

GRADO EN INGENIERÍA AMBIENTAL

TRABAJO FIN DE GRADO

***OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES DE
PIRÓLISIS-OXIDACIÓN PARA LA
RECUPERACIÓN DE LAS FIBRAS DE REFUERZO
DE MATERIALES COMPUESTOS DESECHADOS***

Alumno: Flores Martínez, Nicolás

Directora: de Marco Rodríguez, Isabel

Curso: 2019-2020

Fecha: Bilbao, 31 de octubre del 2019

DATOS BÁSICOS DEL PROYECTO

Resumen:

Este trabajo aborda la recuperación de las fibras de refuerzo de materiales compuestos desechados. Para ello, entre las distintas alternativas para la recuperación de estas fibras, se ha elegido el método de pirólisis-oxidación, dado que es el único que se usa en la actualidad para este propósito. Con el objetivo de optimizar dicho método se han realizado ensayos en un equipo de termogravimetría (TGA), los datos obtenidos se han tratado con distintos programas y mediante el diseño factorial 2^k se ha hallado el valor óptimo para diferentes muestras de composites. De los diversos factores estudiados —temperatura de pirólisis, temperatura de oxidación y tiempo de oxidación— se comprueba que los dos últimos son los más determinantes a la hora de optimizar el proceso.

Palabras clave: pirólisis, oxidación, fibra de carbono, fibra de vidrio, composites, materiales compuestos, recuperación, TGA.

Abstract:

This work addresses the recovery of reinforcement fibers from wasted composite materials. For this aim, among the different alternatives for the recovery of these fibers, the pyrolysis-oxidation method has been chosen, since it is the only one currently used for this purpose. With the aim of optimizing this method, tests have been carried out on a thermogravimetry (TGA) device, the data obtained has been treated with different programs and through the 2^k factorial design the optimum value has been found for different samples of composites. Of the various factors studied —pyrolysis temperature, oxidation temperature and oxidation time— it is proven that the last two are the most decisive when optimizing the process.

Keywords: pyrolysis, oxidation, carbon fiber, glass fiber, composites, recovery, TGA.

Laburpena:

Lan honek hondakin bezala baztertutako material konposatuaren errefortzu-zuntzen berreskurapenari heltzen dio. Horretarako, pirolisi-oxidazioa aukeratu da, gaur egun, zuntzak birziklatzeko aukeren artean, gehien erabiltzen dena baita. Azterbide hori optimizatzeko termogravimetriak egiteko gailua (TGA) erabili da. Lortutako datuak programa informatikoekin tratatu dira eta 2^k diseinu faktorialaren bidez lortu da balio optimoa konposate ezberdinen laginentzat. Ikertu diren aldagai esperimentalen artean —pirolisi-tenperatura, oxidazio-tenperatura, oxidazio-denbora— azken biak dira prozesua optimizatzeko orduan eragin handiena aurkezten dutenak.

Hitz gakoak: pirolisia, oxidazioa, karbono-zuntza, beira-zuntza, konposateak, material konposatuak, berreskurapena, TGA.

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUCCIÓN	1
2. CONTEXTO	3
3. OBJETIVOS Y ALCANCE.....	4
4. BENEFICIOS	5
5. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE	6
5.1 Mercado	6
5.2 Materiales compuestos de fibra de carbono.....	7
5.3 Materiales compuestos de fibra de vidrio	9
5.4 Importancia del reciclaje de composites.....	10
5.4.1 Usos del material reciclado.....	12
6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS.....	14
6.1 Reciclado mecánico	14
6.2 Reciclado químico	15
6.3 Reciclado térmico.....	16
6.3.1 Combustión en lecho fluidizado.....	16
6.3.2 Pirólisis – Oxidación	18
7. ANÁLISIS DE RIESGOS	20
8. DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN	24
8.1 Muestras de composites utilizadas.....	24
8.2 Equipamiento utilizado	25
8.2.1 Balanza de análisis termogravimétrico	25
8.3 Parámetros de operaciones estudiados	27
8.4 Ensayos termogravimétricos	29
9. PLAN DE TRABAJO	36

10. CÁLCULOS Y RESULTADOS	39
10.1 FVPG	45
10.2 FCPG	50
10.3 FVCG	53
10.4 FCCG	57
11. PRESUPUESTO	60
12. CONCLUSIONES	63
BIBLIOGRAFÍA	64
ANEXO	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Desarrollo de la demanda global de fibra de carbono en miles de toneladas (Dr. Elmar Witten 2018).....	3
Figura 2. Estimación del crecimiento del mercado de composites usados en los Estados Unidos en millones de \$ (Grand View Research 2018)	6
Figura 3. Cantidad de FC fabricada en 2018 (Dr. Elmar Witten 2018)	7
Figura 4. Composición estructural Boeing 787 (Segui 2015)	8
Figura 5. Generación estimada de residuos de FC (Anaële Lefeuvre 2017).....	11
Figura 6. Coste de producción de fibra nueva vs reciclaje (Stella Job 2016)	11
Figura 7. Prótesis de pierna y material de construcción de FC reciclada (Gaurav Nilakantan 2018)	13
Figura 8. Sistema de lecho fluidizado (Yongxiang Yang 2011)	17
Figura 9. Muestras de CFRP y GFRP curadas	25
Figura 10. TGA 701 de Leco	26
Figura 11. Crisol	26
Figura 12. Llaves	30
Figura 13. Parámetros de ensayo introducidos en el ordenador del TGA.....	31
Figura 14. Fórmulas introducidas en el ordenador del TGA para determinar la pérdida de peso en cada caso	32
Figura 15. Nombres de las muestras	33

Figura 16. TGA + Crisoles.....	34
Figura 17. Muestras tras ensayos	35
Figura 18. Gráfica de cubos FVPG mediante Minitab	46
Figura 19. Diagrama de Pareto FVPG mediante Minitab	47
Figura 20. Gráfica de efectos principales FVPG mediante Minitab	47
Figura 21. Gráfica de interacción FVPG mediante Minitab	48
Figura 22. Punto óptimo por defecto FVPG mediante Minitab	48
Figura 23. Punto óptimo para t = 30 min FVPG mediante Minitab	49
Figura 24. Punto óptimo FVPG mediante Design Expert	49
Figura 25. Gráfica de cubos FCPG mediante Minitab	51
Figura 26. Diagrama de Pareto FCPG mediante Minitab	51
Figura 27. Gráfica de efectos principales FCPG mediante Minitab	52
Figura 28. Gráfica de interacción FCPG mediante Minitab	52
Figura 29. Punto óptimo por defecto FCPG mediante Minitab	53
Figura 30. Punto óptimo para t = 30 min FCPG mediante Minitab	53
Figura 31. Diagrama de cubos FVCG mediante Minitab	54
Figura 32. Diagrama de Pareto FVCG mediante Minitab	55
Figura 33. Gráfica de efectos principales FVCG mediante Minitab	55
Figura 34. Gráfica de interacción FVCG mediante Minitab	56
Figura 35. Punto óptimo por defecto FVCG mediante Minitab	56
Figura 36. Gráfica de cubos FCCG mediante Minitab	57
Figura 37. Diagrama de Pareto FCCG mediante Minitab	58
Figura 38. Gráfica de efectos principales FCCG mediante Minitab	58
Figura 39. Gráfica de interacción FCCG mediante Minitab	59
Figura 40. Punto óptimo por defecto FCCG mediante Minitab	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Matriz de probabilidad - impacto	20
Tabla 2. Factores de experimentación	28
Tabla 3. Matriz de experimentos	29
Tabla 4. Hitos	38
Tabla 5. Muestras y su porcentaje de fibra	39
Tabla 6. Resultados de los ensayos TGA	41
Tabla 7. Efectos y sus ecuaciones	42
Tabla 8. Resultados de los efectos en las muestras	43
Tabla 9. Horas internas	60
Tabla 10. Amortizaciones	60
Tabla 11. Gastos	61

1. INTRODUCCIÓN

En la última década la demanda y producción de los materiales compuestos (composites) ha aumentado notablemente, debido a la ventaja que proporcionan estos materiales frente a otros en términos de dureza, resistencia, ligereza, etc. En concreto, las industrias en las que más se usan estos composites hoy en día son en la aeronáutica, naval, construcción, automovilística, eólica, deportiva y médica. Por otro lado, también ha contribuido al aumento del consumo de estos materiales la mejora y descubrimiento de distintas técnicas de fabricación y obtención de la materia prima y el producto final, produciéndose así una reducción en los costes de fabricación.

Los materiales compuestos son materiales formados por la unión de dos fases diferenciadas; una es la llamada matriz o resina la cual es la fase continua, formada por un polímero termoestable como el epoxi, poliéster, etc.; y la otra está formada por las fibras, como por ejemplo fibra de carbono (FC), vidrio (FV) o kevlar, que se encuentran embebidas dentro de la matriz. Al unir ambas fases se consiguen propiedades que no tienen los materiales originales individualmente. El porcentaje de fibra respecto al de resina suele ser muy elevado, en torno al 60-70%. Dentro de estos materiales los más importantes son los composites de fibra de vidrio (GFRP) y de fibra de carbono (CFRP), que son los materiales sobre los que se ha desarrollado este trabajo.

Debido al aumento del consumo de estos materiales en los últimos años se ha producido un aumento importante en la cantidad de residuos de los mismos. Estos residuos por lo general son depositados en vertederos y pueden acabar provocando graves problemas medioambientales debido a que no son biodegradables. En ocasiones también se pueden llevar a plantas incineradoras de residuos, sin que se recupere el valor de la fibra. Además del daño medioambiental los materiales compuestos, especialmente los de FC, son muy caros y, su fabricación conlleva un gran gasto energético por lo que es necesario buscar alternativas para poder recuperarlos.

Una de las técnicas de valorización de los residuos procedentes de los composites que se está estudiando hoy en día es el método de pirolisis-oxidación, mediante el cual se consigue volatilizar la resina por un tratamiento térmico recuperándose así las fibras. Las fibras obtenidas se pueden volver a utilizar para la fabricación de nuevos productos. Este trabajo se centra en la optimización del método pirolisis-oxidación para conseguir fibras recuperadas de la mayor calidad y de la forma más económica posible.

2. CONTEXTO

Este trabajo se ha desarrollado en el departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Escuela de Ingeniería de Bilbao de la Universidad del País Vasco, en concreto con el Grupo de Pirólisis y Gasificación, perteneciente al grupo de investigación SUPREN (SUPREN). Los ensayos se han realizado en los laboratorios de pirolisis (P1B7), de estufas (P1B5) e instrumental (P1B15) que posee dicho departamento. Consecuentemente, el trabajo se ha realizado a escala de laboratorio, pero los resultados y conclusiones se pueden llegar a trasladar a escala industrial.

