

CONAMA 2022

CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Nuevas oportunidades
para que las redes de
pesca de polietileno no
sean basuras marinas



Autor Principal: Beatriz Paredes Martínez (Universidad Rey Juan Carlos)

Otros autores: Rafael Juan Rodríguez (Universidad Rey Juan Carlos); Nuria Robledo Álvaro (Universidad Rey Juan Carlos); Carlos Domínguez Vizcaya (Universidad Rey Juan Carlos); Rafael A. García Muñoz (Universidad Rey Juan Carlos); Sara Galera Mateos (Centro Tecnológico Repsol).

ÍNDICE

1. Título
2. Palabras Clave
3. Resumen
4. Introducción
5. Metodología
6. Resultados y Discusión
7. Conclusiones
8. Bibliografía

TÍTULO

Nuevas oportunidades para que las redes de pesca de polietileno no sean basuras marinas.

PALABRAS CLAVE

Redes de pesca recicladas; polietileno de alta densidad (PEAD); polietileno reciclado; economía circular.

RESUMEN

La generación de residuos plásticos se ha convertido en un problema importante que afecta de manera crítica a los océanos y ecosistemas marinos. Los aparejos utilizados por la industria pesquera, principalmente las redes de pesca suelen tener una vida útil relativamente corta, tras la cual se desechan y abandonan, lo que los convierte en uno de los mayores generadores de desechos plásticos presentes en mares y océanos. Estas redes suelen estar fabricadas con poliamida (PA) o poliolefinas, tanto polietileno (PE) como polipropileno (PP). Las resinas recicladas de las redes de pesca (recycled fishing nets, rFN), especialmente las de polietileno (PE), tienen propiedades degradadas debido a la presencia de contaminantes, así como por el deterioro después de su vida útil, factores que limitan el uso de estos materiales reciclados. Por tanto, el presente estudio ha evaluado el uso potencial de redes de pesca de PE recicladas en el desarrollo de nuevos productos. Las redes de pesca recuperadas en puertos han sido completamente caracterizadas para evaluar sus propiedades después del proceso de separación y reciclado. Dichas redes recicladas se han mezclado mecánicamente, en diferentes contenidos, con resinas vírgenes de PE para estudiar su viabilidad en diferentes aplicaciones, tanto para la aplicación de origen (redes) como para otras aplicaciones (envases que no van a estar en contacto con alimentos). Sobre estas mezclas se han evaluado detalladamente las propiedades mecánicas críticas en dichas aplicaciones como son el alargamiento en la rotura, la resistencia al impacto o la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental, de tal manera que los resultados muestran importantes limitaciones para la fabricación de fibras a partir de redes de pesca de PE recicladas, principalmente debido a la presencia de partículas inorgánicas procedentes del medio marino, lo que evidentemente restringe el uso para su aplicación original. Sin embargo, se ha podido comprobar que, mediante una correcta selección de resinas vírgenes de PE para ser utilizadas en el proceso de mezcla, las redes de pesca recicladas podrían tener oportunidades en otras potenciales aplicaciones, abriendo nuevas vías en línea con los objetivos perseguidos por la Economía Circular de los Plásticos.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos se han convertido en materiales omnipresentes en nuestras vidas, los cuales presentan una amplia gama de aplicaciones gracias a sus excelentes propiedades fisicoquímicas y bajos costes de producción. Según informes recientes, la demanda de plásticos en Europa fue de alrededor de 50,7 millones de toneladas en 2019 (PlasticsEurope, 2020). Estas resinas se utilizan para fabricar gran variedad de productos, principalmente en los sectores del embalaje (39,6 %) y la construcción (20,4 %). Sin embargo, con el crecimiento exponencial de la producción de resinas, la contaminación causada por estos residuos se ha convertido en un problema crucial para los países y ecosistemas de todo el mundo y, especialmente, para los entornos marinos (Barnes *et al.*, 2009. Lebreton *et al.*, 2018. Peng *et al.*, 2019). Se estima que

alrededor de 11 millones de toneladas métricas de desechos plásticos terminan en los océanos cada año, y se espera que, sin medidas o acciones adicionales, este flujo de basura plástica casi se triplique en 2040 (alrededor de 29 millones de toneladas métricas por año) (Lau *et al.*, 2020). Más del 80 % de estos residuos se originaron en actividades terrestres, mientras que el resto proviene de la actividad marina (Sherrington, 2016). Los gobiernos y las industrias han adoptado medidas para reducir los desechos plásticos procedentes de la tierra (Jambeck *et al.*, 2018. Wichai-utcha *et al.*, 2019); sin embargo, los relacionados con las actividades marinas siguen siendo un reto debido a las dificultades existentes para su recogida y a la mala gestión de los aparejos pesqueros desechados.

En Europa, los productos relacionados con las actividades pesqueras figuran entre los 10 desechos más comunes encontrados en costas y playas (27 % de la basura total) (Georg *et al.*, 2019). Además, estos productos suelen tener una vida útil corta que, junto con su pérdida en océanos y mares, hace que haya alrededor de 640.000 toneladas de herramientas de pesca desechadas a nivel mundial cada año (Macfadyen *et al.*, 2009); además, se asume que existe subestimación sobre las métricas reales, lo que dificulta la evaluación del impacto real de estas fuentes de contaminación (Richardson *et al.*, 2021). Estos residuos afectan no solo a la flora y fauna marina debido al consumo de plástico y a la "pesca fantasma" (Wright *et al.*, 2013. De Sa *et al.*, 2018), sino que también causan daños económicos y sociales de gran magnitud (Beaumont *et al.*, 2019). Para luchar contra este exceso de basura plástica y reducir los efectos negativos que causa su acumulación en los entornos marinos se están empleando numerosos recursos para desarrollar nuevas formas de reducir, reutilizar y reciclar estos productos (Xanthos *et al.*, 2017), todo ello encaminado a lograr una economía circular, tal y como marcan las directrices adoptadas por el Consejo de la Unión Europea (Pinto da Costa, 2020).

Sin embargo, el reciclado de los aparejos de pesca no es una tarea fácil, ya que la mayoría de estas herramientas se fabrican con diferentes plásticos, principalmente poliamida (PA), polietileno (PE) y polipropileno (PP) (Li *et al.*, 2016). En el caso particular de las redes de pesca, se necesitan polímeros de alta calidad para fabricar estos artículos de acuerdo con los estrictos requisitos que deben cumplir. Entre estas resinas, la PA es ampliamente utilizada, principalmente debido a su tenacidad y elasticidad. Las redes de pesca de PA desechadas se reciclan actualmente tanto por vía mecánica (Mondragon *et al.*, 2019) como también químicamente, empleando para ello mecanismos de despolimerización (Mihut *et al.*, 2001), lo cual permite obtener fibras para su utilización en la fabricación de ropa o en el desarrollo de otros productos (Charter *et al.*, 2018). Por otro lado, las redes de pesca fabricadas con poliolefinas (PE y PP) suelen tener menor valor tras su utilización, ya que ambas se emplean generalmente para producir redes de arrastre que sufren daños abrasivos (Coe *et al.*, 1987) y, además, al estar expuestas a materia orgánica e inorgánica, requieren un proceso de limpieza exhaustivo que aumenta los costes económicos del proceso. Por esta razón, las resinas recicladas de estos materiales suelen tener un menor rendimiento y dificulta su utilización frente a las resinas vírgenes (Feary *et al.*, 2020). La mayoría de las investigaciones y proyectos previos se han centrado en el uso de estos reciclados como fibras de refuerzo para aplicaciones de construcción (Bertelsen *et al.*, 2017. Sato *et al.*, 2020. Truong *et al.*, 2021), ya que su uso como material principal para la fabricación de nuevos productos con la misma aplicación resultaba inviable debido a las propiedades mecánicas limitadas de estos materiales (Monteiro *et al.*, 2016).

