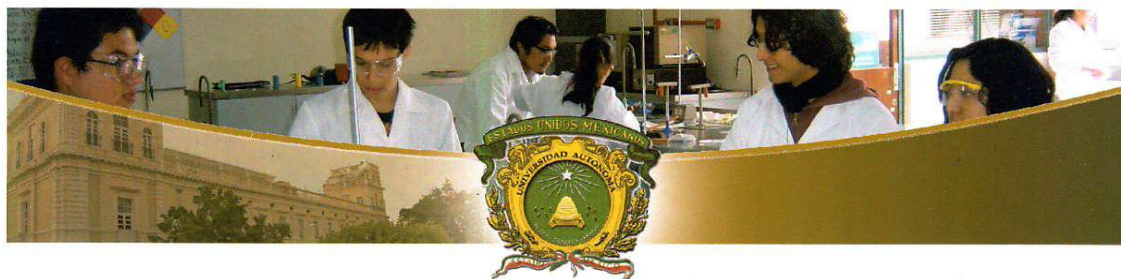
Dr. Jorge Peón Peralta

Director

Instituto de Química UNAM

ANEXO 5

RECONOCIMIENTO POR APROVECHAMIENTO



UAEM | Universidad Autónoma
del Estado de México

Otorga el presente

Reconocimiento

A: Ávila Cordoba Liliana Ivette

Alumno del Programa Educativo de
Doctorado en Ciencias Ambientales cuarto
semestre por haber obtenido un promedio
general de 10.0

