

RECICLADO DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Los materiales compuestos se pueden clasificar en tres grandes grupos: Matriz Polimérica (PMC) (Polymer-Matrix Composites), Matriz Metálica (MMC) (Metal-Matrix Composites) y Matriz Cerámica (CMC) (Ceramic-Matrix Composites). Este trabajo se centra en los materiales compuestos de matriz polimérica (PMC).

texto_F. A. López (Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) - CSIC)



La investigación de métodos de reciclado de composites termoestables de fibra de vidrio y de carbono ha sido materia para un gran número de estudios en los últimos 15 años. Los composites de tipo SMC y DMC han recibido más atención debido a su mayor producción y usos en un buen número de industrias. Han sido desarrollados multitud de métodos, incluyendo pirólisis, lecho fluidizado, degradación química (mediante hidrólisis, glicólisis y solvólisis) y procesos de triturado mecánico, siendo este último el único método empleado de forma comercial a escala industrial. Estos métodos no han sido capaces de mantener un balance de costes positivos, dado que los costes consecuentes de los tratamientos para obtener los materiales reciclados superaban el valor en el mercado del producto obtenido.

Los problemas para el reciclado de composites termoestables son, por ejemplo, que los polímeros termoestables tienen entrecruzamientos entre cadenas y no pue-

den ser remoldeados, en contraste con los termoplásticos, los cuales pueden ser fácilmente fundidos de nuevo. Algunos polímeros termoestables pueden ser convertidos, de forma relativamente sencilla, en sus monómeros originales. Sin embargo, las resinas termoestables más habituales, como el poliéster y las resinas epoxi, no pueden revertir a sus constituyentes originales.


Los composites son, por su propia naturaleza, mezclas de distintos materiales: polímeros, refuerzo de fibra (de vidrio o carbono) y, en muchos casos, cargas y rellenos. Sólo hay unas pocas formulaciones estandarizadas y, para la mayoría de los casos, las proporciones de los distintos constituyentes vienen dadas según la aplicación que se le vaya a dar al material. Los composites suelen ser manufacturados junto con otros materiales; por ejemplo, pueden añadirse núcleos de espuma para reducir el peso y el coste o insertarse metales para facilitar la fijación de otros componentes. Además de estos problemas específicos, hay otros

asociados al reciclado de cualquier material, como la necesidad de evitar la contaminación de los materiales, la recogida selectiva o la identificación y la separación de las partes metálicas.

Se han propuesto y desarrollado varias tecnologías de reciclado para materiales composite termoestables. Estos procesos se pueden dividir en tres grupos: aquellos que implican técnicas de trituración para disminuir el volumen y producir material para reciclado; los que utilizan procesos térmicos para obtener materiales y energía, y aquellos que usan procesos químicos. La Figura 1 muestra, de forma esquemática, las distintas vías para el reciclado de composites termoestables.

RECICLADO MECÁNICO

Las técnicas de reciclado mecánico han sido investigadas para materiales composites, tanto con refuerzo de fibras de vidrio como de carbono, pero se ha profundizado más en los segundos, debido a



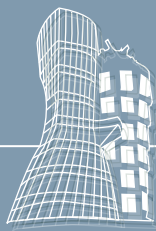
Planta de tratamiento de ENRECO-CSIC dedicada al reciclado de materiales compuestos de matriz polimérica.

que el aprovechamiento económico del material reciclado es mayor.