Actualmente, varias empresas ya están produciendo PA, PE y PP reciclados obtenidos a partir de redes de pesca mediante procesos de reciclado mecánico (Zylberberg, s.f. NetPlus, s.f.), siendo

esenciales las etapas de clasificación y separación para alcanzar unas propiedades adecuadas y utilizar estos plásticos reciclados en la industria. Para mejorar sus propiedades y extender su uso como material reciclado, la mezcla con resinas vírgenes en diferentes porcentajes podría garantizar los requisitos para las aplicaciones deseadas, siendo ésta una estrategia factible para reutilizar resinas plásticas y ayudar al desarrollo de una economía circular del plástico (Vilaplana *et al.*, s.f. Juan *et al.*, 2020. Istrate *et al.*, 2021).

El objetivo de este trabajo es estudiar la incorporación de polietileno reciclado obtenido de redes de pesca a diferentes grados de PE virgen. Aunque la idea inicial es obtener un material de mezcla que pueda ser utilizado nuevamente en la fabricación de redes de pesca, teniendo en cuenta que esto no se logró con material reciclado en su totalidad y considerando las propiedades del material reciclado en concreto, se decidió explorar otras posibles aplicaciones relacionadas con los sectores mayoritarios donde se demanda este tipo de resinas, principalmente en el sector del envase y embalaje. La homogeneidad y la posible presencia de contaminantes en el material reciclado se evaluaron a través de mediciones de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry, DSC), análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis, TGA) y fraccionamiento de elución por aumento de temperatura (Temperature Rising Elution Fractionation, TREF). Estas técnicas, junto con la cromatografía de permeación en gel (Gel Permeation Chromatography, GPC) se utilizaron para estudiar la composición química y la homogeneidad de todas las mezclas preparadas. Las propiedades mecánicas se establecieron mediante pruebas de tracción, flexión e impacto. También se evaluó la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (Environmental Stress Cracking Resistance, ESCR) de las mezclas para determinar el rendimiento a largo plazo de estos materiales y su idoneidad para la obtención de redes de pesca, así como para otras aplicaciones.

METODOLOGÍA

Materiales

Las redes de pesca de PE desechadas de los puertos españoles se clasificaron y separaron de las fabricadas con otros polímeros como PA y PP para reducir lo máximo posible la contaminación cruzada. Una vez seleccionado el material, las redes se lavaron y limpiaron, trituraron y extruyeron para obtener gránulos homogéneos a partir de estas redes de pesca de PE recicladas (rFN). Este reciclado se mezcló con diferentes resinas crudas utilizadas en diferentes aplicaciones, como fibras y productos de embalaje. El proceso de mezcla se ha llevado a cabo en una extrusora de doble husillo contrarrotante Collin ZK 50 con hasta un 75 % en peso de rFN, y la resina virgen correspondiente para la porción restante. La temperatura de extrusión va de 185 a 240 °C con una velocidad de husillo de 60 a 80 rpm.

Caracterización física y molecular

Para caracterizar la estructura molecular de las resinas, se determinaron el peso molecular (M_w), la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) y la distribución de ramificaciones de cadena corta (short chain branching, SCB) mediante un equipo de cromatografía de permeación de gel de alta temperatura (GPC) modelo GPC-IR6 (Polymer-Char). El conjunto de columnas y detector infrarrojo equipado en el GPC-IR6 permite distinguir diferencias de 1 rama por cada 1.000 átomos de carbono. Las muestras se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno (TCB) estabilizado con BHT (2,6-di-terc-butil-4-metilfenol) a una concentración de 0,75 mg/mL. El caudal y la temperatura para el análisis fueron de 1 mL/min y 160 °C, respectivamente.

Los análisis mediante TREF se llevaron a cabo en un equipo comercial CRYSTAF-TREF modelo 300 (Polymer Char). Se disolvieron muestras de 80 mg en TCB a 160 °C. Tras 60 min. de agitación suave, la solución se inyectó en la columna y se mantuvo a 130 °C durante 45 min. A continuación, la temperatura se disminuyó de 130 a 35 °C a una velocidad de enfriamiento de 0,5 °C/min para permitir la cristalización del polímero en la columna. En el paso final, la muestra se efluyó con un caudal constante de 1 mL/min mientras se elevaba la temperatura de 35 a 140 °C. La concentración de polímero se midió mediante un detector de infrarrojos y las curvas de cristalización se obtuvieron a partir de la primera derivada.

Las mediciones térmicas se realizaron en un DSC modelo Mettler-Toledo 822e, empleando un flujo de calor de 10 °C/min. Adicionalmente, se evaluó la estabilidad térmica del material reciclado utilizando un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1 (Mettler-Toledo), con un rango de temperaturas de 20 a 600 °C y con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

Los espectros FTIR se recolectaron en modo de reflexión total atenuada (ATR) utilizando un espectrómetro FT-IR Varian Excalibur 3100. El análisis se realizó a temperatura ambiente y humedad ambiental entre 4000 y 400 cm^{-1} , con 64 escaneos. Los espectros se obtuvieron en modo de transmitancia.

Los ensayos de tracción y flexión se desarrollaron en una máquina de ensayo universal (MTS Alliance RT/5) a 23 °C y 50 % de humedad relativa. Los ensayos de tracción se realizaron con probetas de tipo halterio con geometría 1BA, a una velocidad de 50 mm/min, según la norma UNE-EN ISO 527-2:2012. Se realizaron ensayos de flexión y de impacto Charpy sobre muestras rectangulares de 80 mm \times 10 mm \times 4 mm, extraídas de una placa previamente moldeada por compresión. Los ensayos de flexión se han realizado con geometría de flexión en tres puntos según la norma ISO 178:2010 a una velocidad de 2 mm/min, mientras que los ensayos de impacto Charpy se han realizado siguiendo la norma UNE-EN ISO 179-1:2010.

La resistencia al agrietamiento por tensión ambiental se evaluó de acuerdo con la norma ASTM D 1693-15, según las condiciones tipo "B": Disolución en agua de agente tensioactivo (Igepal CO-630) con una concentración de 10 % en volumen, a una temperatura de 50 °C. Los materiales ensayados se han obtenido previamente mediante moldeo por compresión.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El uso potencial de redes de pesca de PEAD (polietileno de alta densidad) recicladas para diferentes aplicaciones industriales se evaluó a través de la mezcla de este material recuperado con diferentes resinas de PE vírgenes. En la Tabla 1 se resumen las principales propiedades fisicoquímicas de los materiales utilizados en este trabajo y la aplicación principal en la cual se utilizan los materiales vírgenes (ya sea para la obtención de fibras o envases industriales).