La elección de este proyecto viene motivada por la gran cantidad de composites que en la actualidad se envían a vertedero o incineración sin recuperación de las fibras ni valorización de las resinas. En Europa la producción de materiales compuestos de fibra de vidrio durante el año 2018 fue de alrededor de 1.141 millones de toneladas y creció en torno al 2% respecto al 2017. Cabe destacar que los composites de fibra de vidrio son los más utilizados, en torno al 95% del volumen total de composites. En comparación, en Europa durante el 2018 hubo una demanda de cuarenta mil toneladas de composites de fibra de carbono (Dr. Elmar Witten 2018). No obstante, la demanda de la fibra de carbono está creciendo significativamente y se prevé un crecimiento aun mayor para los próximos años, tal y como se puede ver en la Figura 1.

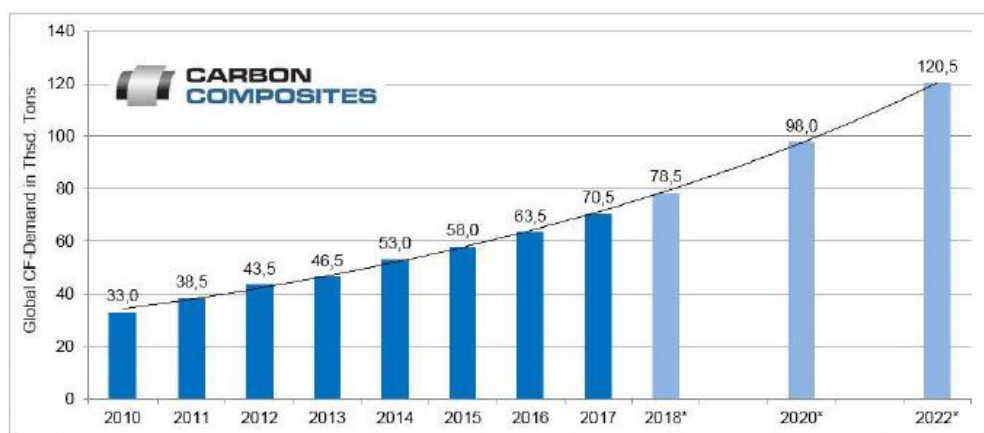


Figura 1. Desarrollo de la demanda global de fibra de carbono en miles de toneladas (Dr. Elmar Witten 2018)

3. OBJETIVOS Y ALCANCE

El objetivo principal de este proyecto es la optimización del proceso de recuperación de las fibras de refuerzo de materiales compuestos desechados. Para ello se ha utilizado el método de pirólisis-oxidación y se han variado las condiciones de proceso, con el fin de determinar la manera más eficiente de recuperar fibras procedentes de residuos de composites de fibra de vidrio y de fibra de carbono.

En el caso de la fibra de vidrio, se pretende recuperar el 100% de la fibra sin ningún resto de resina, ya que la fibra de vidrio no se degrada a las altas temperaturas de pirólisis (500 - 600°C), ni con la atmósfera (nitrógeno o aire) que se utilice en el proceso de recuperación.

Por el contrario, la fibra de carbono se puede oxidar perdiéndose material al someterlas a altas temperaturas y atmósferas con oxígeno. Por ello el objetivo de este trabajo ha sido estudiar las condiciones que permitan recuperar la máxima cantidad de fibra sin resina y lo menos dañada posible.

El estudio de pirólisis-oxidación se ha realizado mediante un analizador termogravimétrico (TGA), en concreto el TGA-701 de Leco. Mediante el TGA las muestras se han sometido a distintas temperaturas y atmósferas (nitrógeno, aire). Los resultados obtenidos se han tratado con los programas Minitab y Design Expert, para mediante el diseño factorial 2k determinar las condiciones a las que se han de tratar los materiales para recuperar fibras de la mejor calidad.

Las muestras que se han utilizado proceden de desechos de fabricación de aviones y palas de los molinos eólicos. Dentro de estas muestras hay composites de fibra de vidrio y de fibra de carbono, incluyendo también sus formas pre-impregnadas (prepreg).

4. BENEFICIOS

Los beneficios que se pueden derivar de este trabajo, si fruto del mismo se desarrolla el proceso a escala industrial, se pueden dividir en tres grandes grupos:

- **Económicos:** Optimizar un método mediante el cual se consiguen valorizar los materiales compuestos desechados, puede llegar a hacer que se desarrollen procesos industriales económicamente viables de recuperación de las fibras. De esta manera, se podrían obtener beneficios económicos, tanto para las empresas que exploten la tecnología como para los que consumen fibras vírgenes que podrían sustituirlas por fibras recicladas de menor precio.
- **Ambientales:** Al recuperar materiales que de otra forma irían a vertedero o a incineración, se evitan los posibles daños medioambientales que estos pudiesen producir. Por otro lado, la recuperación de las fibras haría que disminuyan las necesidades de fabricación, por lo que se reduciría el gasto de materias primas y energético debido a la producción de las fibras, sobre todo en el caso de las de fibra de carbono debido a su alto coste de fabricación.
- **Sociales:** En la sociedad actual se busca constantemente la prevención de la generación de residuos debido a los grandes problemas de contaminación que suponen. Si no es posible prevenir, hay que intentar reutilizar o reciclar el material, que es el objetivo de este trabajo, de esta forma se conseguiría la disminución de la contaminación que pudiera generar los residuos de estos composites y un notable ahorro de materias primas y energía, lo que es un importante beneficio para la sociedad. Además, se generaría nueva tecnología alrededor de esta novedosa forma de recuperación de las fibras de los composites, obteniéndose así nuevos puestos de trabajo y líneas de desarrollo en torno a ella.

5. ANÁLISIS DEL ESTADO DEL ARTE

5.1 Mercado

El consumo de los materiales compuestos no para de crecer año a año. Esto se debe a que estos materiales presentan mejores cualidades de ligereza, resistencia a cambios de temperatura, resistencia a la corrosión, mejores prestaciones mecánicas, etc. frente a los materiales convencionales. Una parte del abaratamiento de la producción es debido a las mejoras tecnológicas, esto también ha hecho que aumente el consumo de materiales. Hoy en día los composites se pueden encontrar en todo tipo de mercados como en el de la construcción, transporte, deportivo, industrial, etc. En la Figura 2 se puede ver como en el mercado estadounidense los materiales compuestos que más dinero mueven son claramente los de fibra de vidrio y fibra de carbono, y como la tendencia es a que siga creciendo su consumo. Los composites de FC a pesar de producirse en mucha menor cantidad que los de FV tienen gran importancia en el mercado debido a su alto coste.

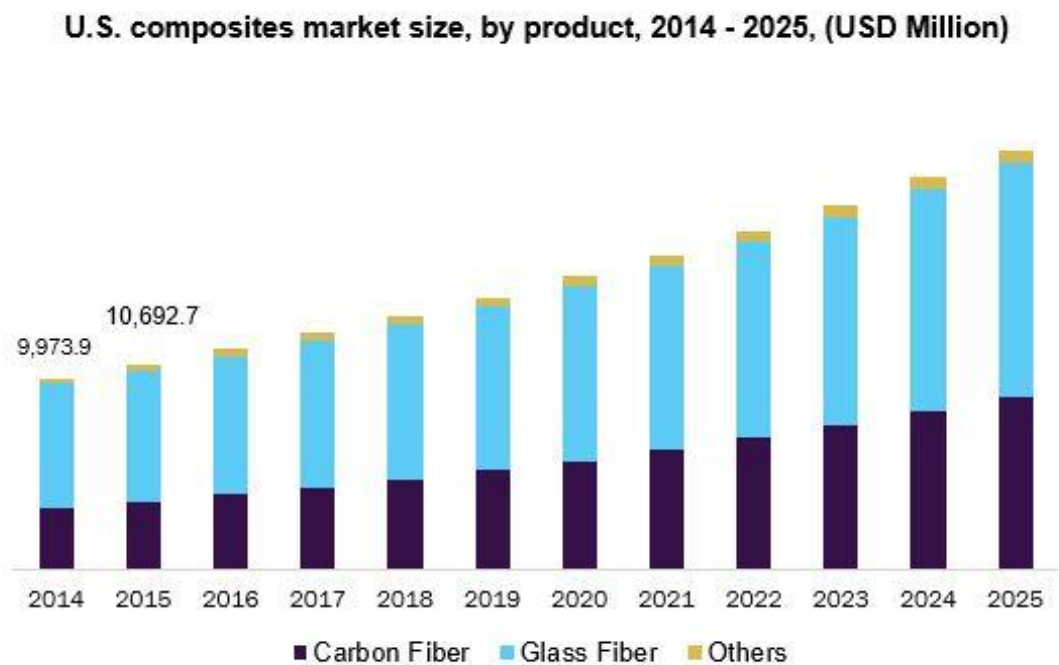


Figura 2. Estimación del crecimiento del mercado de composites usados en los Estados Unidos en millones de \$ (Grand View Research 2018)

5.2 Materiales compuestos de fibra de carbono

El uso de composites de fibra de carbono se espera que tenga un crecimiento mayor que los de fibra de vidrio (Grand View Research 2018). Durante el 2017 se fabricaron 70.500 toneladas de fibra de carbono, creciendo así un 11% respecto al año anterior, además si comparamos estos datos con los de 2010 en el que se fabricó en torno a 33.000 toneladas se observa que en apenas 7 años la producción de FC se ha doblado (Dr. Elmar Witten 2018). Estos datos nos muestran como el mercado de la fibra de carbono está creciendo muy rápidamente.

Durante el 2018 se fabricaron en torno a 78.500 toneladas de FC siendo Norteamérica la región en la que se fabricó la mayor parte (33%) con un crecimiento, también el mayor, del 13,3% respecto al año anterior. En Europa se fabricó el 27% y tuvo un crecimiento del 10,4%. En la Figura 3 se puede ver la fabricación de fibra de carbono por regiones durante el 2018. Este aumento en la producción de FC se debe al aumento en la demanda de composites de fibra de carbono, en concreto la demanda de CFRP aumento un 11,3% en el 2017 y se situó en torno a las 114.000 toneladas (Dr. Elmar Witten 2018).