Esta técnica se inicia mediante la reducción del volumen de los materiales por corte y trituración, consiguiéndose tamaños de entre 50 y 100 mm. Esta operación facilita la retirada de metales, además de mejorar el manejo del material al reducirse su volumen. La etapa principal de reducción de volumen se realiza, posteriormente, en molinos de alta velocidad, obteniéndose unos tamaños inferiores a 50 mm. Después, se procede a la clasificación mediante ciclones y tamices, separando el material resultante en fracciones distintas según su tamaño. En el proceso de reciclado mecánico, todos los constituyentes del composite original son reducidos en tamaño, dando como resultado un material reciclado compuesto por una mezcla de polímeros, fibra y relleno. Normalmente, la fracción más fina suele ser un polvo que tiene una mayor cantidad proporcional de relleno y polímero que el composite original. Las fracciones más

gruesas suelen tener una naturaleza fibrosa, con partículas con alto contenido en fibra. La mayor parte de las investigaciones se han referido a los composites más utilizados en la industria: SMC (Sheet Moulding Compound) y BMC (Bulk Moulding Compound). Normalmente, estos composites se basan en resinas de poliéster y contienen grandes cantidades de material de relleno, principalmente carbonato cálcico o trihidrato de alúmina (retardante de ignición). Las experiencias industriales realizadas han ido encaminadas a la obtención de un polvo fino, a partir del material SMC, que se va a reciclar para su uso como material de re-

lleno en sustitución del carbonato cálcico. Empleando clasificadores de aire, ciclones y tamizados, a fin de separar las distintas partículas obtenidas en los procesos de molienda y evitar la aparición de fibras largas en el material en polvo obtenido, ejemplos son: el proceso ERCOM, en el que una trituradora móvil realiza la reducción de tamaño inicial. Los costes del aparato son compensados con el ahorro en el transporte de los materiales. Esta trituradora consigue tamaños de, aproximadamente, 50 mm y una densidad aparente de, aproximadamente, 330 kg/m³. Posteriormente, se lleva el material a la planta de procesamiento, donde



se utiliza un molino de martillo para conseguir el tamaño final. Este proceso viene seguido por la clasificación del producto obtenido por tamaños mediante ciclones y tamices.

En el proceso PHOENIX se utiliza un procedimiento similar al ERCOM, aunque la etapa de clasificación se realiza mediante pantallas y clasificadores de aire.

Se ha investigado un amplio rango de aplicaciones para los materiales obtenidos en el proceso de reciclado, aunque la aplicación principal se ha basado en el uso del producto en polvo, obtenido como sustituto de carbonato cálcico en la fabricación de nuevos materiales SMC o BMC. En los procesos estándar de fabricación utilizados de forma industrial, el material reciclado sustituye, aproximadamente, un 10% de las cargas,