Se han preparado mezclas de materiales vírgenes y reciclados utilizando una extrusora de doble husillo contrarrotante para lograr una mejor homogeneización, incorporando el material reciclado en diferentes proporciones (hasta un 75 % de resina reciclada). Cada sistema preparado ha sido nombrado de acuerdo con la resina virgen y el contenido reciclado (a saber, PEX-rFN-Y; donde X corresponde a la resina cruda 1, 2, 3, 4, 5 ó 6; e Y corresponde al % en peso de red de pesca reciclada).

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de las resinas vírgenes y reciclada (rFN)

Material	Tipo	Mw (kg/mol)	Mw/Mn (-)	SCB/1000C	T _{fusión} (°C)
PE1	Fibras	149	6,94	1,3	140,0
PE2		146	8,42	2,1	139,5
PE3	Envases	209	29,7	0,3	132,4
PE4		348	38,7	0,3	132,5
PE5		274	22,6	1,0	130,3
rFN	Red de Pesca Reciclada	121	8,40	2,5	138,0

Fuente: Elaboración propia

Mezclas para la fabricación de redes de pesca

El primer objetivo de este estudio ha sido evaluar el uso potencial de estos reciclados para la fabricación de redes de pesca. Para ello, se han seleccionado dos resinas vírgenes, denominadas PE1 y PE2, respectivamente. Estas materias primas han sido elegidas ya que se utilizan habitualmente en la fabricación de fibras y redes, por lo que tienen propiedades similares al polietileno reciclado.

Todas las mezclas se caracterizaron mediante GPC y DSC para evaluar que el proceso de mezclas llevó a cabo con éxito. La Tabla 2 resume los resultados obtenidos para ambos sistemas (PE1—rFN y PE2—rFN).

Tabla 2. Resultados de GPC y DSC para los sistemas de mezcla PE1-rFN y PE2-rFN.

Sistemas de Mezcla	% rFN	Mw (kg/mol)	Mw/Mn (-)	T _{fusión} (°C)
PE1—rFN	0	149	6,94	140,0
	10	147	7,17	140,2
	15	144	7,19	138,8
	25	139	7,56	137,9
	50	135	8,42	137,4
	100	121	8,40	138,0
PE2—rFN	0	146	8,42	139,5
	10	141	8,50	138,9
	15	141	8,93	138,5
	25	138	8,68	137,9
	50	132	9,00	138,1
	100	121	8,40	138,0

Fuente: Elaboración propia

Como se puede apreciar, ambas resinas vírgenes tienen un Mw ligeramente mayor que rFN (Tabla 2). Cabe señalar que el proceso de reciclaje y la degradación normalmente provocan una disminución en el Mw de los materiales reciclados (Al-Salem, 2009). Además, los útiles de pesca desechados normalmente están muy expuestos a las condiciones medioambientales, viéndose gravemente afectados por factores como la luz ultravioleta (UV), la temperatura y la humedad, lo que favorece el proceso de degradación (Welden *et al.*, 2017). La diferencia entre los PE vírgenes radica en su distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) y contenido en SCB, siendo la distribución de pesos

moleculares en el caso del PE2 ligeramente más ancha y con mayor contenido de SCB que el de la resina PE1. Durante el proceso de mezcla se observa una disminución progresiva del Mw con el aumento del contenido de rFN para ambos sistemas. También se observa un ensanchamiento de la distribución de pesos moleculares, probablemente causada por el proceso de mezcla y extrusión. Las temperaturas de fusión para todas las mezclas preparadas se ubicaron entre el punto de fusión de los materiales vírgenes y el reciclado rFN (140,0 y 139,5 °C para PE1 y PE2, y 138 °C para el material reciclado). Además, el pico de fusión se desplazó ligeramente a temperaturas más bajas con el aumento del contenido de rFN. Todos estos resultados indican una buena miscibilidad entre los materiales vírgenes y reciclados, lo que confirma que el proceso de mezcla fue efectivo y se logró una buena compatibilidad entre todas las resinas de polietileno.

A continuación, se estudió la influencia de la incorporación de rFN a las resinas vírgenes mediante la caracterización de las propiedades mecánicas. Para ello, se determinaron las curvas de tensión-deformación, el módulo de flexión y la resistencia al impacto a temperatura ambiente para ambos sistemas de mezcla (Figura 1a-d, respectivamente).

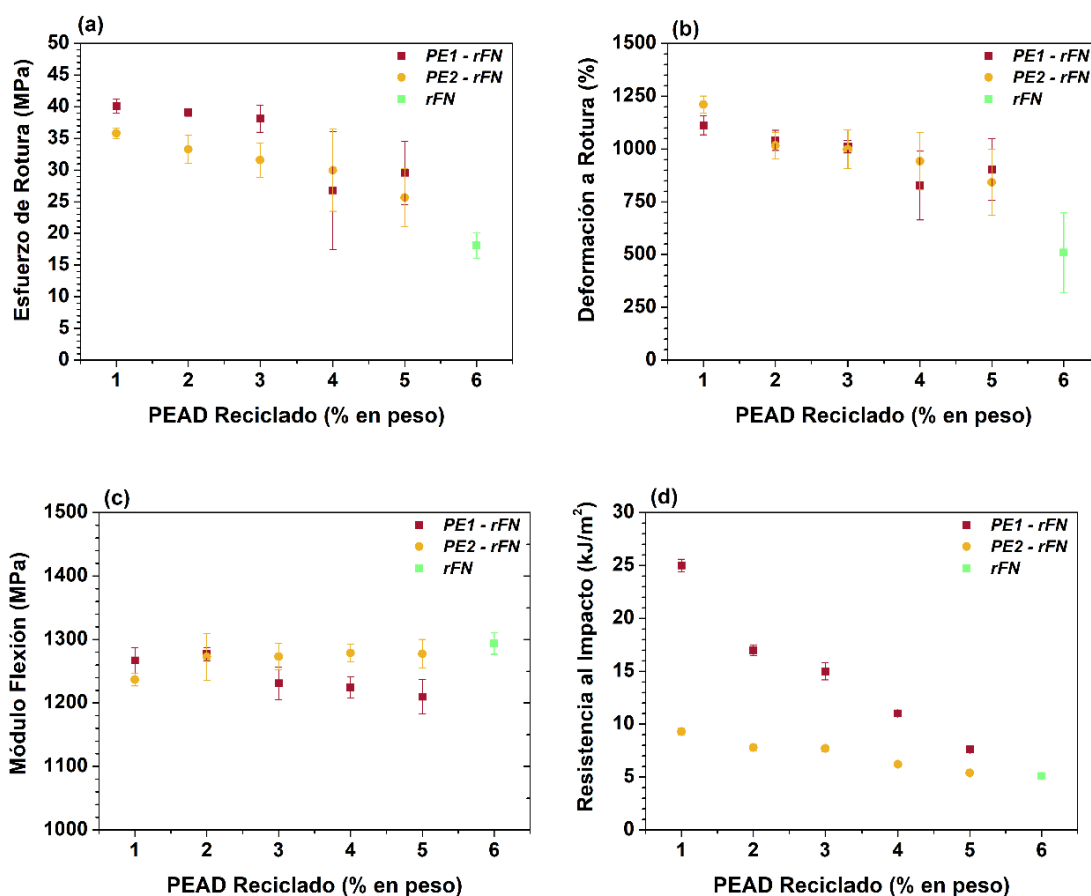


Figura 1. (a) Esfuerzo de rotura, (b) Alargamiento a la rotura, (c) Módulo de flexión y (d) Resultados de resistencia al impacto para los sistemas PE1-rFN y PE2-rFN.