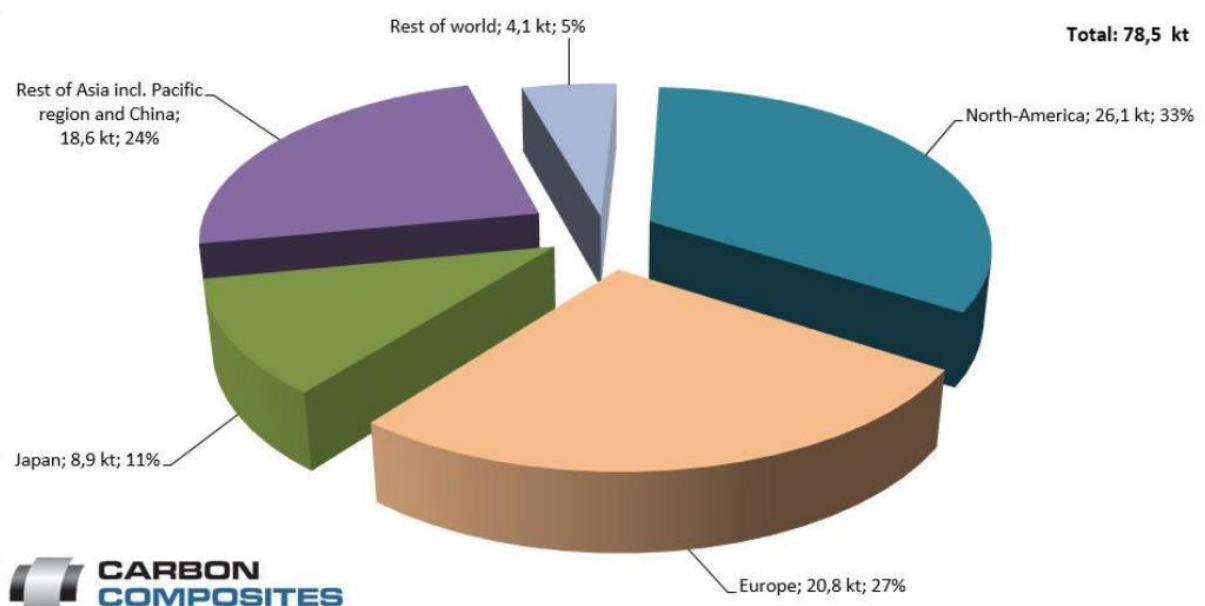


Figura 3. Cantidad de FC fabricada en 2018 (Dr. Elmar Witten 2018)

Los sectores industriales en los que los CFRP son más utilizados son en el aeronáutico con el 36% de la demanda, el automovilístico con el 24%, el eólico y el deportivo con el 13% ambos sectores. Dentro de estos sectores el que más ingresos ha obtenido es el aeronáutico con el 56% de los beneficios totales, esto se debe a que para este sector las calidades han de ser máximas por lo que los ingresos percibidos debido a estas mejores calidades son mayores (Dr. Elmar Witten 2018).

Dentro del sector aeronáutico el uso de composites de fibra de carbono ha aumentado ya que aportan las grandes ventajas de ser ligeros, no corroerse, resistir las variaciones de temperaturas y tener cierta flexibilidad. Debido a esto, en los últimos modelos de las grandes compañías de aviación, como el Airbus modelo A350 y el Boeing 787, en torno al 50% del peso es de CFRP (Grand View Research 2018). Como ejemplo del uso de estos materiales en aeronáutica, en la Figura 4 se puede ver un Boeing 787 cuyo fuselaje está formado por distintos composites entre los que destacan los de fibra de carbono.



Figura 4. Composición estructural Boeing 787 (Segui 2015)

Los composites de fibra de carbono pueden tener distintas matrices como son las poliméricas, cerámicas o metálicas. Entre ellas destacan las poliméricas ya que el 82,7% de los materiales compuestos de FC utilizan dicho tipo de matriz (Dr. Elmar Witten 2018). Por ello, en este trabajo las pruebas que se han realizado son con desechos de composites de fibra de carbono con matriz polimérica.

5.3 Materiales compuestos de fibra de vidrio

El mercado de los composites de fibra de vidrio va en aumento, solo en Europa en el año 2018 se fabricaron 1,141 millones de toneladas de GFRP lo que supone un crecimiento de en torno al 2,1% respecto al 2017 (Dr. Elmar Witten 2018). En comparación con el resto de composites que se comercializa, los materiales compuestos de fibra de vidrio son los dominantes.

El mayor consumo de GFRPs se da en los sectores del transporte y de la construcción, con un 36 y 35% del volumen total de composites de fibra de vidrio respectivamente (Dr. Elmar Witten 2018). En la construcción la fibra de vidrio se usa como aislamiento en forma de lana de vidrio, mientras que los composites de fibra de vidrio se usan para fabricar desde paneles para las paredes y techos, hasta tuberías y depósitos. Dentro del sector del transporte los composites de fibra de vidrio se usan en la fabricación de ciertas partes de la carrocería de los coches, camiones, autobuses, trenes, etc. También son importantes los sectores de la electrónica/electrodomésticos y el del deporte ya que entre ambos ocupan el 29% restante del mercado.

Debido a la crisis financiera de 2008 la fabricación de GFRP disminuyó bastante ya que uno de los grandes sectores afectados fue el de la construcción. En concreto llegó a bajar entorno a un 32% la producción de los composites de fibra de vidrio, aunque en la actualidad ya se están recuperando los valores de fabricación anteriores a la crisis (Dr. Elmar Witten 2018).

5.4 Importancia del reciclaje de composites

Debido al aumento en la producción y uso de materiales compuestos se está produciendo una mayor generación de desechos procedentes de las industrias productoras y de los productos que estas crean. Estos residuos en la actualidad se están enviando a vertederos o se eliminan mediante incineración.

Hoy en día se busca cada vez más la economía circular, consistente en que todos los desechos que se generan sean reutilizados o reciclados para generar otros productos. De esta forma se reduce la contaminación y además se consiguen beneficios económicos de un producto que antes tenía poco o nulo valor.

En Europa se busca continuamente la sostenibilidad en los nuevos procesos de producción y fabricación que salen al mercado. Viendo el crecimiento que tienen los composites, y que apenas se han implantado plantas de reciclaje de estos, existe una necesidad de desarrollar un sistema eficiente de reciclaje de estos para disminuir las grandes cantidades de residuos generados. Si bien es cierto que las cantidades de materiales compuestos de fibra de vidrio y de fibra de carbono son muy distintas, ya que las de fibra de vidrio ocupan casi la totalidad del mercado de composites, 95% frente al 2% de la FC, es necesario buscar una solución a ambos problemas ya que el uso de los composites de FC está creciendo a un ritmo muy elevado, en torno al 11% anual (Dr. Elmar Witten 2018). Como se ha visto, en cuanto a los composites de fibra de carbono se espera un gran crecimiento, tanto es así que para el año 2050 se ha estimado que la generación de residuos de estos llegue en torno al medio millón de toneladas como se puede ver en la Figura 5.

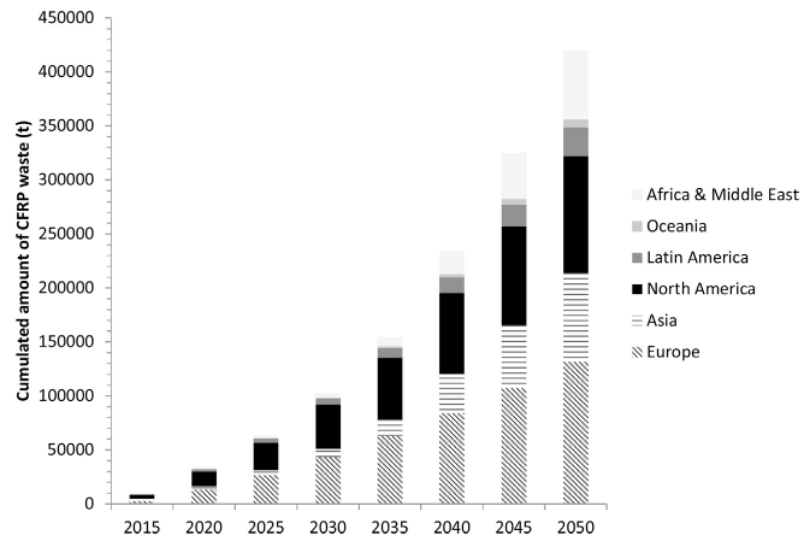


Figura 5. Generación estimada de residuos de FC (Anaële Lefeuve 2017)

A parte de las razones ambientales de la sostenibilidad, también están las económicas, ya que el coste de energía necesario para fabricar fibra nueva es muy superior al que se necesita para recuperarla, como se puede ver en la Figura 6 donde se expone la cantidad de energía necesaria para fabricar un kilogramo de fibra virgen contra la cantidad de energía necesaria para obtenerla mediante diferentes tipos de reciclado. Otra de las ventajas de reciclar estos desechos es la disminución del espacio que estos ocupan en los correspondientes vertederos.

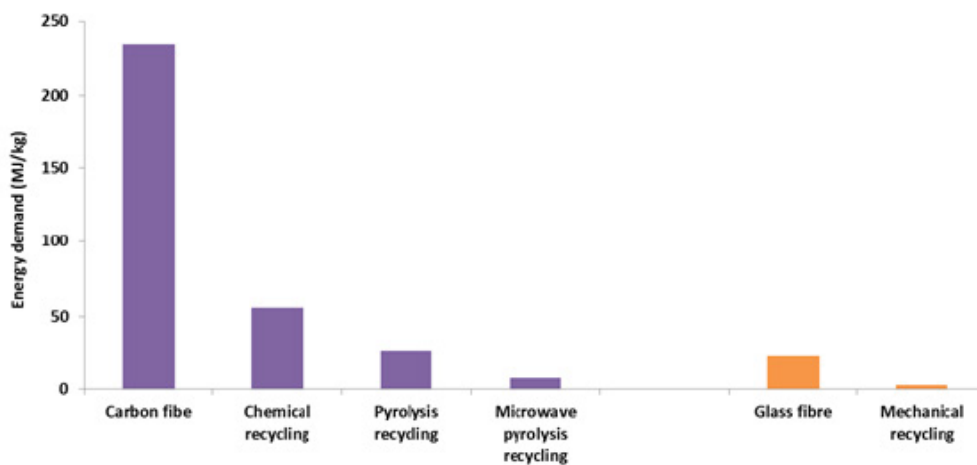


Figura 6. Coste de producción de fibra nueva vs reciclaje (Stella Job 2016)

Uno de los problemas del reciclaje de las fibras procedentes de los composites desechados es la calidad de estas, ya que dentro del mercado hay gran variación de calidades. Este problema se puede solucionar separando por calidades antes de proceder a la obtención de las fibras, consiguiéndose así una mayor homogeneidad en el producto final.

Gracias al reciclaje de las fibras de los materiales compuestos la industria se ahorrará grandes costes en la creación de productos que utilicen dichos materiales y el medio ambiente recibirá una menor cantidad de contaminación procedente de estos sectores.