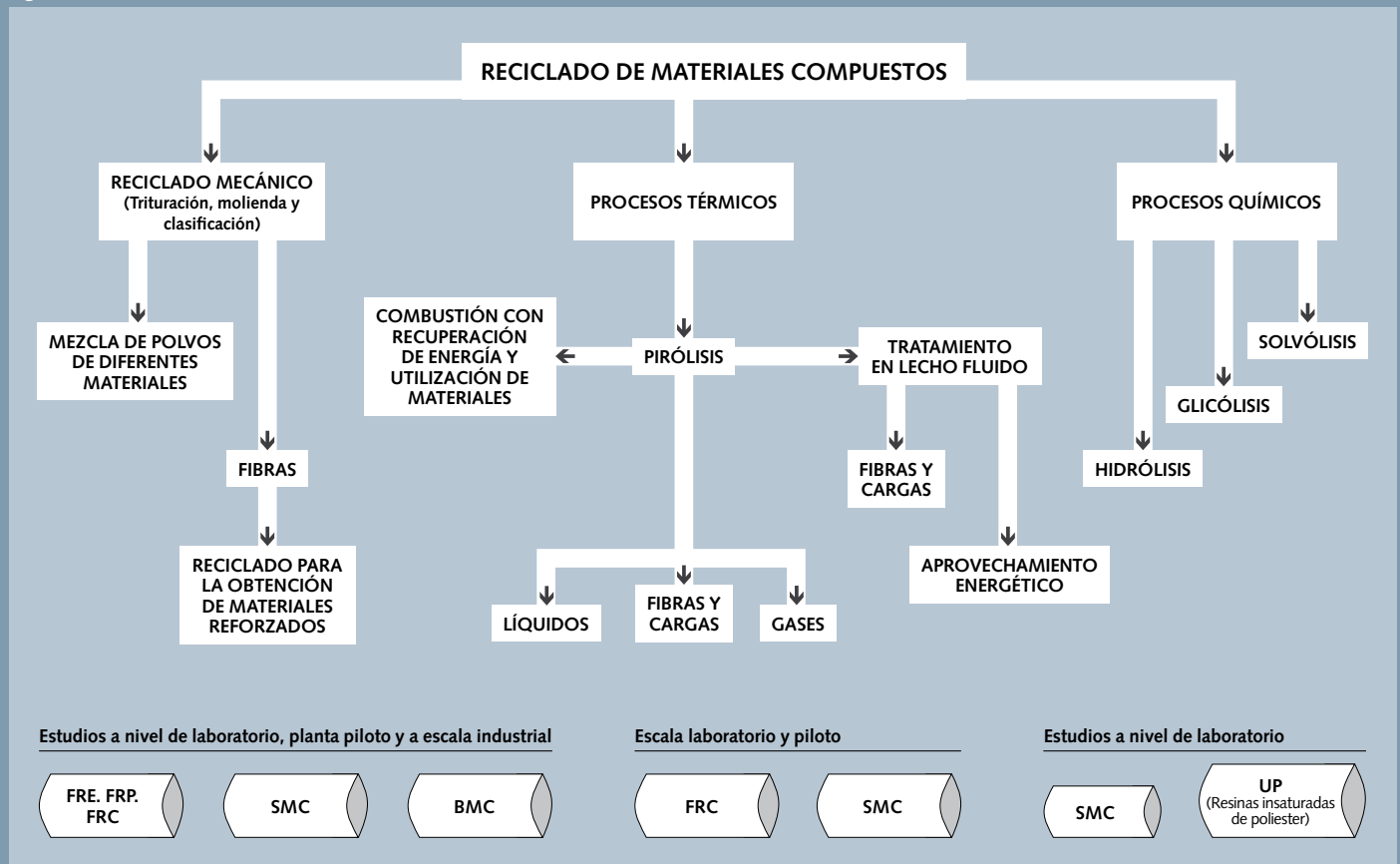
dando lugar a reducciones en las propiedades mecánicas tolerables. Sin embargo, proporciones más altas pueden dar lugar a problemas en el procesado. En estos casos, el reciclado absorbe más resina y aumenta la viscosidad del compuesto antes del moldeo, apareciendo, además, reducciones significativas en las propiedades mecánicas. Una ventaja de este reciclado en polvo es que tiene una menor densidad que el carbonato cálcico, ya que contiene cierta proporción de polímero de baja densidad. Por tanto, un SMC que contenga un 10% de producto reciclado como sustituto de relleno puede ser un 5% más ligero que otro que utilice carbonato cálcico.

El uso de material reciclado como sustituto de cargas de bajo precio en nuevos materiales, y las caídas de propiedades mecá-

nicas asociadas a su uso, son razones que han disuadido a los productores de composites del aprovechamiento de materiales reciclados en sus productos. Por otro lado, una de las características de las operaciones de reciclado es la de mantener un balance de costes, por lo menos, equilibrado. El uso práctico de los materiales reciclados como reemplazo de materiales de relleno baratos representa un ahorro muy bajo en los costes de producción de nuevos materiales. Recientes estudios han demostrado la posibilidad del uso de materiales reciclados como sustitutos de materiales de refuerzo, sin caída de propiedades en el producto final e, incluso, una mejora de las mismas, consiguiéndose un producto que otorgaría valor añadido al material final obtenido.