Para contenidos en reciclado más bajos (entre un 10 y 15 en peso), la resistencia a la tracción (Figura 1a) y el alargamiento a la rotura (Figura 1b) se ven poco afectados, con valores cercanos a los obtenidos para ambas resinas crudas. Sin embargo, para mayores contenidos de reciclado estas propiedades se ven más afectadas en comparación con las de ambos materiales vírgenes, con una mayor dispersión de las medidas. Además, el material reciclado muestra valores inferiores y cercanos a la mitad de los observados para ambas resinas crudas. Estos hechos podrían explicarse debido a la disminución de M_w con el aumento del contenido de rFN. Por otro lado, el módulo de flexión se ve menos afectado por la presencia de la red reciclada, con valores entre 1200 y 1300 MPa para todas las mezclas (Figura 1c). Finalmente, la resistencia al impacto se ve muy afectada por la incorporación del material reciclado, especialmente para el sistema “PE1—rFN”, que tiene una mayor resistencia al impacto inicial que el sistema “PE2—rFN”, que se acerca más a la resina rFN. (Figura 1d).

Además, la contaminación cruzada con otros polímeros o impurezas inorgánicas también podría ser la causa de la ruptura prematura de las muestras durante los ensayos de tracción, ya que este es un fenómeno común para las poliolefinas recicladas (Gall *et al.*, 2021), que también puede afectar de manera crítica a sus prestaciones a largo plazo (Messiha *et al.*, 2020). Para confirmar si la presencia de sustancias no deseadas podría ser la razón de los resultados obtenidos, se evaluó más en detalle el material reciclado de red de pesca.

En la Figura 2 muestra el espectro FTIR obtenido para el material rFN. Primero, se observa un doblete correspondiente al estiramiento asimétrico (2914 cm^{-1}) y simétrico (2848 cm^{-1}) de CH_2 . Se ven dos dobletes más a 1470 y 725 cm^{-1} que corresponden a deformaciones por flexión y balanceo, respectivamente. Todos estos picos confirman la presencia de PE (Gulmine *et al.*, 2002). No se obtienen otras señales en el espectro, lo que podría indicar que la separación de otras redes de pesca fue efectiva.

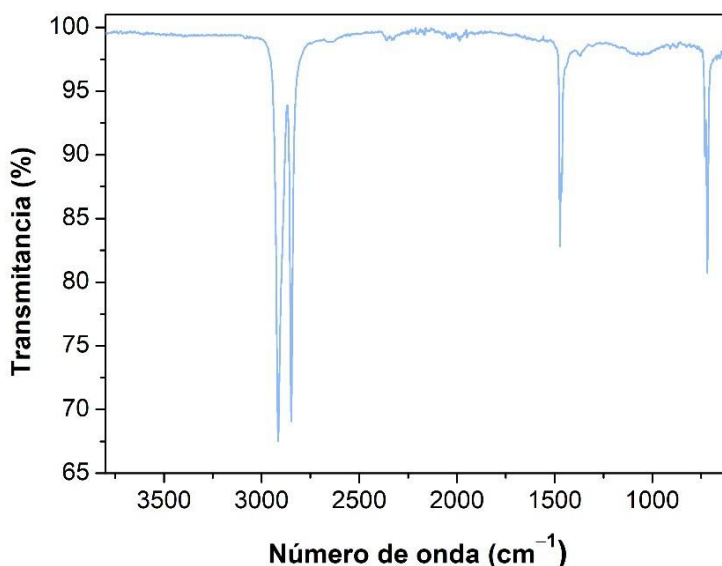


Figura 2. Espectro de infrarrojo obtenido para la red de pesca reciclada (rFN).

Para confirmar que no se produjo contaminación cruzada con otros polímeros durante el proceso de reciclaje, se realizaron análisis mediante DSC y TREF (Figura 3). El termograma

obtenido por DSC revela un único pico de fusión a 138 °C, que corresponde a PE. No se observan otros picos de fusión, ni a 160 °C (PP) ni a 220 °C (PA-6) (Schindler *et al.*, 2017), lo que confirma la homogeneidad del reciclado y el éxito del proceso de separación realizado previamente. Sin embargo, el análisis DSC presenta limitaciones para la determinación precisa de contenidos de polipropileno (PP) por debajo del 2 % en peso, por lo que se realizaron análisis por TREF para verificar que no exista presencia de PP. El TREF permite fraccionar diferentes cadenas de polímeros en función de su cristalinidad para comprender la microestructura y el comportamiento de fase de estos materiales. Esta técnica, comúnmente utilizada para determinar la distribución de la composición química de diferentes mezclas de polímeros, ha demostrado recientemente ser más precisa para la detección y cuantificación de impurezas de PP en cantidades bajas que las metodologías estándar (Juan *et al.*, 2021). Los termogramas revelan una región principal entre 90 y 105 °C compuesta por un pico muy intenso, que corresponde a la fracción cristalina de las cadenas de PEAD (100 °C). La ausencia de otros picos, especialmente en el rango de 120 °C, que corresponde a la región del PP, permite confirmar que no se produjo contaminación cruzada o que esta fue insignificante durante el proceso de reciclado (Fernández, 2015).

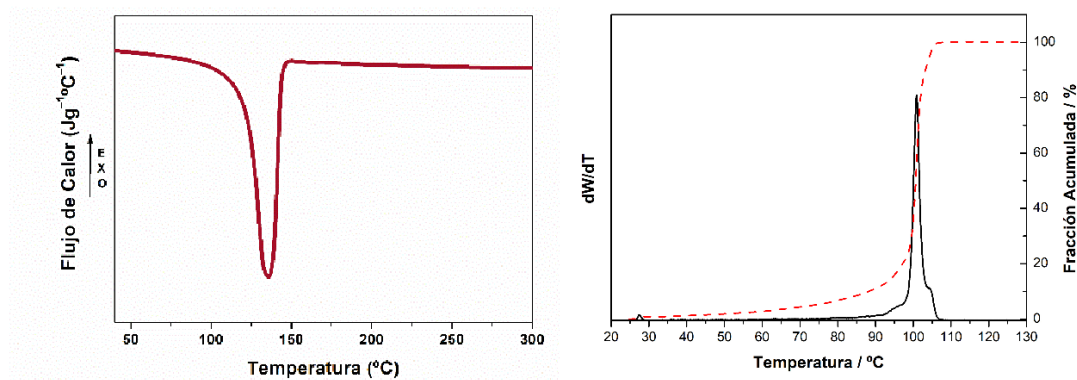


Figura 3. Termograma obtenido por DSC (izquierda) y curva de TREF (derecha) para el material reciclado rFN.

Finalmente, la estabilidad térmica del PE reciclado se evaluó mediante análisis termogravimétricos (Figura 4). Los resultados muestran un residuo en torno al 6 % en peso, que podría atribuirse a la presencia de CaCO₃ (cargas). Sin embargo, este alto valor residual en la muestra también podría indicar la presencia de otros contaminantes inorgánicos (principalmente silicatos) presentes en los ambientes marinos. La presencia de estas impurezas, incluso después del proceso de reciclado para la obtención de rFN, revela la dificultad del proceso de lavado y limpieza para este tipo de materiales reciclados.