5.4.1 Usos del material reciclado

Los distintos productos que se pueden obtener del reciclaje de los materiales compuestos, como son las fibras o las resinas, se pueden utilizar para múltiples funciones. Por ejemplo, las resinas poliméricas se pueden usar como combustible para generar energía debido, al alto poder calorífico que poseen. También, dependiendo del método de reciclaje se pueden obtener materiales valiosos procedentes de dichas matrices, principalmente en forma gas o líquida (Stella Job 2016).

Por otra parte, los usos de las fibras recuperadas se pueden dividir en dos grandes grupos:

- **Materiales de uso como carcasa:** Para este tipo de uso se requiere determinar perfectamente las propiedades de los materiales reciclados ya que el uso que se le va a dar depende de su resistencia mecánica principalmente. En la actualidad el sector aeronáutico está estudiando como introducir materiales compuestos reciclados en los nuevos modelos de aeronaves. En el sector de la automoción ya se están usando algunas piezas recicladas de composites,

como espejos retrovisores, paneles laterales de las puertas, asientos, etc. (Soraia Pimenta 2014). Además, se usan este tipo de FC recuperadas en la fabricación de prótesis médicas (uso estructural) o para materiales de construcción, ver Figura 7.



Figura 7. Prótesis de pierna y material de construcción de FC reciclada (Gaurav Nilakantan 2018)

- **Materiales para otros usos:** Las aplicaciones de las FC recuperadas en otro tipo de usos son más abundantes, ya que no se requieren especificaciones tan exigentes. Algunos ejemplos son: protectores electromagnéticos, protectores térmicos debido a su baja conductividad térmica, discos de freno carbocerámicos que utilizan algunos modelos de coches deportivos y de competición (Soraia Pimenta 2014), etc. También se está extendiendo el uso de las FC recicladas para funciones meramente estéticas y ornamentales como carcasas para móviles, joyería, mobiliario, etc.

6. ANÁLISIS DE ALTERNATIVAS

La gestión de residuos de composites puede seguir dos vías, la del reciclado y la del no reciclado. En la actualidad, en la mayoría de los casos los residuos de materiales compuestos siguen la vía del no reciclado, y se depositan en vertedero o se incineran. A pesar de que gran parte de estos residuos no se reciclan, se están llevando a cabo investigaciones y desarrollos en torno a nuevas tecnologías y mejorando algunas ya existentes que permiten el reciclado de composites. Este auge en el desarrollo del reciclaje de composites es debido al aumento de la cantidad de residuos de materiales compuestos que se están produciendo y a la cada vez más promocionada economía circular, una cuyos objetivos fundamentales es que los residuos que se producen en las industrias sean las materias primas de otras. A continuación, se exponen algunas de las tecnologías desarrolladas tanto para la recuperación de la fibra de carbono como para la de vidrio.

6.1 Reciclado mecánico

En el reciclaje mecánico, primero los residuos de los materiales compuestos de FC y FV se cortan y rompen a baja velocidad hasta un tamaño de unos 50-100 mm. Estos trozos cortados se introducen en un molino de martillos, el cual gira a gran velocidad, y los reduce a un tamaño de entre 50 μm y 10 mm. Tras estos procesos el material entra en una serie de ciclones y tamices en los cuales se separan en 2 fracciones, una de material con bajo contenido en fibras y alto contenido en resina, menos densos, y otra de alto contenido en fibras y poca resina, más densos (Yongxiang Yang 2011).

Este tipo de proceso tiene como ventajas el que se recupera tanto la fibra como la matriz, y que no se utilizan materiales peligrosos para la salud o el medio ambiente. Su principal desventaja es que no se llega a separar completamente la fibra de la matriz, además al someterse a cortes y roturas las fibras pierden gran parte de sus

propiedades mecánicas, perdiendo su estructura y obteniendo trozos de fibra relativamente cortos. Por lo que sus posibles usos se ven limitados.

Uno de los usos de las fracciones obtenidas mediante reciclaje mecánico es la reincorporación en otros composites como material de refuerzo, aunque esta aplicación está limitada a un 10% del peso del producto final debido a la pérdida de propiedades mecánicas comentadas anteriormente (Stella Job 2016). Otra aplicación de estos materiales recuperados es en la industria de la construcción, ya sea para relleno en asfalto, como de hormigón (Soraia Pimenta 2014). La fracción rica en resina se puede usar para obtener energía ya que posee un alto poder calorífico. Una aplicación preferente en el caso de los residuos de fibra de vidrio es utilizarlos en la fabricación de cemento para generar el clinker debido a los minerales del vidrio, borosilicato de aluminio, y a la energía que se desprende al combustionar la resina (Stella Job 2016).

6.2 Reciclado químico

Mediante el reciclaje químico de los composites, lo que se consigue es separar las fibras de la matriz. Este proceso consiste en someter los residuos a una serie de reacciones termoquímicas conocidas como solvólisis, en las que se usa un disolvente a temperaturas entre 350 – 500 °C, para disolver la resina polimérica separándola de las fibras. Se está investigando el uso de múltiples disolventes, temperaturas, presiones y catalizadores (Stella Job 2016). Algunos de los solventes usados son: agua supercrítica (hidrólisis), glicoles (glicólisis), alcoholes supercríticos y ácidos (digestión ácida), como el ácido acético (Yongxiang Yang 2011).

Este tipo de métodos se estudian principalmente para recuperar fibras de carbono, ya que las fibras de vidrio se pueden deteriorar por la aplicación de los disolventes (Stella Job 2016). Algunas de las ventajas de este tipo de procesos son: 1) que las temperaturas requeridas no son muy elevadas, menos de 500°C, por lo que el consumo de energía es menor al de otros métodos como los térmicos; 2) que las fibras

que se recuperan mantienen del orden del 90% de las propiedades que poseen las fibras vírgenes, y además se obtienen limpias y con la longitud original; 3) que también se pueden recuperar productos aprovechables procedentes de la resina (Soraia Pimenta 2014).

En cuanto a las desventajas uno de los principales problemas es que debido al uso de ciertos productos químicos puede conllevar riesgo para la salud de los trabajadores, y que algunos de los subproductos que se generan pueden ser muy perjudiciales para el medio ambiente. Por otro lado, también se produce una reducción en la capacidad de adhesión de las fibras lo que provoca una peor unión entre la resina y la fibra al fabricar de nuevo composite (Soraia Pimenta 2014). Por último, también hay que mencionar el alto coste que puede implicar el uso de cantidades masivas de disolventes

Este método de reciclado de composites está todavía en fase de investigación y desarrollo a escala de laboratorio, aunque ya hay algunas empresas que están realizando plantas piloto, como por ejemplo Panasonic (Stella Job 2016).

6.3 Reciclado térmico

Existen dos alternativas de reciclado térmico, que se exponen a continuación.

6.3.1 Combustión en lecho fluidizado

La combustión en lecho fluidizado que quema la resina permitiendo así recuperar las fibras. Este método solo se ha realizado a escala de laboratorio y se están poniendo en marcha algunas plantas piloto. Este proceso comienza con la rotura de los materiales compuestos a un tamaño de en torno a 25 mm, una vez cortados los trozos entran en una cámara donde se encuentra un lecho formado por una malla metálica y

arena de sílice, a través del cual pasa una corriente de aire a una temperatura de entre 450 - 550 °C. Esta corriente de aire caliente hace que la resina polimérica combustione y las fibras queden limpias, el gas generado y las fibras son arrastrados por la corriente hasta un ciclón, en el cual las fibras se precipitan al fondo y son recogidas, mientras que los gases salen por la parte superior del ciclón. Estos gases son enviados a un postquemador donde acaban de oxidarse y generan energía que puede ser utilizada para calentar el aire de entrada al lecho fluidizado. En la Figura 8 se puede ver un esquema de este sistema (Soraia Pimenta 2014).

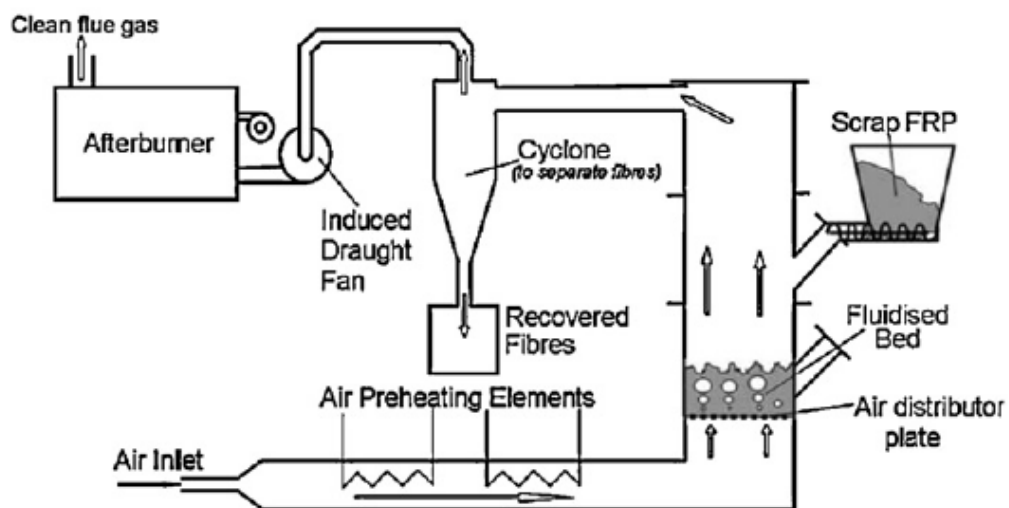


Figura 8. Sistema de lecho fluidizado (Yongxiang Yang 2011)

En cuanto a las ventajas de este proceso cabe destacar que sirve para la recuperación tanto de fibras de carbono como de vidrio. Además, permite la recuperación de las fibras de materiales contaminados con pinturas, barnices, etc. y permite valorizar composites mixtos. Otra de las ventajas es que las fibras recuperadas se obtienen limpias de cualquier contaminante (Soraia Pimenta 2014). Por último, gracias al postquemador de los gases se obtiene energía que se puede usar para precalentar el aire, de esta forma se pueden reducir los costes energéticos del proceso.

Sim embargo este proceso también presenta desventajas importantes, como son que las fibras se rompen a un tamaño menor al original y que las fibras pueden también sufrir una cierta oxidación deteriorándose sus propiedades como por ejemplo una pérdida de rigidez de entorno al 25% (Stella Job 2016) y una pérdida de dureza de entre el 25 - 50% (Soraia Pimenta 2014).