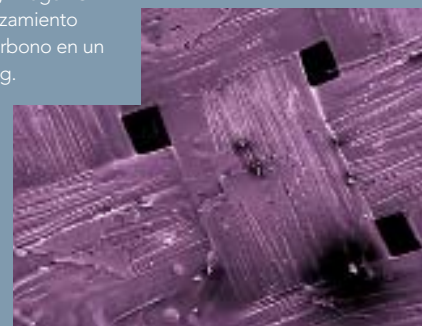
El uso de material reciclado termoestable ha

Figura 1





A la izquierda, aspecto de las fibras de vidrio recuperadas después del proceso de destilación de un material compuesto. A la derecha, arriba, imagen SEM en la que se observa un detalle de las fibras de carbono existentes en un prepeg. Abajo, imagen SEM de un entrecruzamiento de fibras de carbono en un material prepeg.



sido considerado, también, en aplicaciones para refuerzo de polímeros termoplásticos, mejorándose las propiedades del reciclado como refuerzo mediante el uso de injertos y agentes de acoplamiento.

El reciclado, además, puede utilizarse de forma que se aprovechen sus propiedades específicas. Un ejemplo es el producto denominado RECYCORE, desarrollado por SICOMP, un refuerzo de fibra de vidrio basado en material reciclado formado por una estructura tipo sándwich, con las dos capas exteriores formadas por fibra de vidrio convencional y un núcleo formado por reciclado, cuya cantidad puede variar entre un 10 y un 70% en peso. El principal beneficio reside en que el núcleo de material reciclado otorga una gran permeabilidad, permitiendo que durante la impregnación la resina actúe como una capa fluida. Otras posibilidades investigadas han sido la fabricación de maderas reforzadas, su uso como alternativa a las fibras de madera o su aprovechamiento en la fabricación de asfaltos.

Los polímeros termoestables, como todos los materiales orgánicos, tienen un valor calorífico y pueden ser aprovechados ener-

géticamente. Existen datos para el poder calorífico del poliéster, viniléster, resinas fenólicas y resinas epoxi. Todos tienen un valor calorífico de aproximadamente 30.000 kJ/kg, exceptuando la urea formaldehído, con un valor de 15.700 kJ/kg. Por otro lado, las fibras y rellenos comúnmente utilizados son incombustibles; el valor calorífico de un composite reforzado con fibra de vidrio depende sólo de la proporción de polímero.

APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO

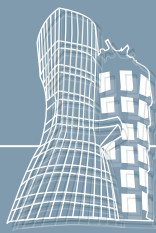
Otra opción que incluye el aprovechamiento energético y material incombustible es la combustión en hornos de cementera. Los compuestos como el $\text{Al}(\text{OH})_3$ y el CaCO_3 y las fibras de vidrio normalmente utilizados en la obtención de composites pueden incorporarse al cemento, propiciando un aprovechamiento material. Los estudios realizados sobre los efectos de los composites en el cemento únicamente han señalado los posibles problemas que pueden surgir en el cemento debido a la presencia de boro en la fibra de vidrio E usada como refuerzo en el composite. Demasiado boro puede aumentar el tiempo de fraguado del cemento.

Mientras que la cantidad de óxido de boro supere el 0,2%, no aparecen cambios significativos en las propiedades del cemento. Esto implica que no se podrá utilizar más del 10% de composites poliméricos como combustibles.

El uso de materiales compuestos termoestables en cementeras es la solución apoyada por los grupos europeos más importantes en la fabricación de composites, reunidos en las asociaciones European Plastics Converters (EuPC), European Composites Industry Association (EuCIA) y European Composite Recycling Service Company (ECRC). Dichos grupos están presionando para que el uso de residuos de materiales composites se contemple en la Unión Europea como un proceso de reciclado.

Se han desarrollado varias técnicas destinadas a la recuperación de la fibra de refuerzo utilizada en los composites utilizando tecnologías basadas en lecho fluido.

Otra tecnología de aprovechamiento energético es la pirólisis. En un proceso de pirólisis, el composite es calentado en ausencia de oxígeno. En estas condiciones se produce una rotura de la estructura del mate-



rial, dando lugar a sustancias orgánicas de bajo peso molecular, tanto líquidas como gaseosas. Además, se genera un producto sólido de carbón (char) que, normalmente, recubre las fibras, exentas de compuestos orgánicos. La pirólisis ofrece un método de recuperación material de los polímeros composites, obteniéndose productos que pueden ser usados como alimentación en procesos químicos de síntesis de materiales. Los líquidos y los gases se pueden revalorizar energéticamente.