La presencia de estas impurezas en el material de red de pesca reciclado puede explicar los resultados obtenidos durante la caracterización mecánica de ambos sistemas (PE1—rFN y PE2—rFN), ya que propiedades clave como el alargamiento a la rotura o la resistencia al impacto se ven muy afectadas por la presencia de contaminantes. Este hecho pone claramente en peligro su posible uso para la fabricación de fibras y redes de pesca, ya que la presencia de partículas inorgánicas actúa como concentrador de esfuerzos y puntos de fracturas, los cuales fragilizan y contribuyen a la rotura de las fibras durante la fabricación. Como resultado, este material reciclado - rFN no parece adecuado para la aplicación original, por lo que se hace necesario la búsqueda de otros posibles usos para este material reciclado.

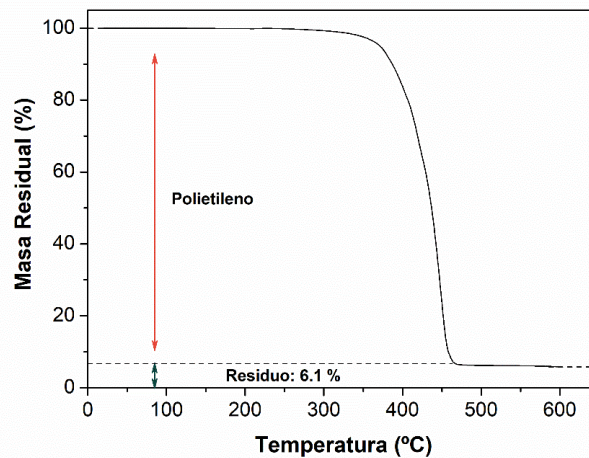


Figura 4. Curva de TGA para el material reciclado – rFN.

Mezclas para la obtención de envases

Los resultados obtenidos para PE1—rFN y PE2—rFN mostraron que su utilización para la aplicación de origen (redes de pesca) está limitada por la contaminación presente en la resina reciclada. Sin embargo, las propiedades generales obtenidas para los materiales reciclados podrían ser útiles para otras aplicaciones. Como se mencionó anteriormente, las industrias de embalaje son uno de los mayores consumidores de resinas de PE. La normativa europea y los objetivos en materia de Economía Circular en el sector de los Plásticos prevén incorporar resinas recicladas en el sector del embalaje para reducir el consumo de plástico virgen en los próximos años (EU, 2018). Dentro de este objetivo, se han evaluado las redes de pesca recicladas como una posible fuente de reciclaje para la fabricación de botellas que no están en contacto con alimentos, como las que se utilizan para contener productos de limpieza o cosméticos.

Se han elegido tres resinas de PEAD de alto peso molecular utilizadas habitualmente para moldeo por soplado (denominadas PE3, PE4 y PE5), con el fin de disminuir la pérdida esperada de propiedades tras el proceso de mezcla con el material reciclado. En este sentido, se evitó el uso de aditivos o agentes compatibilizantes, ya que su incorporación podría incrementar el coste económico del proceso, dificultando por tanto la reciclabilidad de estos materiales (Schyns *et al.*, 2021). La caracterización térmica y molecular se llevó a cabo para todos los sistemas de mezcla preparados (PE3-4-5—rFN). Como se aprecia en la tabla 3, todas las resinas vírgenes tienen mayor Mw y distribuciones más amplias que el material rFN. A medida que aumenta el contenido de rFN, el Mw de la mezcla disminuye y la distribución se vuelve más estrecha. Ambos aspectos sugieren una buena compatibilidad entre resinas vírgenes y recicladas, lo que además queda respaldado con los termogramas obtenidos por DSC, donde se observa un único pico de fusión para todos los sistemas (Tabla 3). Con respecto a la temperatura de fusión, todos los sistemas de mezcla parecen cambiar a temperaturas más altas con el aumento del contenido de rFN en comparación con los PE vírgenes, lo que también implica una buena miscibilidad entre los componentes.

Tabla 3. Resultados de GPC y DSC para los sistemas de mezcla PE3-, PE4- y PE5- con rFN.

Sistemas de Mezcla	% rFN	Mw (kg/mol)	Mw/Mn (-)	T _{fusión} (°C)
PE3—rFN	0	205	22,1	132,4
	10	202	20,6	133,9
	15	201	20,1	133,5
	25	193	18,9	135,9
	50	175	15,1	136,7
	75	147	13,2	137,1
	100	121	8,40	138,0
PE4—rFN	0	348	38,7	132,5
	10	307	34,7	133,5
	15	307	33,2	134,1
	25	286	31,7	134,8
	50	255	27,1	135,7
	75	192	18,4	137,3
	100	121	8,40	138,0
PE5—rFN	0	277	21,7	130,3
	10	251	19,5	131,2
	15	250	19,3	132,3
	25	240	19,7	133,9
	50	205	15,2	135,1
	75	162	12,1	137,4
	100	121	8,40	138,0

Fuente: Elaboración propia

Para la fabricación de botellas que no estén en contacto con alimentos, los materiales deben mantener la rigidez y poseer además una alta resistencia al impacto y al agrietamiento por tensión ambiental. Por estas razones, se realizaron pruebas de tracción, flexión e impacto para todas las mezclas. Además, se midió la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR) para evaluar la influencia que tiene el material reciclado en este parámetro, el cual resulta crítico para las aplicaciones de envasado. Los valores obtenidos en todas las pruebas se han comparado con los valores estándar de los PEAD crudos utilizados habitualmente para aplicaciones de embalaje. Los valores de referencia indicados en la Figura 5 (líneas de puntos) se obtuvieron como un valor promedio de diferentes resinas utilizadas habitualmente para la fabricación de este tipo de botellas moldeadas por soplado.

La Figura 5a,b muestra una comparación de los valores del esfuerzo de fluencia y el alargamiento a la rotura obtenidos para todos los sistemas preparados. Para ambas propiedades, los valores de referencia son 26 MPa y 700 %, respectivamente. Ambas propiedades están influenciadas por la incorporación de resina reciclada a la mezcla, disminuyendo a medida que el contenido de rFN es mayor, ya que esto provoca la reducción del peso molecular del material preparado. Sin embargo, para los sistemas PE4 y PE5, contenidos hasta un 50 % de material reciclado hacen que los valores permanezcan por encima o alrededor del umbral mínimo exigido. En este caso concreto, el mayor peso molecular de ambas resinas vírgenes permite incorporar más material reciclado a la mezcla sin que las propiedades decaigan en exceso.

En cuanto al módulo de flexión, el valor de referencia debe estar cerca de 1150 MPa para garantizar una rigidez mínima exigida para este tipo de botellas. Como se puede ver en la Figura 5c, todas las resinas vírgenes y recicladas presentan valores similares. PE4 y PE5 tienen una rigidez inicial inferior, pero con el aumento del contenido de rFN, el módulo de flexión aumenta ligeramente. Todas las mezclas con un contenido del 50 % en peso de material reciclado tienen valores por encima de los 1150 MPa, por lo que la rigidez no resulta en una restricción para la utilización de este reciclado para aplicaciones de envasado.