6.3.2 Pirólisis – Oxidación

El método de pirólisis – oxidación permite la recuperación de las fibras por un lado y gases y otros subproductos provenientes de la volatilización de la resina por el otro. Este tipo de reciclaje de composites consiste en introducir los residuos de los materiales compuestos en un horno en el cual se calientan en ausencia de oxígeno hasta una temperatura de entre 350 – 700 °C (Khalil 2018). De esta forma se consigue volatilizar la matriz polimérica de los composites, quedando las fibras sueltas, si bien suelen quedar contaminadas con restos de materia carbonosa. Para eliminar esta materia carbonosa y dejar las fibras limpias, deben someterse a un tratamiento con oxígeno y alta temperatura (≈ 500 °C) para de esta forma oxidar los restos carbonosos que quedan impregnados en las fibras.

Entre las ventajas de este método cabe señalar: 1) que sirve tanto para GFRP como para CFRP; 2) que las fibras obtenidas mantienen cerca del 90% de las propiedades de las fibras vírgenes (Stella Job 2016); 3) que no es necesario trocear las piezas por lo que se recuperan fibras largas; 4) que no se usan disolventes químicos y 5) que se recuperan gases y líquidos procedentes de la volatilización de la resina a los que pueden dárseles diversos usos, ya sea generación de energía u obtención de productos químicos valiosos (Soraia Pimenta 2014).

En cuanto a las desventajas de este proceso se encuentra la posibilidad de que pese a la etapa de oxidación queden restos carbonosos en las fibras, que los gases y líquidos producidos necesitan postratamiento para su aprovechamiento y que la

calidad de las fibras obtenidas es muy sensible a los parámetros que se utilicen durante el proceso tanto durante la pirólisis como durante la oxidación (Soraia Pimenta 2014).

Para la realización de este trabajo se ha elegido el método de pirólisis – oxidación ya que actualmente es el único proceso que ha tenido algún desarrollo a escala industrial debido a que es la forma más económica y que menos impacto tiene sobre la salud y el medio ambiente (A. Lopez-Uriónabarrenechea 2019). A continuación, se citan algunas empresas que usan la pirólisis – oxidación como método de reciclaje de CFRP ELG Carbon Fibre, Milled Carbon Group en Reino Unido, MIT-RCF en Estados Unidos, CFK Valley en Alemania o Karborek en Italia (Soraia Pimenta 2014).

7. ANÁLISIS DE RIESGOS

El presente trabajo al igual que cualquier otro proyecto o trabajo puede conllevar riesgos de mayor a menor magnitud, por lo que es importante realizar un análisis de riesgos. La magnitud de un riesgo es función de la probabilidad de producirse y de las consecuencias o impacto del daño. En la Tabla 1 se presenta una matriz de la magnitud del riesgo en función de la probabilidad y el impacto, que es lo que se va a utilizar para valorar los riesgos en este trabajo.

Tabla 1. Matriz de probabilidad - impacto

		IMPACTO				
		Muy bajo	Bajo	Moderado	Alto	Muy alto
PROBABILIDAD	Raramente	Bajo	Bajo	Bajo	Moderado	Moderado
	Difícilmente	Bajo	Bajo	Moderado	Moderado	Alto
	Posible	Bajo	Moderado	Moderado	Alto	Alto
	Probable	Bajo	Moderado	Moderado	Alto	Alto
	Casi seguro	Moderado	Moderado	Alto	Alto	Alto

A continuación, se van a describir algunos de los riesgos asociados a este trabajo:

- Riesgos medioambientales: debido al calentamiento de las muestras de residuos de composites, se emiten gases de la volatilización de la resina y de la oxidación de las FC. La probabilidad de este riesgo se clasifica como “casi seguro”, ya que en todos los ensayos se va a generar gases tóxicos, pero el impacto se cataloga como “bajo”, debido a que la cantidad de muestra usada en cada ensayo es muy pequeña. Por lo tanto, la magnitud del riesgo según la

Tabla 1 resulta ser “moderado”. Para disminuir este riesgo hay instalado un sistema de filtración en el equipo utilizado en el cual se recogen los productos más tóxicos generados evitando así que se emitan al exterior. Otro riesgo medioambiental es el de los residuos sólidos procedentes de los análisis. El impacto y la probabilidad son como en el caso anterior “casi seguro” y “bajo” respectivamente, ya que siempre va a haber restos sólidos y las cantidades que se usan son muy pequeñas, consecuentemente la valorización de este riesgo es también “moderado”. Para disminuir este riesgo prácticamente a cero, los residuos sólidos se depositan en un contenedor específico para su posterior gestión, por parte de una empresa de gestión de residuos contratada por la universidad.

- Riesgos de seguridad: En este trabajo se utilizan gases a presión: nitrógeno y aire comprimido. La probabilidad de un accidente con estos gases se clasifica como “raramente probable”, pero el impacto se considera “muy alto”. En el caso del aire comprimido como lleva oxígeno que es un comburente en caso de fuga puede aumentar la concentración de oxígeno en el ambiente, lo que conlleva un aumento de la probabilidad de que se inicie un fuego, así como aumentar la velocidad de combustión avivándose el fuego. En cuanto al nitrógeno, si hay una fuga este puede desplazar el oxígeno del ambiente dando lugar a un déficit de oxígeno peligroso para la salud. La combinación de probabilidad e impacto da lugar a que el riesgo de seguridad sea, según la Tabla 1 “moderado”. Para disminuir estos riesgos se deben evitar las fugas de gases, para lo cual hay que hacer revisiones periódicas y un mantenimiento adecuado de las instalaciones de gas. Asimismo, el personal que trabaje con estas instalaciones ha de seguir una serie de protocolos de seguridad sobre su uso y manejo.
- Riesgos de planificación: como el equipo de análisis termogravimétrico TGA del laboratorio instrumental no se utiliza solo para la realización de este trabajo, es posible que no se puedan realizar en el tiempo preestablecido ciertos ensayos, ya sea porque el TGA lo esté usando otra persona, o porque las bombonas de gases no tengan suficiente presión. La probabilidad de este riesgo se clasifica

como “posible”, ya que durante la realización de este trabajo había tres personas más trabajando con el TGA. El impacto se considera “moderado” debido a que si no se puede realizar algún ensayo en el momento planificado se puede seguir avanzando en otros aspectos del trabajo. En consecuencia, la magnitud del riesgo según la Tabla 1 resulta “moderada”. Para disminuir este riesgo se ha fijado un calendario entre todos los usuarios del TGA, y se ha establecido un procedimiento de trabajo según el cual cuando las bombonas de gases llegan a cierto nivel se piden nuevas bombonas para que estén disponibles en el momento en que las primeras se agoten.

- Riesgo de averías del equipo de laboratorio utilizado: el TGA puede descalibrarse o estropearse, la probabilidad de este riesgo se cataloga como “raramente” según la Tabla 1, ya que este tipo de equipamiento es muy fiable. El impacto de que ocurriese algo así se clasifica como “muy alto” debido a que si no se detecta a tiempo puede generar errores en los datos recogidos. Si se detecta a tiempo va a implicar retraso en el trabajo y gasto económico, si no se arregla a tiempo imposibilitaría realizar los ensayos. Para disminuir la probabilidad de este riesgo hay que llevar a cabo periódicamente una comprobación de la calibración del equipo, así como un correcto y regular mantenimiento de este.
- Riesgos en relación a la calidad de los resultados: cabe la posibilidad de que los datos obtenidos de los ensayos no sean correctos. La probabilidad de este riesgo se clasifica como “difícilmente” según la Tabla 1, ya que si se controlan correctamente los ensayos se puede detectar cuando los resultados no son correctos. El impacto si se materializa este riesgo se considera “alto” debido a que si se detectan a posteriori fallos a la hora de realizar alguna medición esta se puede volver a repetir. La magnitud de este riesgo en base a su impacto y probabilidad es según la Tabla 1 “moderado”. Para disminuir este riesgo, se debe comprobar que los parámetros de operación introducidos en el equipo son los correctos, y se ha de hacer un seguimiento “in situ” durante el ensayo. Asimismo, los datos obtenidos se han de comparar con los resultantes de otros

experimentos a fin de valorar si hay anomalías o incongruencias. Además, es muy conveniente que una segunda persona inspeccione los datos obtenidos.

8. DESCRIPCIÓN DE LA SOLUCIÓN

8.1 Muestras de composites utilizadas

Las muestras tanto de fibra de vidrio como de fibra de carbono, que se han utilizado para la realización de este trabajo, proceden del sector aeronáutico y del sector de las energías renovables (eólica), que son dos de los grandes sectores en los que más utilizan los composites. En concreto las muestras proceden de la fabricación de aviones y de la fabricación de palas eólicas, proporcionadas respectivamente por Airbus y Gamesa.

Las muestras utilizadas han sido de dos tipos bien diferenciadas:

- Fibras pre-impregnadas (prepregs): las cuales consisten en unas pocas láminas de tejido impregnadas de resina. En este estado el material es de fácil manejo a la hora de fabricar piezas ya que es relativamente flexible, y para producirla no requiere la adición de más resina para realizar el curado para producir la pieza final. Estas muestras debido a su pequeño grosor se pueden cortar mediante tijeras, en concreto para que quepan dentro de los crisoles del equipo TGA a utilizar se recortaron a un tamaño de 1x1 centímetros. Se han recibido muestras de prepregs tanto de fibra de vidrio como de fibra de carbono.
- Composites curados: estas muestras son trozos gruesos formados por un gran número de láminas de tejido, impregnadas de resina y curadas. Debido a esto las muestras son muy rígidas, por lo que, para cortarlas al tamaño deseado de 1x1 centímetros ha sido necesario el uso de una máquina de corte de control numérico computerizado (CNC), la cual mediante fresa ha permitido recortar las muestras al tamaño deseado. En la Figura 9 se presenta una imagen de las muestras una vez cortadas. En concreto la pieza superior de color claro está compuesta de fibra de vidrio unidireccional y procede de Gamesa, la inferior izquierda está formada principalmente por fibra de carbono unidireccional, junto con alguna lámina de fibra de vidrio, y también proviene de Gamesa, y la pieza

inferior derecha está formada por fibra de carbono bidireccional y procedo de Airbus.