**30 de agosto del año 2013,
Semana de la Química XLIII Aniversario**

Patria, Ciencia y Trabajo
"2013, 50 Aniversario luctuoso del poeta Heriberto Enriquez"



Antimonee Izale
M. en A.P. Guadalupe Santamaría González
Directora



ANEXO 6
ESPECTROS IR DEL RPET IRRADIADO A DOSIS DE 0, 100, 150 Y 200 kGy

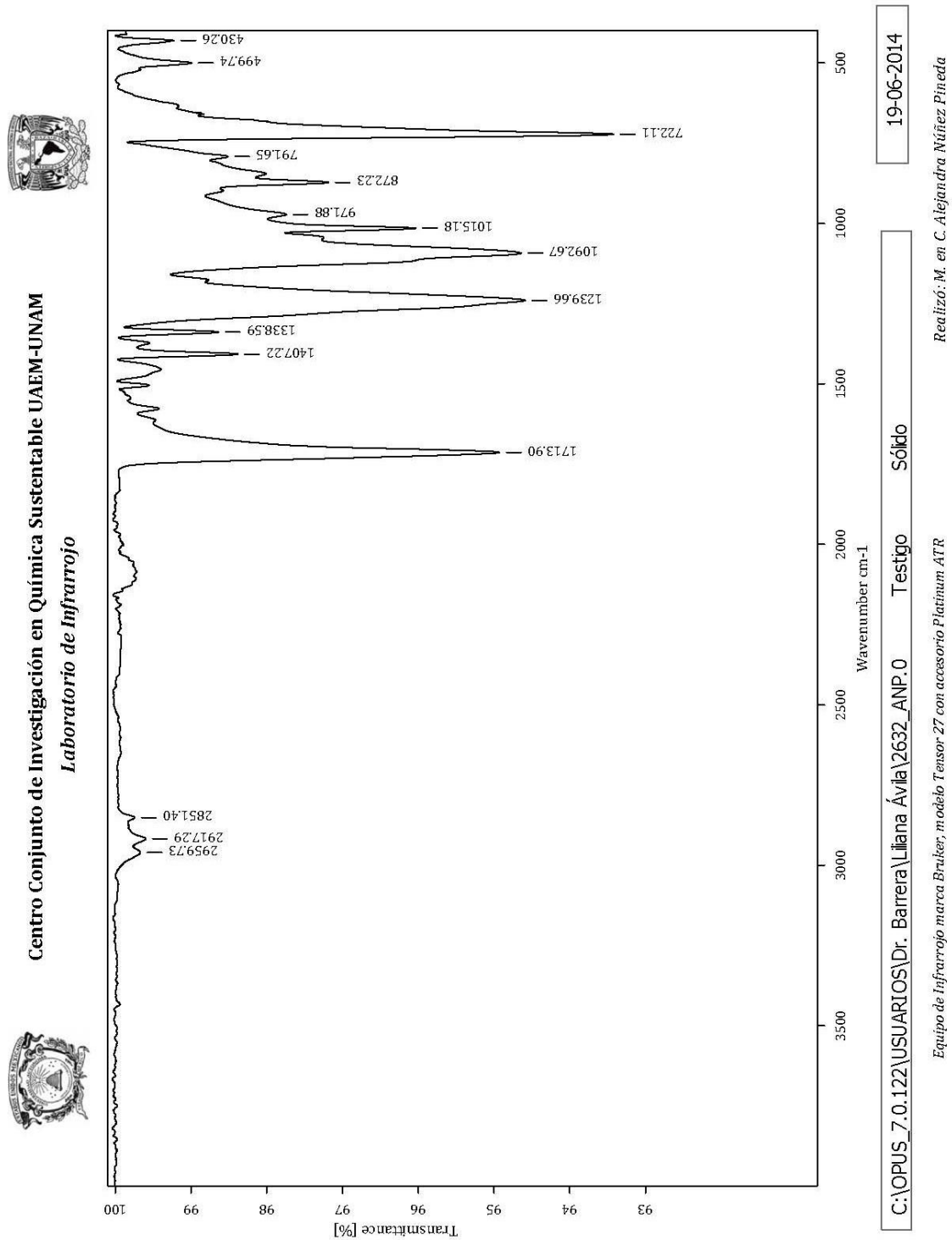
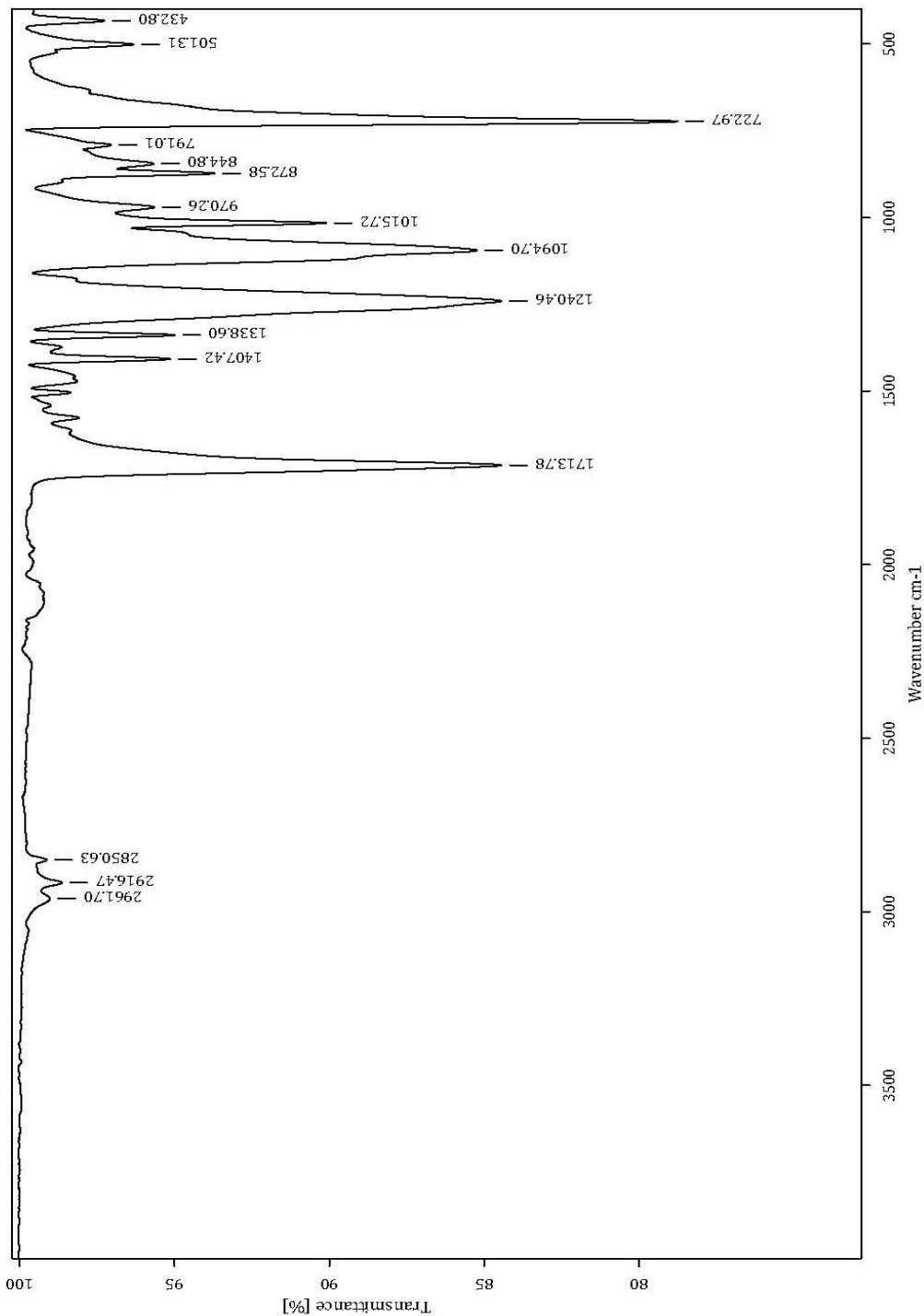