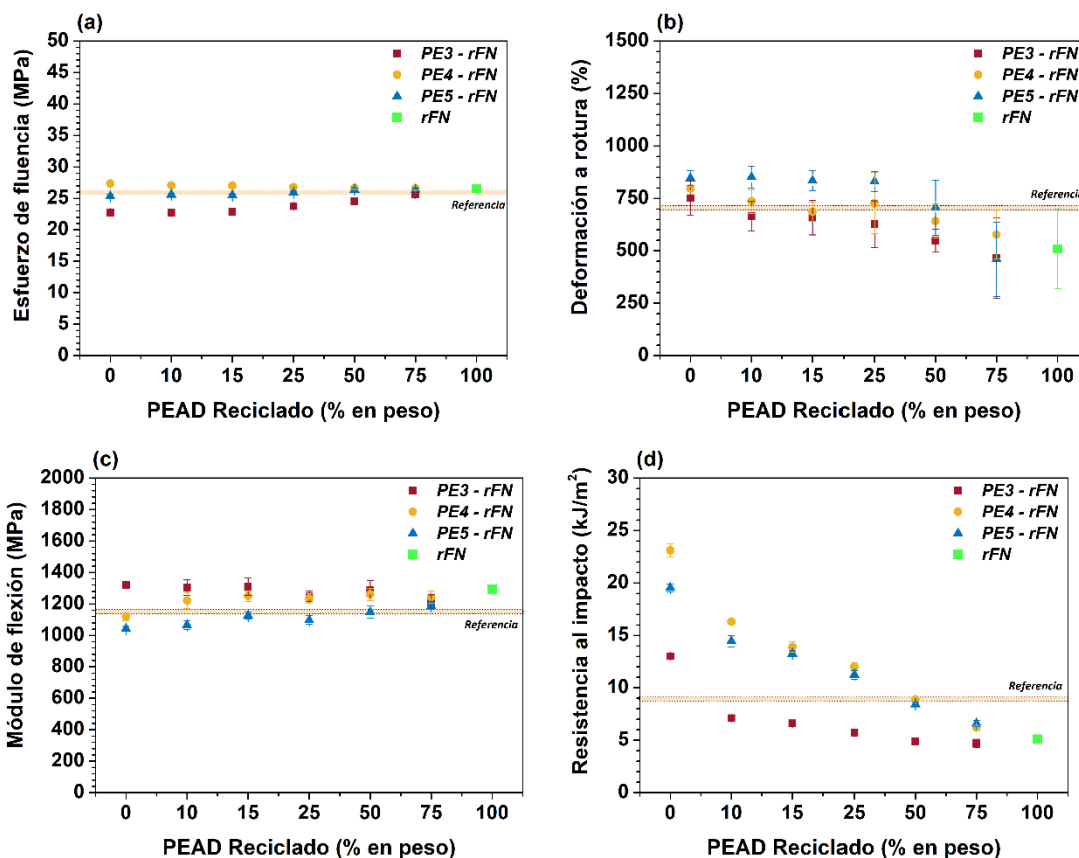


Figura 5. (a) Límite elástico, (b) Alargamiento a la rotura, (c) Módulo de flexión y (d) Resultados de resistencia a la resistencia al impacto para los sistemas de mezcla PE3—PE4 y PE5—rFN.

La Figura 5d también muestra la resistencia al impacto para los diferentes sistemas de mezcla analizados. La resistencia al impacto es la propiedad mecánica más sensible al contenido reciclado, ya que influye la baja resistencia al impacto que presenta la resina rFN, alrededor de 5 kJ/m². La resistencia mínima requerida al impacto debe ser superior a 9 kJ/m², valor que no se alcanza para ninguna combinación del sistema PE3—rFN. El Mw de las resinas vírgenes influye de manera crítica en la resistencia al impacto de los sistemas, que disminuye rápidamente con la incorporación de rFN. Sin embargo, los resultados mejoran cuando se utilizan resinas de mayor Mw, como PE4 y PE5. Ambos sistemas permiten alcanzar un contenido reciclado de hasta el 50 % en peso, manteniendo las especificaciones mínimas. El mayor Mw que poseen PE4 y PE5 aumenta la resistencia general al impacto del material, ya que un mayor grado de enmarañamiento y la densidad de las moléculas de unión dificultan la ruptura de los enlaces de PE y el proceso de fractura, lo que permite que el material absorba más energía. La resistencia

al impacto cae dramáticamente con el incremento de la resina reciclada, ya que el rFN tiene casi la mitad del Mw de las resinas vírgenes. Además, la degradación y las impurezas inorgánicas hacen que el rFN sea más frágil, lo que reduce el impacto del material después del proceso de mezcla.

Finalmente, se ha evaluado la resistencia al agrietamiento por estrés ambiental (ESCR). Esta propiedad mecánica a largo plazo es crucial para la aplicación considerada, ya que, en presencia de agentes de agrietamiento por tensión, como detergentes o alcoholes, el PE se agrieta tras un intervalo de tiempo (Hittmair *et al.*, 1962. Brown *et al.*, 1978). Los resultados para el reciclado muestran una baja resistencia al ESCR (~10 h.). Este reciclado tiene un Mw bajo, una propiedad que influye en gran medida en la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental de los materiales de PE. Además, la presencia de impurezas inorgánicas, previamente detectadas, junto con un cierto nivel de degradación causado por el proceso de reciclaje (Benoit *et al.*, 2017. Vogt *et al.*, 2021) también puede influir en la menor resistencia que presenta el rFN. Por otro lado, las resinas crudas PE3, PE4 y PE5 tienen valores ESCR más altos en general debido a su alto Mw, lo que ayuda a aumentar la densidad molecular de las moléculas enlazantes (García *et al.*, 2008. García *et al.*, 2011. Adib, 2015).

Como se muestra en la Figura 6, se observa la misma tendencia para todos los sistemas de mezcla. A medida que aumenta el contenido de resina reciclada, la ESCR de cada mezcla disminuye exponencialmente, incluso para bajos contenidos del material reciclado. Cuando se usa PE3 como materia virgen, solo el 25 % en peso de rFN podría incorporarse a la mezcla para cumplir con la resistencia para aplicaciones de envasado, fijada en un valor umbral de 70 h de los PEAD comerciales utilizados como referencia. La pérdida de propiedades ESCR, promovida por la incorporación de rFN en las mezclas, puede compensarse y conmensurarse con resinas crudas con mayor Mw, como las resinas PE4 o PE5. Por lo tanto, se logran valores de ESCR más altos cuando se utiliza PE5 como resina virgen. Esto podría explicarse por el mayor contenido de SCB de PE5 (Tabla 1), que en el caso de las mezclas se ubica principalmente en la región de alto peso molecular y, por lo tanto, aumenta la resistencia de estos materiales (García *et al.*, 2008). De esta forma, es posible incorporar hasta un 50 % de resina reciclada en el sistema PE5—rFN, garantizando el valor estándar de los materiales comerciales de referencia (70 h).

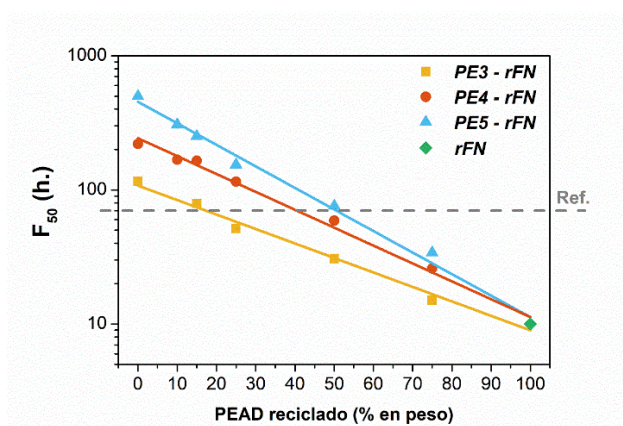


Figura 6. Valores de ESCR – F_{50} (horas) obtenidos para todas las mezclas en función del contenido en material reciclado.