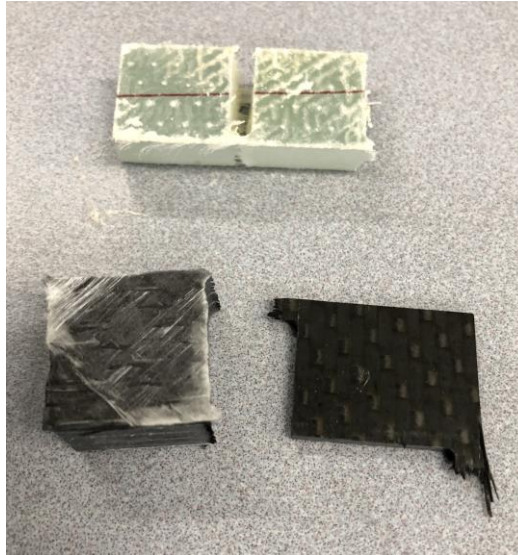


Figura 9. Muestras de CFRP y GFRP curadas

8.2 Equipamiento utilizado

El equipo utilizado para realizar los ensayos es una balanza de análisis termogravimétrica (TGA) acoplada a un ordenador mediante el cual se ajustan los parámetros del ensayo y en el que se van mostrando los resultados en tiempo real. Para el funcionamiento del TGA se requiere suministro tanto de aire como de nitrógeno. Para cortar las muestras se ha utilizado una máquina de control numérico computerizado CNC. Además, se ha utilizado pequeño equipamiento como tijeras, crisoles, guantes de nitrilo, pinzas, bata y mascarilla específica para fibras indispensable a la hora de cortar mediante la máquina de control numérico.

8.2.1 Balanza de análisis termogravimétrico

La balanza termogravimétrica utilizada es el modelo de Leco (TGA-701) ver Figura 10. Este tipo de dispositivo consiste en un horno con un platillo rotatorio, accionado por

aire comprimido, en el cual se colocan los crisoles (ver Figura 11) donde van las muestras.

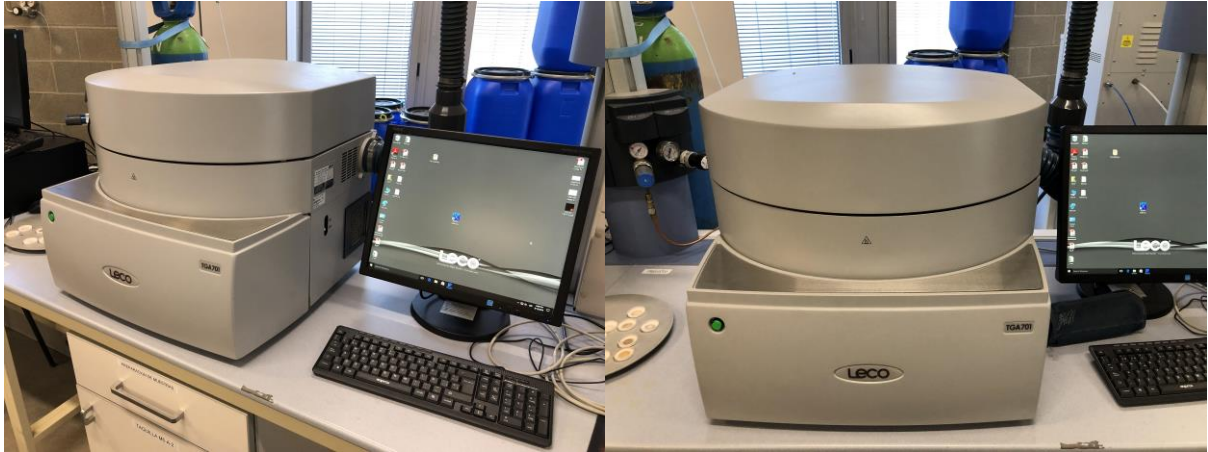


Figura 10. TGA 701 de Leco



Figura 11. Crisol

El funcionamiento del TGA consiste en ir calentando el horno a la vez que se van pesando continua y rotativamente los crisoles. Las condiciones y tiempo que se van a

utilizar en los ensayos se introducen en el ordenador que está conectado al TGA. En él se puede introducir las temperaturas, tiempos, velocidad de calentamiento y enfriamiento, y el tipo de atmósfera ya sea aire o nitrógeno. Para la realización de este trabajo se usa nitrógeno para las fases de pirólisis y aire para las de oxidación. El ordenador también muestra los pesos de las muestras al introducirlas. El peso máximo admitido en cada crisol es de 20 gramos. Mediante el ordenador se programa el método del análisis y los datos a determinar: ya sea la pérdida de humedad, la pérdida de peso a una determinada temperatura, la cantidad de cenizas o materia mineral, la cantidad de volátiles, etc. En este trabajo los datos estudiados han sido la pérdida de peso en las fases de pirólisis y de oxidación.

8.3 Parámetros de operaciones estudiados

Los parámetros más significativos en el proceso de pirólisis-oxidación son: la temperatura de pirólisis, la temperatura de oxidación y el tiempo de oxidación. El tiempo de pirólisis no se tiene en cuenta debido a que durante la pirólisis se va eliminando la matriz, pero las fibras solo se ven afectadas por la temperatura a la que se realiza el ensayo y no por la atmósfera, ya que en la pirólisis es nitrógeno que no tiene reactividad con las fibras. Las temperaturas de pirólisis a las que se ha trabajado han sido como máximo 600 °C ya que la degradación de la fibra por debajo de esta temperatura es baja (Yongxiang Yang 2011). En la etapa de oxidación sí que es muy importante el tiempo ya que las FC pueden degradarse por oxidación. Por lo tanto, y tomando de referencia el trabajo sobre recuperación de fibras de residuos de composites realizado en años anteriores por el equipo investigador con el que se ha realizado este trabajo, se han establecido los valores mínimos (-) y máximos (+) de los tres parámetros a estudiar en los ensayos. En la Tabla 2 se recogen los factores de experimentación con dichos valores máximos y mínimos.

Tabla 2. Factores de experimentación

Factores		Dominio Experimental	
		Nivel (-)	Nivel (+)
x_{TP}	Temperatura de pirólisis (°C)	400	600
x_{TO}	Temperatura de oxidación (°C)	500	600
x_t	Tiempo de oxidación (min)	0	120

Con estos valores se aplica el diseño factorial de experimentos 2^k , el cual se explica en el apartado 10 de este trabajo. En resumen, lo que se trata de conseguir mediante esta forma de experimentación es determinar los valores óptimos para la recuperación de la FC y FV por pirólisis-oxidación con el menor número de experimentos posible (Ferré 2003). Para ello se ha hecho la matriz de experimentos recogida en la Tabla 3, en la que se recogen los parámetros a utilizar en cada ensayo para cada muestra. Según la formulación del diseño factorial 2^k , el número de ensayos por muestra es dos elevado al número de parámetros que se van a variar, en este caso tres, por lo que da un resultado de ocho experimentos por muestra.

Tabla 3. Matriz de experimentos

Matriz de experimentos				Plan de experimentación		
N.º	X _{TP}	X _{TO}	X _t	Temp. Piro. (°C)	Temp. Oxi. (°C)	Tiempo Oxi. (min)
1	-	-	-	400	500	0
2	+	-	-	600	500	0
3	-	+	-	400	600	0
4	+	+	-	600	600	0
5	-	-	+	400	500	120
6	+	-	+	600	500	120
7	-	+	+	400	600	120
8	+	+	+	600	600	120

8.4 Ensayos termogravimétricos

A la hora de realizar los ensayos primero se preparan los crisoles en los cuales se colocarán las muestras. Para ello primero se limpian, luego se meten en una estufa a 120 °C durante un día y tras extraerlos de la estufa se colocan directamente en un desecador donde se mantienen al menos 5 horas. De esta forma se evita que los crisoles tengan humedad ya que dicha humedad se perdería durante el ensayo en el TGA dando lugar a resultados erróneos por no corresponder las pérdidas de peso exclusivamente al composite.

Una vez que las muestras cortadas tal y como se ha comentado en el apartado 8.1 y con los crisoles preparados, se procede a encender el TGA y el ordenador al que está conectado. A continuación, se abren las llaves de los gases a utilizar (ver Figura 12) que como ya se ha dicho son nitrógeno y aire a 3,5 y 45 bares respectivamente. Siempre se comprueba previamente que las presiones de las instalaciones de gases son las necesarias para poder realizar los experimentos.

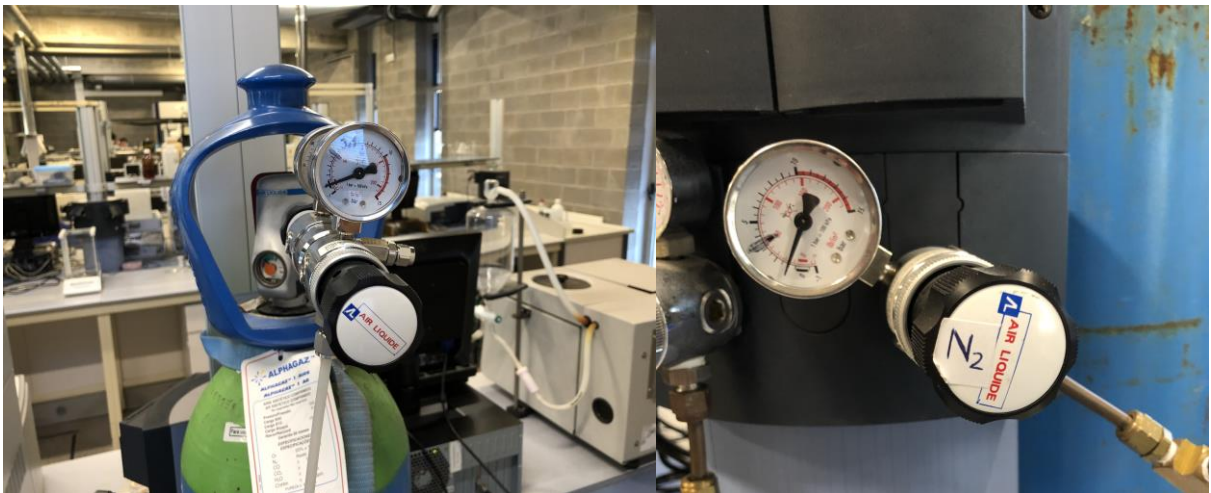


Figura 12. Llaves

Realizados los pasos anteriores se programa en el ordenador del TGA con los parámetros establecidos para el experimento. En este trabajo se han realizado dos tipos de ensayos:

1. **Ensayos para la determinación de la cantidad de fibra de carbono y/o de vidrio.** Siguiendo la norma (ASTM D3171-15) se ha determinado el porcentaje de fibras presentes en las muestras. La determinación se realiza a una temperatura de 550 °C en atmósfera de aire con, una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto, calentamiento que dura 26 minutos. Una vez alcanzada la temperatura deseada las muestras se mantienen una hora a esa temperatura en el caso de los prepreg, tanto los procedentes de Gamesa con los procedentes de Airbus, y en el caso de la muestra de CFRP de Airbus,

y 2 horas en el caso de las muestras de GFRP Y CFRP de Gamesa debido al mayor grosor de estas.