Figura 10. Espectro IR del PET testigo



Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM
Laboratorio de Infrarrojo



19-06-2014

C:\OPUS_7.0.122\USUARIOS\Dr. Barrera\Liliana Ávila\2626_ANP.0 Irr-1 Sólido

Realizó: M. en C. Alejandra Núñez Pineda

Equipo de Infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR

Figura 11. Espectro IR del PET irradiado (3.0 mm-150 kGy)

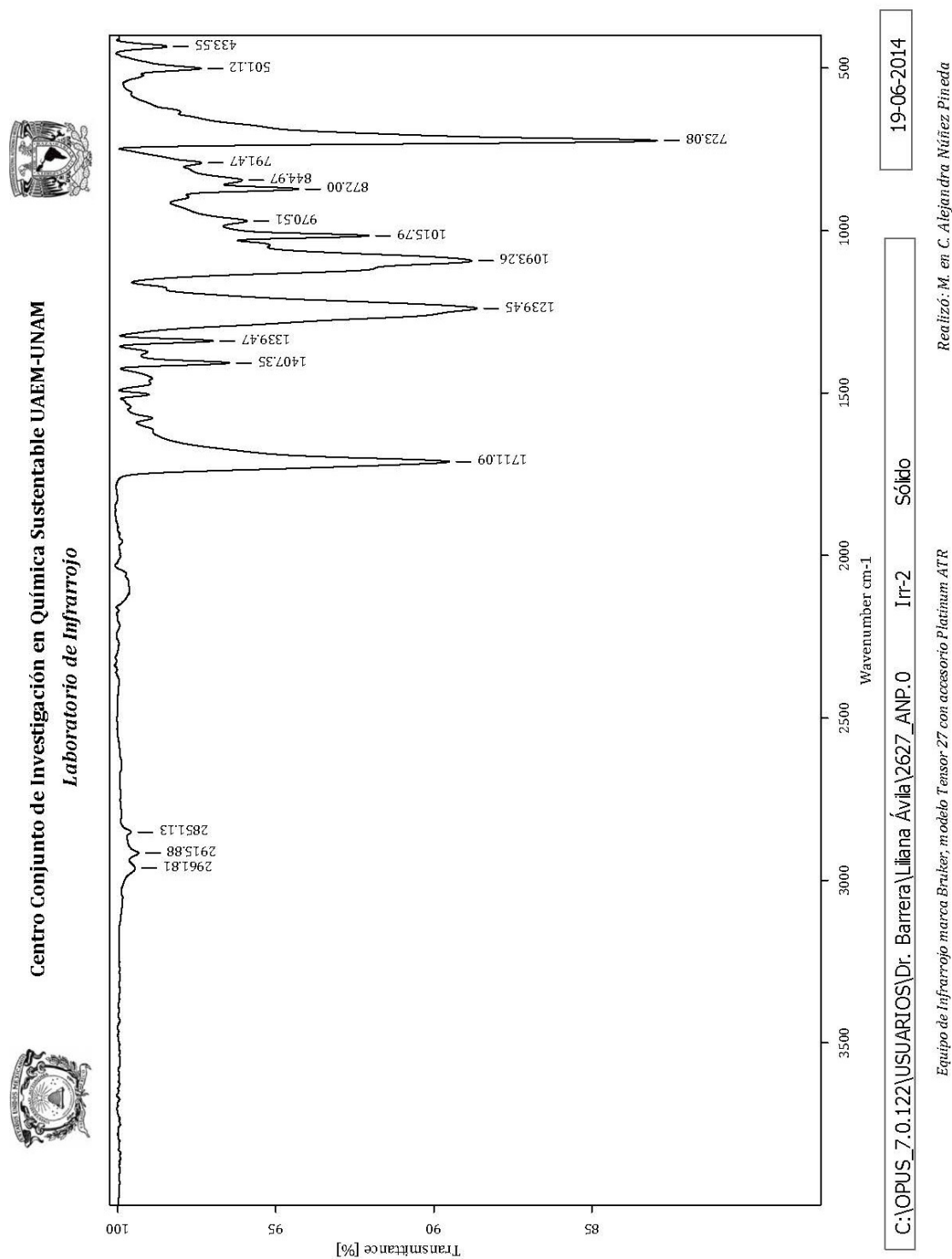


Figura 12. Espectro IR del PET irradiado (3.0 mm-200 kGy)

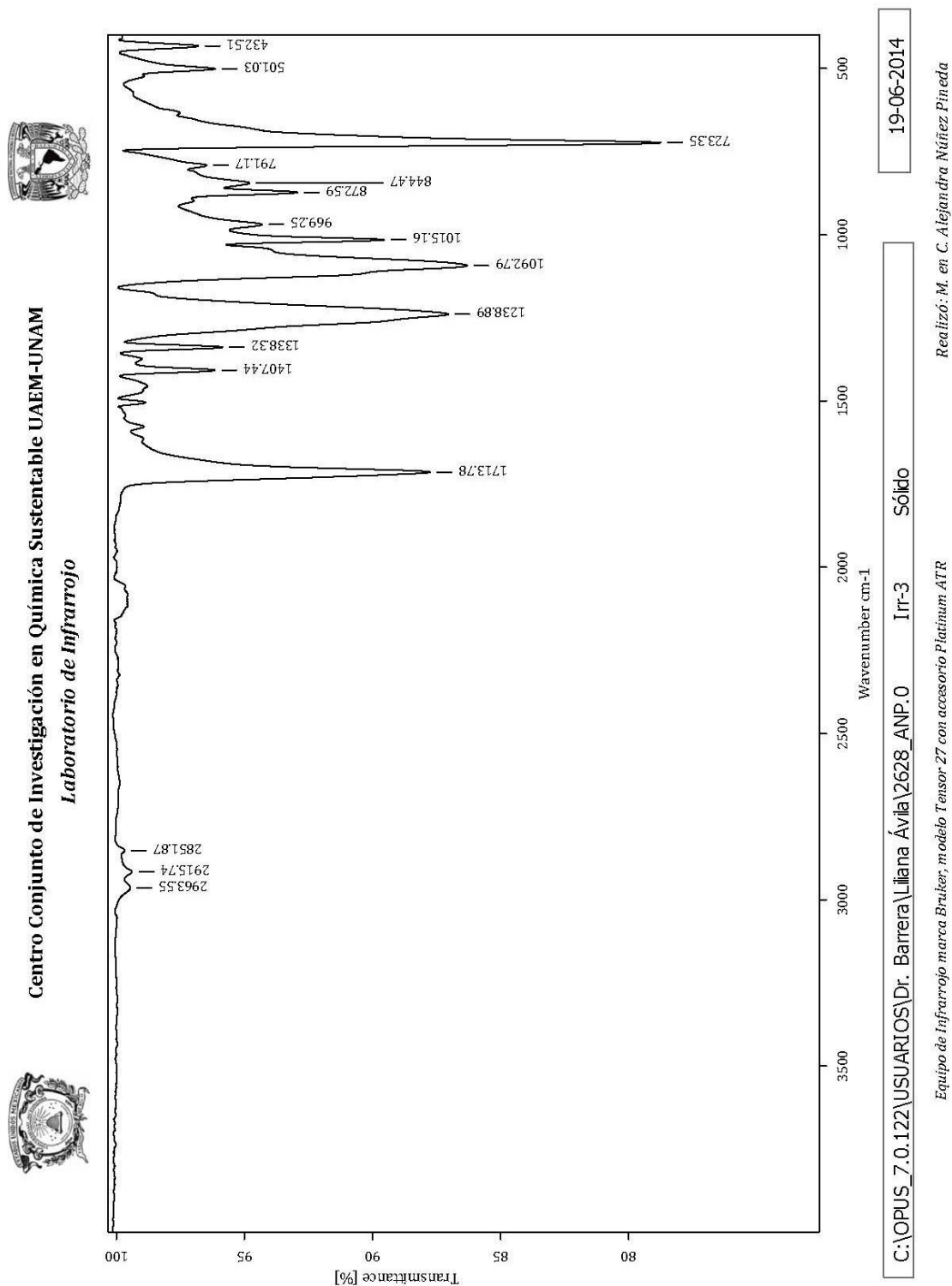


Figura 13. Espectro IR del PET irradiado (1.5 mm-150 kGy)