CONCLUSIONES

La contaminación plástica se está convirtiendo en un problema cada vez mayor en nuestro mundo y los entornos marinos se ven especialmente afectados por los desechos plásticos. Las redes de pesca desechadas, en particular las fabricadas con poliolefinas, están sometidas a condiciones adversas que afectan de manera crítica a sus propiedades, lo que reduce su valor como material reciclado. Para evaluar los posibles usos de este flujo de red de pesca reciclada (rFN) se ha mezclado con diferentes resinas vírgenes. En primer lugar, se exploraron mezclas con PEAD virgen para volver a utilizarlas en la fabricación de redes de pesca. Este estudio mostró importantes limitaciones, a pesar de la buena compatibilidad exhibida entre resinas vírgenes y recicladas. Las propiedades mecánicas presentaron una alta dispersión en los resultados, especialmente debido a los contaminantes inorgánicos detectados en el rFN, lo que dificultó la obtención de fibras con la calidad adecuada para satisfacer los exigentes requerimientos de las redes de pesca. Este resultado reduce drásticamente su uso en la aplicación original.

Como otras posibles aplicaciones del rFN, se ha explorado el uso de este material en la fabricación de botellas para usos sin contacto con alimentos. Para fortalecer las propiedades del reciclado, se mezcló rFN con tres resinas vírgenes de moldeo por soplado de alto peso molecular diferentes, para garantizar los requisitos mínimos para la aplicación de envase. Los resultados muestran que, si bien algunas propiedades están menos influenciadas por el contenido de reciclado, otras propiedades clave, como la resistencia al impacto o la resistencia al agrietamiento por tensión ambiental, disminuyen rápidamente. Sin embargo, al usar resinas crudas con Mw notablemente más alto que rFN, como resinas PE4 o PE5, se logró la incorporación de hasta un 50 % en peso de material reciclado que cumple con las especificaciones. En este sentido, se ha comprobado que es fundamental conocer las propiedades del reciclado para identificar sus posibles usos. Además, una adecuada selección de materiales vírgenes ayuda a compensar la pérdida de propiedades de los materiales reciclados y abre el camino a nuevas aplicaciones diferentes a las originales. El enfoque aquí desarrollado puede ayudar en el diseño de nuevos productos, como paso crucial para el crecimiento de una industria de plásticos resiliente y sostenible, en línea con los objetivos que persigue la Economía Circular.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] PlasticsEurope. *Plastics—the Facts*. (2020). Available online: <https://www.plasticseurope.org/es/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> (accessed on 12 January 2021).
- [2] Barnes, D.K.A.; Galgani, F.; Thompson, R.C.; Barlaz, M. (2009). *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*. Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci. 364, 1985–1998, doi:10.1098/rstb.2008.0205.
- [3] Lebreton, L.; Slat, B.; Ferrari, F.; Sainte-Rose, B.; Aitken, J.; Marthouse, R.; Hajbane, S.; Cunsolo, S.; Schwarz, A.; Levivier, A.; et al. (2018). *Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic*. Sci. Rep. 8, 4666, doi:10.1038/s41598-018-22939-w.

- [4] Peng, L.; Fu, D.; Qi, H.; Lan, C.Q.; Yu, H.; Ge, C. (2020). *Micro- and nano-plastics in marine environment: Source, distribution and threats—A review*. Sci. Total. Environ. 698,doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134254.
- [5] Lau, W.W.Y.; Shiran, Y.; Bailey, R.M.; Cook, E.; Stuchtey, M.R.; Koskella, J.; Velis, C.A.; Godfrey, L.; Boucher, J.; Murphy, M.B.; et al. (2020). *Evaluating scenarios toward zero plastic pollution*.Sci. 369, 1455 LP—1461, doi:10.1126/science.aba9475.
- [6] Sherrington, C. (2016). *Plastics in the Marine Environment*; Eunomia Research & Consulting LtdBristol, UK.
- [7] Jambeck, J.; Hardesty, B.D.; Brooks, A.L.; Friend, T.; Teleki, K.; Fabres, J.; Beaudoin, Y.; Bamba, A.; Francis, J.; Ribbink, A.J.; et al. (2018). *Challenges and emerging solutions to the land-based plastic waste issue in Africa*. Mar. Policy, 96, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2017.10.041>.
- [8] Wichai-utcha, N.; Chavalparit, O. (2019). *3Rs Policy and plastic waste management in Thailand*.J. Mater. Cycles Waste Manag. 21, 10–22, doi:10.1007/s10163-018-0781-y.
- [9] Georg, H.; Dennis, W.; Willem, V.; Anna, A.; Alberto, B.; María, D.C.M.; Eugenia, M.J.M.;Vinci,.M. and Giorgetti,.A. (2019). *EU Marine Beach Litter Baselines*.
- [10] Macfadyen, G.; Huntington, T.; Cappell, R. (2009). *Abandoned, Lost or Otherwise Discarded Fishing Gear*; UNEP/FAO, Ed.; UNEP/FAO: Lymington,. United Kingdom; ISBN 978-92-5- 106196-1.
- [11] Richardson, K.; Wilcox, C.; Vince, J.; Hardesty, B.D. (2021). *Challenges and misperceptions around global fishing gear loss estimates*. Mar. Policy, 129, 104522. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2021.104522>.
- [12] De Sa, L.C.; Oliveira, M.; Ribeiro, F.; Rocha, T.L.; Futter, M.N. (2018). *Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future?* Sci. Total. Environ. 645, 1029–1039, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.207.
- [13] Wright, S.L.; Thompson, R.C.; Galloway, T.S. (2013). *The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review*. Environ. Pollut. 178, 483–492, doi:10.1016/j.envpol.2013.02.031.
- [14] Beaumont, N.J.; Aanesen, M.; Austen, M.C.; Borger, T.; Clark, J.R.; Cole, M.; Hooper, T.; Lindeque, P.K.; Pasco, C.; Wyles, K.J. (2019). *Global ecological, social and economic impacts of marine plastic*. Mar. Pollut. Bull. 142, 189–195, doi:10.1016/j.marpolbul.2019.03.022.
- [15] Xanthos, D.; Walker, T.R. (2017). *International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review*. Mar. Pollut. Bull. 118, 17–26, doi:10.1016/j.marpolbul.2017.02.048.