2. **Ensayos para determinar los valores óptimos para la recuperación de fibras por pirólisis-oxidación.** En estos ensayos se introducen los valores de los parámetros anteriormente indicados en la Tabla 3 (ver Figura 13). Con los resultados obtenidos y sabiendo cual es la cantidad de fibra que contenía cada muestra, se puede determinar las condiciones óptimas para recuperar las fibras con la mayor calidad posible. En estos ensayos también se determina como varía el peso de las muestras durante las distintas fases del proceso de pirólisis-oxidación, por lo que se introducen en el ordenador las fórmulas necesarias para calcular dichos datos (ver Figura 14).

Método: Fibras 2k-cal - TGA701 ×

Nombre de paso	Temp. inicio	Temp. fin	Velocidad de i	Tiempo de ra	Tiempo dete	Tiempo total	Tiempo máx.	At
Pirólisis*	30	400	3	02:03	00:00	02:03	02:03	Nit
Calentamiento	400	600	1	03:20	00:00	03:20	03:20	Nit
Oxidación	600	600	0	00:00	02:00	02:00	02:00	Aii

< >

Ayuda Agregar Insertar Eliminar Imprimir

OK Cancel Apply Help

Figura 13. Parámetros de ensayo introducidos en el ordenador del TGA

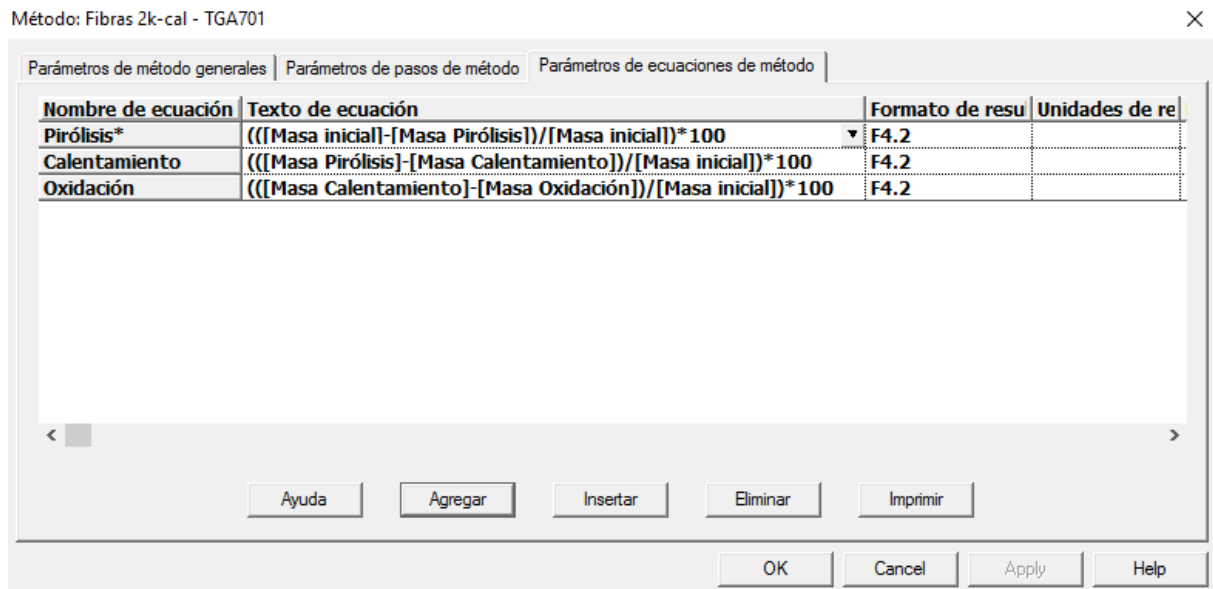


Figura 14. Fórmulas introducidas en el ordenador del TGA para determinar la pérdida de peso en cada caso

Para el segundo caso a la hora de introducir los parámetros del ensayo se ha seguido el siguiente procedimiento:

- El caudal de nitrógeno será bajo (3,5 litros por minuto) durante la pirólisis y durante las fases de calentamiento o enfriamiento hasta llegar a la temperatura oxidación. Durante las etapas de calentamiento o enfriamiento se ha decidido mantener en atmósfera de nitrógeno (pirólisis), ya que esta es menos dañina para las fibras que si se realizase en atmósfera con oxígeno.
- El caudal de aire será bajo (3,5 litros por minuto) durante el tiempo de oxidación.
- En la pirólisis se programará la velocidad de calentamiento a un ritmo de 3 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de pirólisis.
- La velocidad de calentamiento que pasa de la etapa de pirólisis a la de oxidación seleccionada será de 1 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de oxidación requerida.

- La velocidad de enfriamiento para pasar de la etapa de pirólisis a la de oxidación seleccionada será de 3 °C por minuto hasta alcanzar la temperatura de oxidación requerida.

Una vez programado los parámetros del ensayo se introducen los nombres de las muestras en el ordenador del TGA (ver Figura 15).

TGA701									
Base de datos Editar Ver Muestras Configuración Diagnósticos Mantenimiento Ayuda									
F1	F3	F5	F6	F7	F8	F9			
Información	Registrar	Analizar	Anular	Cubierta	Carrusel	Inicio			
Fila	Nombre	Fecha del a	Masa inicial	Método	Pirólisis	Calentamier	Enfriamient	Oxidación	
810	FVP5 1	5/24/2019	1.1109	Fibras 2k-cal	18.45	28.85		1.11	
811	FVP5 2	5/24/2019	1.1397	Fibras 2k-cal	19.47	28.43		1.10	
812	FVP5 3	5/24/2019	1.1431	Fibras 2k-cal	20.12	28.64		1.05	
813	FCP5 1	5/24/2019	0.6770	Fibras 2k-cal	20.00	15.86		3.72	
814	FCP5 2	5/24/2019	0.6775	Fibras 2k-cal	19.93	14.66		4.60	
815	FCP5 3	5/24/2019	0.6614	Fibras 2k-cal	19.93	14.67		2.58	
816	FVP7 1	5/27/2019	1.1889	Fibras 2k-cal	21.43	28.26		0.01	
817	FVP7 2	5/27/2019	1.0928	Fibras 2k-cal	22.11	28.16		0.01	
818	FVP7 3	5/27/2019	1.1567	Fibras 2k-cal	21.27	26.99		-0.00	
819	FCP7 1	5/27/2019	0.6778	Fibras 2k-cal	20.99	22.26		35.00	
820	FCP7 2	5/27/2019	0.6904	Fibras 2k-cal	20.87	30.32		49.11	
821	FCP7 3	5/27/2019	0.6893	Fibras 2k-cal	21.00	20.85		29.96	
822	FVP6 1	5/28/2019	1.1403	Fibras 2k-enf	48.84		0.46	-0.01	
823	FVP6 2	5/28/2019	1.1703	Fibras 2k-enf	49.41		0.25	-0.01	
824	FVP6 3	5/28/2019	1.2182	Fibras 2k-enf	48.58		0.51	-0.01	
825	FCP6 1	5/28/2019	0.6339	Fibras 2k-enf	35.89		1.76	2.27	
826	FCP6 2	5/28/2019	0.6529	Fibras 2k-enf	35.75		2.71	3.11	
827	FCP6 3	5/28/2019	0.6489	Fibras 2k-enf	37.97		3.07	2.42	

Figura 15. Nombres de las muestras

A continuación, se introducen los crisoles vacíos en el plato rotatorio del TGA (ver Figura 16) y este registra los pesos de los mismos. Después se añaden las muestras a cada crisol según el orden en que se han introducido. Para añadirlas se utiliza una pinza para evitar alteraciones en las muestras. En la pantalla del ordenador se puede ver el peso que está registrando la balanza, de esta forma se puede añadir la cantidad de muestra con precisión.



Figura 16. TGA + Crisoles

Una vez introducidas las muestras el TGA desarrolla el programa establecido. Al finalizar el ensayo se extraen los crisoles y se dejan enfriar, y a continuación se recogen los restos de las muestras en bolsas con cierre hermético (ver Figura 17). Los crisoles se limpian he introducen de nuevo en la estufa. Los se guardan en el ordenador del TGA para un futuro análisis y cálculo.



Figura 17. Muestras tras ensayos

9. PLAN DE TRABAJO

El plan de trabajo está compuesto por una serie de fases en las que se definen las actividades principales, quien las realiza, los recursos utilizados, la duración de las mismas y como dependen unas de otras. Además, se han establecido una serie de hitos como puntos de control y fechas relevantes del trabajo. A continuación, se describen las fases e hitos de este trabajo, que asimismo se recogen en la Tabla 4:

- **Fase general. Dirección del trabajo**

Esta actividad se extiende a lo largo de todo el trabajo y consiste en que el director del trabajo orienta al alumno sobre donde encontrar la información solo y que hacer. Asimismo, el director revisa los resultados que se han obtenido ido obteniendo y corrige el documento final elaborado por el alumno.

Recursos humanos: director de trabajo (35 horas)

Recursos materiales: ordenador (35 horas) y material de oficina

Duración: 14 semanas

- **Fase 1. Análisis y diseño del trabajo**

Se analiza la propuesta inicial del trabajo y se fijan tanto los objetivos, como el alcance del trabajo.

Recursos humanos: director de trabajo (5 horas), ingeniero junior (5 horas)

Recursos materiales: material de oficina y ordenador (10 horas)

Duración: 1 semana

- **Fase 2. Preparación de muestras**

Se realiza el pedido de las muestras y se cortan mediante una máquina de control numérico computerizado al tamaño requerido para ajustarse a los crisoles del equipo TGA a utilizar.

Recursos humanos: técnico de laboratorio (20 horas)

Recursos materiales: máquina de control numérico computerizado (10 horas) y ordenador (20 horas)

Duración: 1 semana

- **Fase 3. Ensayos**

Mediante el equipo TGA se realizan los ensayos necesarios para desarrollar este trabajo.

Recursos humanos: técnico de laboratorio (50 horas)

Recursos materiales: TGA (150 horas), material de oficina y material de laboratorio

Duración: 6 semanas

- **Fase 4. Análisis de resultados**

A la vez que se realizan los ensayos se analizan los resultados obtenidos para detectar si hay alguna anomalía o incoherencia en los mismos. Se guarda toda la información obtenida para luego presentar los resultados y conclusiones en el documento final del trabajo.

Recursos humanos: ingeniero junior (30 horas)

Recursos materiales: ordenador (30 horas) y material de oficina

Duración: 6 semanas

- **Fase 5. Redacción**

Se redacta el documento final del proyecto con toda la información obtenida. Se discuten los resultados obtenidos en los ensayos y se emiten conclusiones. Se demuestra que se han alcanzado los objetivos establecidos al inicio del trabajo.