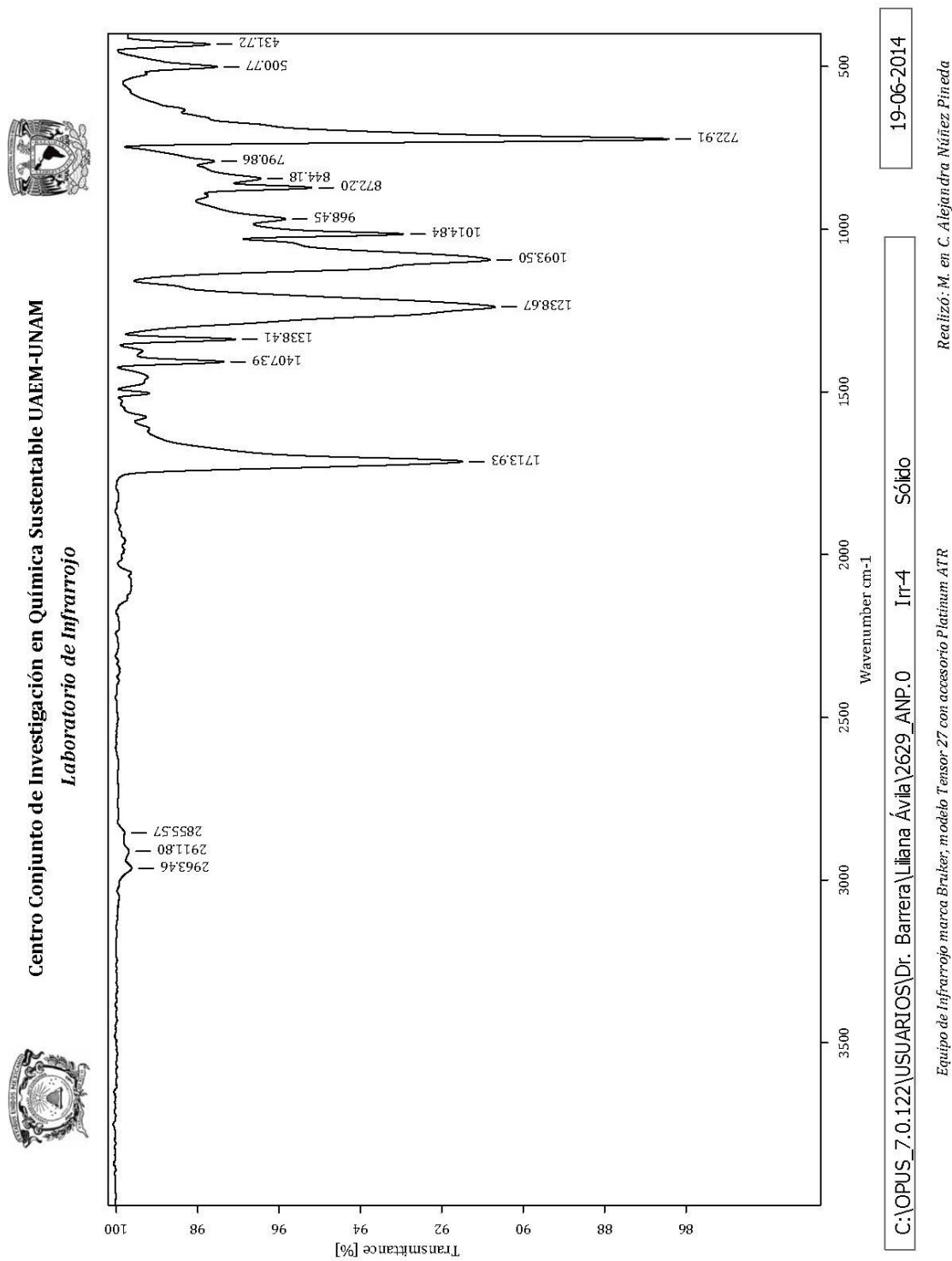


Figura 14. Espectro IR del PET irradiado (1.5 mm-200 kGy)