A fin de poder recuperar fibra de vidrio y limitar la degradación de la misma debida

al calor, se han investigado procesos de recuperación mediante pirólisis a baja temperatura. El sólido obtenido es limpiado posteriormente con ácido con el objetivo de eliminar el relleno de carbonato cálcico. Para poder romper la estructura del polímero es necesario alcanzar temperaturas de, aproximadamente, 400 °C, pero las fibras obtenidas a esta temperatura sólo retienen el 50% de su energía específica de fractura.

En la actualidad, la empresa Recycled Carbon Fibre Ltd (Euro Pat App 2 152 487) lleva a cabo la recuperación de pre-pregs de fibra de carbono mediante un proceso pirólítico. La Agencia Estatal CSIC, junto con la empresa ENRECO 2000, ha desarrollado un proceso de destilación y aprovechamiento energético aplicado a composites con refuerzos de fibras de vidrio y de carbono. Las fibras de vidrio obtenidas después de la pirólisis pueden ser utilizadas para la fabricación de materiales vitrocerámicos.

COMPOSITES TERMOPLÁSTICOS

Los composites termoplásticos no tienen unas vías de reciclado sencillas, como pueda pasar con los materiales termoplásticos no reforzados. Es habitual la reparación de las piezas realizadas en este tipo de materiales aprovechando su capacidad de remoldeo por calor. Las vías de reciclado más comúnmente propuestas son:

El reciclado material o reciclado mecánico.

En estos procesos, a partir de los residuos plásticos se genera un granulado o granza que puede utilizarse en la fabricación de nuevos materiales, lo que supone un ahorro de materia prima en el proceso de producción.

La recuperación energética mediante incineración de los restos plásticos, con o sin otros combustibles, es una de las opciones para el reciclado de composites termoplásticos. La fibra de vidrio funde, aproximadamente, a 850 °C, y grandes cantidades de fibra de vidrio en una planta de incineración, especialmente si el método es el de lecho fluidizado,

pueden conllevar la aparición de problemas en el proceso. La planta de incineración decide cuál es el máximo que puede tratar. Los poderes caloríficos superiores habituales para restos de composites son entre 25 y 30 MJ/kg. Las impurezas quedan transferidas a las cenizas. Este método, aun sin estar clasificado como reciclado material, proporciona ventajas medioambientales cuando los restos incinerados reemplazan el uso de combustibles fósiles.

Reciclado material con recuperación energética. Debería tener las mismas posibilidades que los materiales SMC, pero no hay estadísticas disponibles. A partir de los restos se obtiene energía y fibras de vidrio. El proceso, realizado entre 450 y 500 °C, no produce aceites, aunque se genera una gasificación de los compuestos plásticos. Todos los plásticos pueden tratarse por este método, excluyendo el PVC, debido a que la limpieza de los gases de salida supondría un sobregasto que no compensaría el proceso. El valor del residuo antes del proceso es negativo; una vez procesado, se puede obtener un valor positivo de los productos obtenidos de unos 20 €/T. Esta ganancia la produce la venta de la fibra de vidrio obtenida, la cual puede emplearse como relleno en otros composites para la fabricación de asfalto, para materiales de aislamiento o como materia prima en la fabricación de vidrio Boron. Las ventajas de este tratamiento residen en que el producto final es muy homogéneo y en la recuperación energética. La principal desventaja es una pérdida de propiedades en la resistencia a la tracción de las fibras de vidrio. Además, este método no ha sido clasificado como un método de reciclado del composite.

Reciclado químico. Los métodos de reciclado químico en este tipo de materiales están muy poco desarrollados debido a que suponen un gran coste en planta, uso de productos químicos peligrosos y un gasto demasiado elevado en la limpieza de las fibras de vidrio.