- [16] Pinto da Costa, J.; Rocha-Santos, T.; C. Duarte, A. (2020). *The Environmental Impacts of Plastics and Micro-Plastics Use, Waste and Pollution: EU and National Measures*; European Union: Brussels, Belgium.
- [17] Li, W.C.; Tse, H.F.; Fok, L. (2016). *Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects*. *Sci. Total. Environ.* 566, 333–349, doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.084.
- [18] Mondragon, G.; Kortaberria, G.; Mendiburu Valor, E.; González, N.; Arbelaiz, A.; Peña, C. (2019). *Thermomechanical recycling of polyamide 6 from fishing nets waste*. *J. Appl. Polym. Sci.* 137, 48442, doi:10.1002/app.48442.
- [19] Mihut, C.; Captain, D.K.; Gadala-Maria, F.; Amiridis, M.D. (2001). *Review: Recycling of nylon from carpet waste*. *Polym. Eng. Sci.* 41, 1457–1470. <https://doi.org/10.1002/pen.10845>.
- [20] Charter, M.; Soren, J.; Carruthers, R. (2018). *Products from Waste Fishing Nets*; The Centre for Sustainable Design, Farnham, United Kingdom.
- [21] Coe, J.M.; Bunn, A.R. (1987). *National Oceanic and Atmospheric Administration Research on the Use of Degradable Fishing Gear and Packaging Materials*; Northwest and Alaska Fisheries Center, Seattle, Washington.
- [22] Andrady, A.L. (2011). *Microplastics in the marine environment*. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 1596–1605. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.05.030>.
- [23] Feary, D.; Aranda, M.; Russell, J.; Cabezas, O.; Rodríguez Climent, S.; Bremner, J. (2020). *Study on Circular Design of the Fishing Gear for Reduction of Environmental Impacts*; European Commission, Brussels, Belgium., doi: 10.2826/548271
- [24] Bertelsen, I.M.G.; Ottosen, L.M. (2017). *Reuse of polyethylene fibres from discarded fishing nets as reinforcement in gypsum-based materials*. *Acad. J. Civ. Eng.* 35, 545–548, doi:10.26168/icbbm2017.82.
- [25] Sato, T.; Shishido, M. (2020). *Mechanical and structural properties for recycled thermoplastics from waste fishing ropes*. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 22, 1682–1689, doi:10.1007/s10163-020-01062-x.
- [26] Truong, V.D.; Kim, M.O.; Kim, D.J. (2021). *Feasibility study on use of waste fishing nets as continuous reinforcements in cement-based matrix*. *Constr. Build. Mater.* 269, 121314. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121314>.
- [27] Monteiro, D.; Rangel, B.; Alves, J.; Teixeira, A. (2016). *Design as a vehicle for using waste of fishing nets and ropes to create new products*. *Eng. Soc.* 2016, 67.
- [28] Zylberberg, N. *PLASTIX Creates New Material from Used Maritime Gear*. Available online: <https://medium.com/2030magazine/plastix-creates-new-material-from-ghost-nets-d9ce9ee4ca83> (accessed on 1 June 2021).

- [29] NetPlus®. *Recycled Fishing Nets*. Available online: <https://www.patagonia.com/our-footprint/netplus-recycled-fishing-nets.html> (accessed on 5 July 2021).
- [30] Vilaplana, F.; Karlsson, S. (2008). *Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review*. *Macromol. Mater. Eng.* 293, 274–297. <https://doi.org/10.1002/mame.200700393>.
- [31] Juan, R.; Domínguez, C.; Robledo, N.; Paredes, B.; García-Muñoz, R.A. (2020). *Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and underpin the circular economy*. *J. Clean. Prod.* 276, 124081. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124081>.
- [32] Istrate, I.-R.; Juan, R.; Martin-Gamboa, M.; Domínguez, C.; García-Muñoz, R.A.; Dufour, J. (2021). *Environmental life cycle assessment of the incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins*. *J. Clean. Prod.* 319, 128580. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128580>.
- [33] Al-Salem, S.M.; Lettieri, P.; Baeyens, J. (2009). *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. *Waste Manag.* 29, 2625–2643. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.004>.
- [34] Welden, N.A.; Cowie, P.R. (2017). *Degradation of common polymer ropes in a sublittoral marine environment*. *Mar. Pollut. Bull.* 118, 248–253. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.072>.
- [35] Gall, M.; Freudenthaler, P.; Fischer, J.; Lang, R. (2021). *Characterization of Composition and Structure–Property Relationships of Commercial Post-Consumer Polyethylene and Polypropylene Recyclates*. *Polymers (Basel)*, 13, 1574, doi:10.3390/polym13101574.
- [36] Messiha, M.; Frank, A.; Koch, T.; Arbeiter, F.; Pinter, G. (2020). *Effect of polyethylene and polypropylene cross-contamination on slow crack growth resistance*. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 25, 649–666, doi:10.1080/1023666X.2020.1833143.
- [37] Gulmine, J.V.; Janissek, P.R.; Heise, H.M.; Akcelrud, L. (2002). *Polyethylene characterization by FTIR*. *Polym. Test.* 21, 557–563. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6).
- [38] Schindler, A.; Doedt, M.; Gezgin, Ş.; Menzel, J.; Schmölzer, S. (2017). *Identification of polymers by means of DSC, TG, STA and computer-assisted database search*. *J. Therm. Anal. Calorim.* 129, 833–842, doi:10.1007/s10973-017-6208-5.
- [39] Juan, R.; Paredes, B.; García-Muñoz, R.A.; Domínguez, C. (2021). *Quantification of PP contamination in recycled PE by TREF analysis for improved the quality and circularity of plastics*. *Polym. Test.* 100, 107273. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107273>.
- [40] Fernández, A.; Expósito, M.T.; Peña, B.; Berger, R.; Shu, J.; Graf, R.; Spiess, H.W.; García-Muñoz, R.A. (2015). *Molecular structure and local dynamic in impact polypropylene copolymers studied by preparative TREF, solid state NMR spectroscopy, and SFM microscopy*. *Polymers (Guildf)* 61, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.01.079>.

- [41] European Union. *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy*. (2018). Available online: <https://publications.europa.eu/s/kIT6> (accessed on 28 September 2019).
- [42] Schyns, Z.O.G.; Shaver, M.P. (2021). *Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review*. *Macromol. Rapid Commun.* 42, 2000415. <https://doi.org/10.1002/marc.202000415>.
- [43] Brown, H.R. (1978). *A theory of the environmental stress cracking of polyethylene*. *Polymers (Guildf)* 19, 1186–1188. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(78\)90069-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(78)90069-1).
- [44] Hittmair, P.; Ullman, R. (1962). *Environmental stress cracking of polyethylene*. *J. Appl. Polym. Sci.* 6, 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.1962.070061901>.
- [45] Vogt, B.D.; Stokes, K.K.; Kumar, S.K. (2021). *Why is Recycling of Postconsumer Plastics so Challenging?* *ACS Appl. Polym. Mater.* 3, 4325–4346, doi:10.1021/acscapm.1c00648.
- [46] Benoit, N.; González-Núñez, R.; Rodrigue, D. (2017). *High Density Polyethylene Degradation Followed by Closed-loop Recycling*. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 33, 17–38, doi:10.1177/147776061703300102.
- [47] García, R.; Carrero, A.; Aroca, M.; Prieto, O.; Domínguez, C. (2008). *Slow crack growth resistance in resin blends of chromium and metallocene catalyzed ethylene-hexene copolymers for pipe applications*. *Polym. Eng. Sci.* 48, 925–933, doi:10.1002/pen.21038.
- [48] García, R.A.; Carrero, A.; Martín, C.; Domínguez, C. (2011). *Effects of the structural components on slow crack growth process in polyethylene blends. Composition intervals prediction for pipe applications*. *J. Appl. Polym. Sci.* 121, 3269–3276, doi:10.1002/app.33911.
- [49] Adib, A.; Domínguez, C.; Rodríguez, J.; Martín, C.; García, R.A. (2015). *The effect of microstructure on the slow crack growth resistance in polyethylene resins*. *Polym. Eng. Sci.* 55, 1018–1023. <https://doi.org/10.1002/pen.23970>.