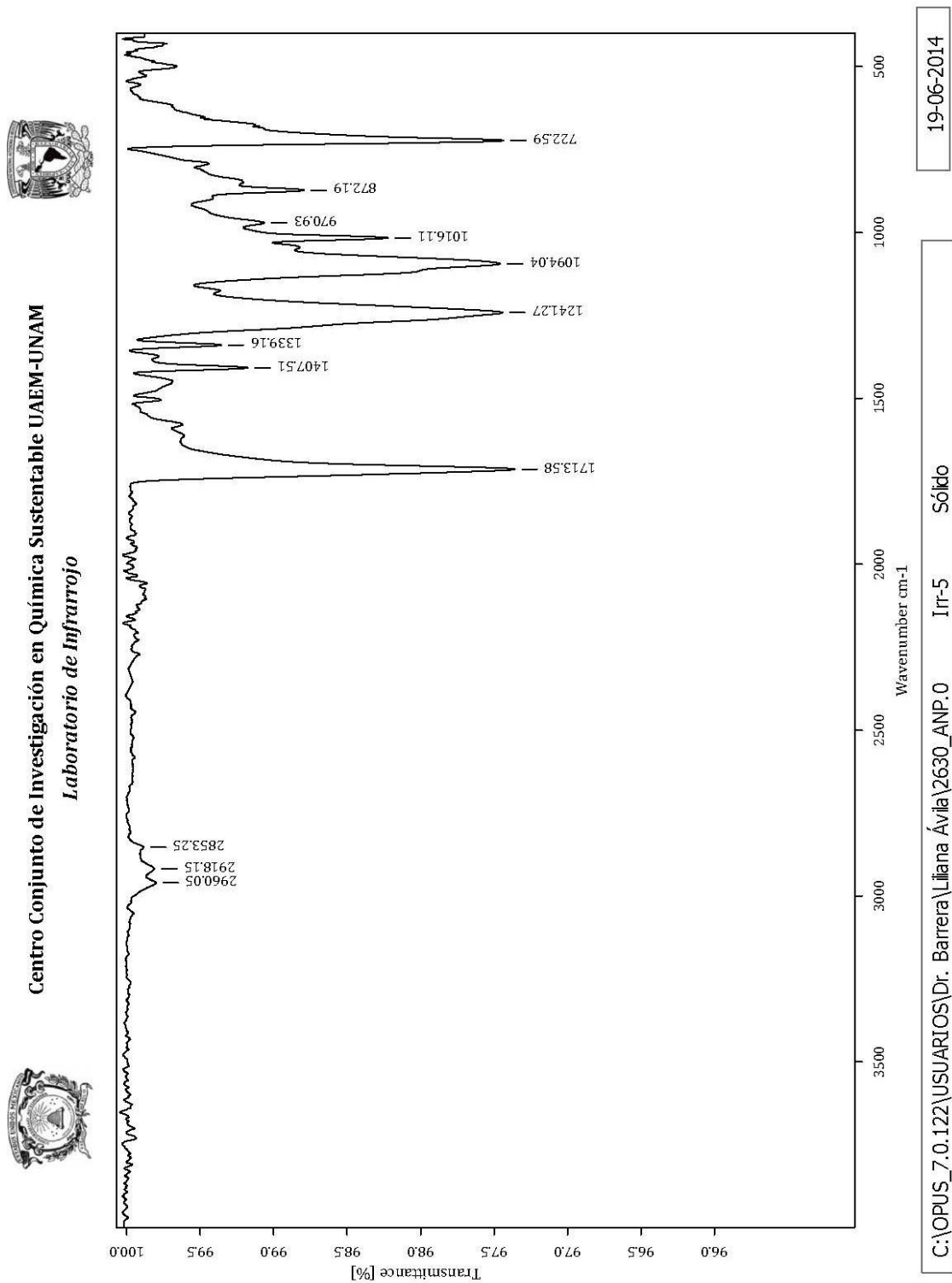
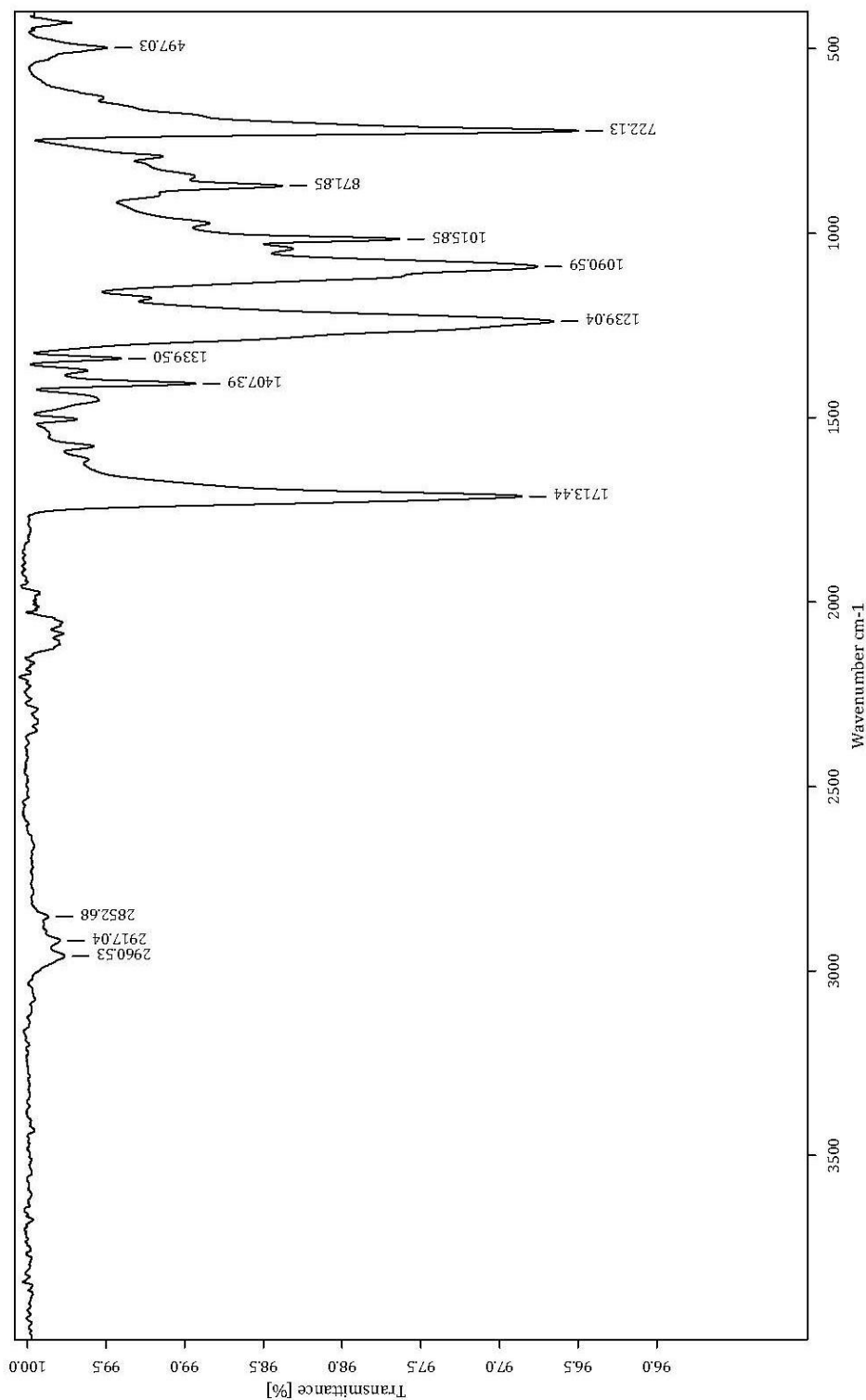


Figura 15. Espectro IR del PET irradiado (0.5 mm-150 kGy)



Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM
Laboratorio de Infrarrojo



C:\OPUS_7.0.122\USUARIOS\Dr. Barrera\Liliana Ávila\2631_ANP.0 Irr-6 Sólido 19-06-2014

Equipo de Infrarrojo marca Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR
Realizó: M. en C. Alejandra Núñez Fineda

Figura 16. Espectro IR del PET irradiado (0.5 mm-200 kGy)

REFERENCIAS

- ACI: American Concrete Institute Committee. 2009. ACI Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete (ACI 211.1-91).
- ACI: American Concrete Institute. 2009. Guide for the Use of Polymers in Concrete. 548.1R-09; Report on Polymer-Modified Concrete. 548.3R-09.
- Ahn N. 2003. Effects of diacrylate monomers on the bond strength of *polymer* concrete to wet substrates. Journal of Applied Polymer Science. 90: 991-1000.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 1998. Standard Specification for Mixing Rooms, Moist Cabinets, Moist Rooms, and Water Storage Tanks used in the Testing of Hydraulic Cements and Concrets. ASTM C511-98.USA. pp. 1-3.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2000. Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory. ASTM C/192/C 192M-00. USA. pp 1-8.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2000. Standard Test Method for Flexural Strength of Concrete (Using Simple Beam with Third Point Loading). ASTM C 78-00. USA. pp 1-3.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2014. Standard Test Method for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete in Compression. ASTM C469/C469M-14. USA. pp 1-4.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2014. Standard Practice for Mechanical Mixing of Hydraulic Cement Pastes and Mortars of Plastic Consistency. ASTM C305-14. USA. pp 1-3.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). 2014. Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens. ASTM C 39/C 39M-01. USA. pp 1-5.
- Ávila-Córdoba, L. Martínez-Barrera, G. Barrera-Díaz, C. Ureña-Núñez, F. and Loza-Yáñez, A. 2013. Effects on Mechanical Properties of Recycled PET in Cement-Based Composites. International Journal of Polymer Science. 2013: 1-6.
- Awaja, F. and Pavel, D. 2005. Recycling of PET. European Polymer Journal. 47 (7): 1453-1477.
- Benzaria, J. 1993. Institute Francais du Petrole, assignee: US Patent: 5,254,666.
- Benzaria, J. Dawans, F. Durif-Varambon, B and Gaillar, J. B. 1996. Institute Francais du Petrole, assignee US Patent: 5,545,746.

- Bertelli, C. 2009. PET: Current recycling trends. http://www.asiafoodjournal.com/article-3681-petcurrentrecycling_trends-Asia.html. (consulta: marzo 2011).
- Beverage Marketing Corporation (abril-mayo) 2014. The Global Report of Bottled Water Market www.beveragemarketing.com. (consulta septiembre 2014).
- Buchalla, R. and Begley, T. H. 2006. Characterization of gamma-irradiated polyethylene terephthalate by liquid-chromatography-mass-spectrometry (LC-MS) with atmospheric-pressure chemical ionization (APCI). *Radiation Physics and Chemistry*. 75 (1): 129-137.
- Burillo, G. Clough, R. L. Czvikovszky, T. Olgun Guven, Alain Le Moel, Weiwei Liu, Ajit Singh, Jingtian Yang and Traian Zaharescu. 2002. Polymer recycling: potential application of radiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*. 6(1): 41-51.
- Burillo, G. Tenorio, L. Bucio, E. Adem, E. and Lopez, G. P. 2007. Electron beam irradiation effects on poly(ethylene terephthalate). *Radiation Physics and Chemistry*. 76 (11-12): 1728-1731.
- Buttafava, A. Consolati, G. Di Landro, L. and Mariani, M. 2002. γ -Irradiation effects on polyethylene terephthalate studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer*. 43(26): 7477-7481.
- Buttafava, A. Consolati, G. Mariani, M. Quasso, F. Ravasio, U. 2005. Effects induced by gamma irradiation of different polyesters studied by viscometry, thermal analysis and positron annihilation spectroscopy. *Polymer Degradation and Stability*. 89: 133-139.
- Byung-Wan, J. Ghi-Ho, T. Chang-Hyun, K. 2007. Uniaxial creep behavior and prediction of recycled-PET polymer concrete. *Construction and Building Materials*. 21: 1552-1559.
- Cobos, P. M. Mata, E. M. Pérez, S. M. Hernández, S. D. and Ferrera, C. R. 2011. Ground polyethylene terephthalate bottles and its function as fiber substitute in diets for lambs. *Agrociencia*. 45: 33-41.
- Dos Santos, A. C. 2009. Estudo da reciclagem do poli(tereftalato de etileno) - PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante. Dissertação de Mestrado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, Brasil.
- Drobny, J. G. 2013. *Ionizing Radiation and Polymers Principles, Technology and Applications*. Plastics Design Library. William Andrew. Applied Science Publishers. Elsevier. pp. 1-25.

- Falcinelli O. 2002. Mecánica de Materiales Avanzados. Maestría Aeroespacial. Recinto Universitario de Mayagüez. Universidad de Puerto Rico.
- Foti, D. 2011. Preliminary analysis of concrete reinforced with waste bottles PET fibers. *Construction and Building Materials*. 25 (2011): 1906–1915.
- Fregoso, I. Abarca, C. R. y Bravo, M. M. 2008. Canadian Patent: 2,595,393 www.iber360.com/noticia.php Consulta: septiembre 2014.
- Galindo, Gil. E. 2007. Efecto de la radiación gamma en concreto elaborado con arena sílice, resina poliéster y fibras de polipropileno. Tesis de Licenciatura IQ. UAEM. Toluca, México.
- Girija, B. G. Sailaja, R.R.N. and Giridhar M. 2005. Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. *Polymer Degradation and Stability*. 90: 147-153.
- Gobierno del Distrito Federal. 2001. Secretaría del medio ambiente. El PET y su situación actual en el D.F. Dirección de Proyectos de Agua, Suelo y Residuos. México. <http://www.sma.df.gob.mx/rsolidos/04/01clave.pdf>. (consulta: marzo 2011).
- González, C. y Robles, F. 2009. Las estructuras de concreto. En: Aspectos Fundamentales del Concreto Reforzado. Limusa. México. pp. 13-30.
- *Ibid.*, Características generales del concreto y del acero. pp. 31-52.
- Goodship, V. 2007. Reprocessing of Thermoplastics Recyclates. En: Introduction to Plastics Recycling. Smithers Rapra. United Kingdom. pp. 45-61.
- *Ibid.*, Other Methods of Recycling and Waste Disposal Options. pp. 109-121.
- Greenpeace International. <http://www.greenpeace.org/international>. (consulta: agosto 2014).
- Gruschke, H. Hammerschick, W. and Medem, H. 1968. Hoechst AG, assignee; US Patent: 3,403,115.
- Guoxi, X. Maixi, L. Chen, S. 2005. Study on depolymerization of waste polyethylene terephthalate into monomer of bis(2-hydroxyethyl terephthalate). *Polymer Degradation and Stability*. 87: 117-120.
- Gurudatt, K., A. K. Rakshit, and M. K. Bardhan. 2005. Dope-dyed polyester fibers from recycled PET wastes for use in molded automotive carpets. *J. Ind. Textiles*. 34:167-179.

- Herrera, R. J.R. y Estrada, M. A. 2012. Depolimerización de botellas de Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) Post – Consumo mediante glicólisis. I. Efecto del Catalizador y del tipo de glicol. Revista Iberoamericana de Polímeros. 13(3): 117-129.
- Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto, A.C. (IMCYC). 2002. Terminología del Cemento y del Concreto ACI 116R-00. México. pp. 18-21.
- Instituto Mexicano del Plástico Industrial (IMPI). 2000. Cap. 1. El mundo de los plásticos: Generalidades; Cap. 7. Poliéster Termoplástico; Cap. 9. Poliéster Termoplástico Envase. Cap. 29. Reciclado. En: Enciclopedia del Plástico. IMPI. México. pp. 41-54, 2-24, 107-120, 119-175.
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía: INEGI. 2013. Anuario Estadístico y Geográfico de los Estados Unidos Mexicanos. México. <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/sisept/default.aspx>. (consulta: agosto 2014).
- Israngkura, B. y Ungkoon, Y. 2010. Bond Performance of Fiber Reinforced Polymer (FRP) Bars in Autoclaved Aerated Concrete (AAC). Journal of Civil Engineering and Architecture. 4: 41-44.
- Jeon, D. H. Lee, H. K. and Park, H. J. 2004. The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film. Radiation Physics and Chemistry. 71: 1059–1064.
- Kosmatka, S. H. Kerkhoff, B. Panarese, W. C. y Tanesi, J. 2004. Aditivos para Concreto. En: Diseño y Control de Mezclas de Concreto. Portland Cement Association. México. pp. 135-149.
- *Ibid.*, Fibras. pp. 153-159.
- Kumar, V. Ali, Y. Sonkawade, R. and Dhaliwal, A. 2012. Effect of gamma irradiation on the properties of plastic bottle sheet. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 287: 10-14.
- Lewis, H. 2002. Applications for Recycled Plastics: Polyesters-PET. En: Handbook of Plastics Recycling. Rapra Technology Limited. United Kingdom. pp. 267-310
- Mariani, M. Ravasio, U. Varoli, V. Consolati, G. Faucitano, A. and Buttafava, A. 2007a. Gamma irradiation of polyester films. Radiation Physics and Chemistry. 76 (8-9): 1385-1389.

- Mariani, M. Ravasio, U. Consolati, G. Buttafava, A. Giola, M. and Faucitano, A. 2007b. Gamma irradiation of PolyEthyleneTerephthalate and PolyEthyleneNaphthalate. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 265 (1): 245-250.
- Martínez-Barrera, G. Viguera-Santiago, E. Hernández-López, S. Menchaca-Campos, C. W. Brostow. 2005. Mechanical improvement of concrete by irradiated polypropylene fibers. Polym. Eng. Sci. 21: 1426-1431.
- Martínez-Barrera, G. Menchaca-Campos, C. Hernández-López, S. Viguera-Santiago, E., W. Brostow. 2006. Concrete reinforced with irradiated nylon fibers. J. Materials Research. 21: 484-491.
- Martínez-Barrera, G. Giraldo, L. F. López, B. L. Brostow, W. 2008. Effect of gamma radiation on fiber-reinforced polymer concrete. Polym. Compos. 29: 1245-1251.
- Martínez, B. G. 2009. Uso de fibras poliméricas en el mejoramiento de las propiedades mecánicas del concreto. En: Tópicos en Materiales. UAEM. México. pp.125-169.
- Martínez-Barrera G. and Brostow, W. 2009. Fiber-reinforced polymer concrete: Property improvement by gamma irradiation. En: Gamma radiation effects on polymeric materials and its applications. Research Signpost. Kerala India. pp. 27-44.
- Martínez, B. G. Menchaca, C. C. Barrera, D. C. and Ávila, C. L. 2013. Recent Developments in Polymer Recycling. En: Gamma Rays: Technology, Applications, and Health Implications. Nova Science Publishers, Inc. New York. pp. 237-255.
- Maryam, M. Nasrin, S. Samad, N. Ebrahimi, A. G. and Farnaz, A. T. 2009. Effect of gamma irradiation on physico-mechanical properties of spice packaging films. Radiation Physics and Chemistry. 78 (9): 806-809.
- Muciño Castañeda René. 2007. Concretos que contienen polímeros. En: Apuntes sobre Tecnología del Concreto. Facultad de Ingeniería U.A.E.M. Toluca, México. pp. 136-139.
- Ochi, T. Okubo, S. and Fukui, K. 2007. Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. Cement and Concrete Composites. 29: 448-455.
- Operadora de Fondos Lloyd, S.A., © 2005. Allen W. Lloyd, S.A. de C.V. <http://www.mexconnect.com/MEX/lloyds/llydeco0905.html> (consulta: marzo, 2011).

- Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S. C. (ONNCCE). 2010. Industria de la Construcción-Agregados para Concreto-Análisis Granulométrico-Método de Prueba. Ficha Técnica NMX-C-077-1977 ONNCCE.
- Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S. C. (ONNCCE). 2004. "Industria de la construcción-Agregados para Concreto Hidráulico-Especificaciones y Métodos de Prueba.Ficha Técnica NMX-C-111-ONNCCE-2004.
- Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación, S. C. (ONNCCE). 2010. Industria de la Construcción-Cementos Hidráulicos-Especificaciones y Métodos de Prueba. Ficha Técnica NMX-C-414-ONNCCE-2010.
- Osorio, S. J. Varón Aristizabal F. Herrera Mejía J. A. 2007. Comportamiento mecánico del concreto reforzado con fibras de bagazo de caña de azúcar. *Dyna*. 74: 153, pp. 69-79.
- Osswald, T. y Giménez, E. 2008. Introducción a los polímeros. En: *Procesado de Polímeros*. Guaduales. Colombia. pp. 1-19.
- Osswald, T. Menges, G. Flórez, J. y Flórez, L. 2010. Introducción a los polímeros. En: *Ciencia de Polímeros para Ingenieros*. Guaduales. Colombia. pp. 1-12.
- Pilati, F. and Toselli, M. 2002. Chemical Recycling. En: *Handbook of Plastics Recycling*. Rapra Technology Limited. United Kingdom. pp. 297-310.
- Porter, Richard C. 2002. *The economics of waste. Resources for the Future*. ISBN 1-891853-42-2, 9781891853425.
- Radwan, R. M. 2007. High gamma dose response of the electrical properties of polyethylene terephthalate thin films. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 262(2): 249-254.
- Ramachandran. 1999. *Concrete admixtures handbook: Properties, Science, and Technology*. Noyes Publications.USA. pp. 27-29.
- Raymond B. Seymour. Charles E. 1995. *Introducción a la química de los polímeros*. México. pp. 389-407,540-542.
- Razeq, T. M. A. Said, H. M., Khafaga, M. R. and M. El-Naggar, A. W. 2010. Effect of gamma irradiation on the thermal and dyeing properties of blends based on waste poly(ethylene terephthalate) blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 117 (6): 3482-3490.

- Rebeiz, K, S. 1995. Time-Temperature Properties of Polymer Concrete Using Recycled PET. *Cement and Concrete Composites*. 17: 119-124.
- Reis J.M.L., Ferreira A.J.M. 2004. Assessment of fracture properties of epoxy polymer concrete reinforced with short carbon and glass fibers. *Construction and Building Materials*. 18: 523-528
- Reis J. L. 2007. Fracture toughness of fiber reinforced polymer concrete. *Mechanics of Solids in Brazil*. Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering. pp. 459-467.
- Rodríguez, O. E. 2005. Concreto ecológico. *Expansión*. <http://www.expansion.com.mx/nivel> pp 3-4. (consulta: marzo 2011).
- Saikia, N. and De Brito, J. 2013. Waste Polyethylene Terephthalate as an Aggregate in Concrete. *Materials Research*. 16(2): 341-350.
- Saradhi Babu, K. and Ganesh, B. T. 2005. Properties of lightweight expanded polystyrene aggregate concretes containing fly ash. *Cement and Concrete Research* 35: 1218– 1223.
- Schaffer J.P. *et al.* (2000). *Materiales compuestos*. En: *Ciencia y Diseño de Ingeniería de los Materiales*. Ed. Compañía Editorial Continental. México. pp 552-581.
- Seymour, R. B. y Carraher, Ch. E. 2013. *Tecnología de polímeros*. En: *Introducción a la Química de los Polímeros*. Reverté. España. pp. 547-580.
- Shiv-Govind, P. Abhijit, D. and Udayan D. 2011. Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films. *International Journal of Spectroscopy*. 2011: 1-7.
- Siddhartha. Suveda, A. Kapil, D. Suresh-Kumar, R. Krishna, and J. B. Wahab, M. A. 2012. Effect of gamma radiation on the structural and optical properties of Polyethyleneterephthalate (PET) polymer. *Radiation Physics and Chemistry*. 81(4): 458–462.
- Silva, A.M. Betioli, P.J. Gleize, H.R. Roman, L.A. Gómez, J.L. and Ribeiro. 2005. Degradation of recycled PET fibers in Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*. 35: 1741– 1746.
- Skoog, D. A. Holler, J. Crouch, S. 2008. *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning. 6ª ed. México.
- Skoog y Leary. 2000. *Análisis Instrumental*. MacGraw Hill. 4ª ed. México.

- Smith, W. F. y Hashemi, J. 2006. Materiales poliméricos. En: Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales. Mc Graw Hill. India. pp. 468-556.
- Stankovic, S. J. Ilic, R. D. Jankovic. Bojovic, K. D. and B. Loncar B. 2010. Gamma Radiation Absorption Characteristics of Concrete with Components of Different Type Materials. *Acta Physica Polonica A*. 117 (5): 812-816.
- Tawfik, M. E. Eskander, S. B. 2006. Polymer Concrete from Marble Wastes and Recycled Poly(ethyleneterephthalate). *Journal of Elastomers and Plastics*. 38: 65-79.
- TEXNE. 2008. Infoplas: Información con Valor Agregado para el Industrial del Plástico de México. La Industria del Plástico en el Primer Trimestre de 2008. En: Indicadores *info plas* con datos del INEGI y Pemex Petroquímica. <http://www.freewebs.com/infoplas/> (consulta: agosto 2014).
- Tomas San José J. Vegas I. and Ferreira A. 2005. Reinforced polymer concrete: Physical properties of the matrix and static/dynamic bond behaviour. *Cement and Concrete Composites*. 27: 934-944.
- Tóth, K. Czvikovszky, T. and Abd-Elhamid, M. 2004. Radiation-assisted PET recycling using glass fiber reinforcement and reactive additives. *Radiation Physics and Chemistry*. 69 (2): 143-147.
- Treviño, J. 2010. Asociación para Promover el Reciclado del PET, A.C. APREPET. México. www.aprepet.org.mx. (consulta: agosto 2014).
- Universidad de Valladolid (UVA). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales <http://www.eis.uva.es> (consulta: agosto 2014).
- Voda'k, F. Trtík, K.V. Sopko, O. Kapickova, P. 2005. Effect of γ -irradiation on strength of concrete for nuclear-safety structures. *Cement and Concrete Research*. 35: 1447– 1451.
- Wang-Choi, Y. Dae-Joong, M., Jee-Seung, Ch. and Sun-Kyu Ch. 2005. Effects of waste PET bottles aggregate on the properties of concrete. *Cement and Concrete Research*. 35: 776–781.
- West, S. M. 1997. SWIGY Pty Ltd; US Patent 5,602,187.
- Wolfhard, E. F. Huberth, H. Scirber, H. Schlör. 2002. Termoplásticos. En: Ciencia de los Plásticos. Uruguay. pp. 128-133.
- Yazoghli, O. M. Dheilily, M. Queneudec. 2007. Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites. *Waste Management*. 27: 310-

- Zohdy, M. H. 2005. Cationization and gamma irradiation effects on the dyeability of polyester fabric towards disperse dyes. Radiation Physics and Chemistry. 73: 101-110.

Páginas web:

- <http://www.anipac.com/informa.php> (consulta: agosto 2014).
- <http://www.expoknews.com/2012/10/09/reciclaje-de-pet> (consulta: agosto 2014).
- <http://www.jq.com.ar/Imagenes/Productos/PET/dtecnicos> (consulta: agosto 2014).
- <http://ocw.usal.es/eduCommons/enseanzas-tecnicas/materiales-ii/contenidos/> (consulta agosto 2014).
- <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/05/proceso-de-reciclaje-del-pet> (consulta: septiembre 2014).
- <http://wikipedia.org/wiki/> (consultas: agosto 2014).