Recursos humanos: ingeniero junior (165 horas)

Recursos materiales: ordenador (165 horas) y material de oficina

Duración: 6 semanas

10. CÁLCULOS Y RESULTADOS

Como ya se ha mencionado en este trabajo se han realizado dos tipos de ensayos, el primero para determinar la cantidad de fibras que poseen las distintas muestras y el segundo para determinar los valores óptimos del proceso para recuperar las fibras de cada muestra. Para determinar la cantidad de fibra de las muestras se sigue la norma (ASTM D3171-15 2015) tal y como se ha explicado en el punto 8.4 de este trabajo. Como se puede ver los resultados de la cantidad de fibra de las muestras se presentan en la Tabla 5, estos resultados varían dependiendo del tipo de muestra desde un 51% con la muestra de FVPG hasta un 73,5% con la FVCG.

Tabla 5. Muestras y su porcentaje de fibra

Código	Muestra	Porcentaje de fibra (% en peso)
FCPA	Fibra de carbono unidireccional pre impregnada de Airbus	66,0
FCCA	Fibra de carbono bidireccional curada de Airbus	63,5
FVPG	Fibra de vidrio unidireccional pre impregnada de Gamesa	51,0
FVCG	Fibra de vidrio unidireccional curada de Gamesa	73,5
FCPG	Fibra de carbono unidireccional pre impregnada de Gamesa	60,0
FCCG	Fibra de carbono unidireccional curada de Gamesa	65,5

El porcentaje de fibra en peso tanto de la muestra FCPA, como de la FCCA se conocía de antemano debido a un estudio anterior con dichas muestras realizado por el equipo investigador con el que se ha llevado a cabo este trabajo. Los resultados obtenidos con dichas muestras han permitido comprobar que el procedimiento dictado por la norma (ASTM D3171-15 2015) se realiza de manera correcta. Estas dos muestras, procedentes de Airbus, solo se han utilizado para esta comprobación y no se han estudiado en el proceso de pirólisis-oxidación.

Hay que señalar que al realizar los ensayos con las muestras de FVCG se encontraron discrepancias en los resultados atribuibles a que la muestra era heterogénea y en una de las zonas las muestras mostraban mucha menos cantidad de fibra (en torno al 48%) de fibra, que el resto de la misma. Debido a que había pocas muestras con menor cantidad de fibra, no se pudo realizar todos los ensayos con estas y por eso los resultados que se obtuvieron no se ven reflejados.

Para determinar cuál es la forma óptima de recuperar las fibras de las muestras de los residuos de composites estudiados se ha aplicado el diseño factorial 2^k . Este método permite obtener los valores óptimos, o cercanos a estos, con el menor número de experimentos posible. Como ya he mencionado en el apartado 8.3 en este trabajo se han considerado como fundamentales los siguientes 3 factores: la temperatura de pirólisis (x_{TP}), la temperatura de oxidación (x_{TO}) y el tiempo de oxidación (x_t). Los valores de estos parámetros con los que se experimentará se han presentado en la Tabla 2. Los valores que se toman son 2, mínimo y máximo, ya que mediante este método con conocer los valores extremos es suficiente para ver cómo afectan los factores al proceso. Como k es el número de factores y se han seleccionado 3, hay que hacer $2^3 = 8$ experimentos. Los experimentos se han realizado de manera aleatoria para evitar condicionamientos a la hora de interpretar los resultados (Ferré 2003). En la Tabla 3 se recogen los experimentos que se han realizado en este trabajo. Los resultados obtenidos tras los ensayos (r) se recogen como los porcentajes de peso restantes de las distintas muestras, estos resultados se pueden observar en la Tabla 6. Estos provienen de hacer la media con los resultados obtenidos de las tres muestras que se introducen en el TGA por cada tipo de material.

Tabla 6. Resultados de los ensayos TGA

N.º Experimento	% Final de peso (% de fibra recuperada)			
	FVPG	FCPG	FVCG	FCCG
1	51,0	63,8	75,8	71,3
2	52,4	59,9	73,9	68,1
3	49,7	51,6	73,7	64,6
4	50,0	61,2	75,2	71,7
5	50,9	61,4	73,3	66,8
6	50,7	58,4	73,3	65,5
7	50,6	16,6	74,5	55,9
8	51,3	0,8	73,6	59,9
Cantidad de fibra de la muestra	51	60	73,5	65,5

Los resultados obtenidos se pueden dividir en:

- Resultados cercanos a la cantidad de fibra de la muestra.
- Resultados con más peso que la cantidad de fibra de la muestra, es decir, que no se ha volatilizado toda la resina. Esto ocurre sobre todo con las muestras curadas (FVCG y FCCG), debido a su mayor espesor, en el experimento 1 ya que la temperatura de pirólisis es baja y no hay etapa de oxidación, y en el experimento 4 debido a que dura menos tiempo que el resto de experimentos, ya que la temperatura de pirólisis y oxidación coinciden, por lo tanto, el calentamiento durante todo el ensayo es a 3°C por minuto (el más rápido) y además no tiene etapa de oxidación.
- Resultados con menos peso que la cantidad de fibra de la muestra. Este caso se da principalmente en los experimentos 7 y 8 debido a la alta temperatura y alto tiempo de oxidación. Solo afecta a las muestras de composites de fibra de carbono (FCPG y FCCG) ya que estas fibras se oxidan en presencia de aire, algo que no ocurre con las fibras de vidrio.

Con los resultados obtenidos se han estudiado los efectos que los distintos factores tienen en el proceso. Para ello con los 8 resultados se obtienen 8 efectos, que son el

valor promedio, el efecto de los tres factores (x_{TP} , x_{TO} , x_t), la interacción entre parejas de estos y la interacción entre los tres factores a la vez. En la Tabla 7 se pueden ver las ecuaciones correspondientes a cada uno de estos efectos (Ferré 2003).

Tabla 7. Efectos y sus ecuaciones

Efecto	Ecuación
Promedio	$(r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8) / 8$
x_{TP}	$(-r_1 + r_2 - r_3 + r_4 - r_5 + r_6 - r_7 + r_8) / 4$
x_{TO}	$(-r_1 - r_2 + r_3 + r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_8) / 4$
x_t	$(-r_1 - r_2 - r_3 - r_4 + r_5 + r_6 + r_7 + r_8) / 4$
$x_{TP} + x_{TO}$	$(r_1 - r_2 - r_3 + r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8) / 4$
$x_{TP} + x_t$	$(r_1 - r_2 + r_3 - r_4 - r_5 + r_6 - r_7 + r_8) / 4$
$x_{TO} + x_t$	$(r_1 + r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 + r_7 + r_8) / 4$
$x_{TP} + x_{TO} + x_t$	$(-r_1 + r_2 + r_3 - r_4 + r_5 - r_6 - r_7 + r_8) / 4$

Con estas ecuaciones se pueden determinar los valores de los efectos en las distintas muestras (ver Tabla 8).

Tabla 8. Resultados de los efectos en las muestras

Efectos	FVPG	FCPG	FVCG	FCCG
Promedio	50,8	46,7	74,2	65,5
XTP	0,5	-3,3	-0,3	1,6
XTO	-0,8	-28,3	0,2	-4,9
Xt	0,1	-24,8	-1,0	-6,9
XTP + XTO	0,0	0,2	0,6	3,9
XTP + Xt	-0,3	-6,1	-0,2	-0,3
XTO + Xt	1,0	-22,9	0,6	-3,4
XTP + XTO + Xt	0,5	-6,6	-1,0	-1,3

En estos resultados los valores negativos indican una mayor pérdida de peso de los composites, en el caso de las FV al ir volatilizándose la resina y en el caso de los de fibra de carbono por volatilización de la resina, pero también por oxidación de parte de las fibras. El valor promedio nos indica alrededor de que valor de porcentaje de peso final se han obtenido los resultados de las distintas muestras. En los resultados de los efectos en las muestras cabe señalar los siguientes aspectos:

- FVPG: el mayor efecto en esta muestra es debido a la temperatura de oxidación, ya que tiene el mayor valor absoluto ($|-0,8|$), seguido por la temperatura de pirólisis. Y en cuanto a la interacciones entre los distintos efectos, la que produce mayor pérdida de peso es la combinación de la temperatura de oxidación y el tiempo de oxidación.
- FCPG: el mayor efecto en este caso también se debe a la temperatura de oxidación, seguido muy de cerca por el tiempo de oxidación. Además, en las interacciones entre efectos se observa que la que tiene mayor repercusión es la debida a ambos efectos de oxidación. Esto se debe a que al tratarse de composites con FC en la fase de oxidación parte de las fibras de carbono se oxidan.

- FVCG: en estas muestras el efecto que causa una mayor pérdida de peso es el tiempo de oxidación. En cuanto a las interacciones la que afecta más a la pérdida de peso es la debida a los tres efectos conjuntos.
- FCCG: el efecto de mayor repercusión es el debido al tiempo de oxidación, seguido de la temperatura de oxidación. Y el mayor efecto de interacción es el debido a las temperaturas de pirólisis y oxidación, seguido de cerca de la interacción de ambos efectos de oxidación. El hecho de que estas muestras son composites de FC puede explicar el porqué de la relevancia de los parámetros de oxidación, que provocan la pérdida de parte de las fibras.

Para hallar el punto óptimo para la recuperación de las fibras de refuerzo de los distintos materiales compuestos se han utilizado los programas Minitab y Design Expert. En estos programas se introducen los datos procedentes de los ensayos (Tabla 6) y se realizan los cálculos y gráficos que permiten determinar el punto óptimo para la recuperación de las fibras. Además, mediante sencillas representaciones se pueden comprobar mediante Excel los resultados hallados anteriormente. A continuación, se exponen todos los resultados obtenidos mediante ambos programas.

10.1 FVPG

Mediante el programa Minitab se obtienen las gráficas de las figuras 18 a 23. La Figura 18 muestra los valores, de la cantidad de peso restante, obtenidos en los ensayos y a que ensayo corresponde cada uno. En la Figura 19, mediante el diagrama de Pareto se puede observar que el mayor efecto en esta muestra lo produce la interacción entre la temperatura de oxidación y el tiempo de oxidación, seguidos de cerca por el efecto individual de la temperatura de oxidación. La Figura 20 representa como afectan los distintos factores, cuanto mayor sea la pendiente, mayor es el efecto de estos. Por lo que se puede ver, que tanto la temperatura de pirólisis como la de oxidación tienen un gran efecto mientras que el efecto del tiempo de oxidación es mucho menor. En la Figura 21 se puede ver como interaccionan los distintos factores, si las líneas son paralelas o casi, implica que los factores apenas tienen interacción entre ellos, como en este caso la temperatura de pirólisis con la de oxidación. Para hallar el punto óptimo el programa automáticamente despejó el punto que se encuentra en la Figura 22 (indicado por la línea de puntos) temperatura de pirólisis 400°C, temperatura de oxidación 500°C y sin tiempo de oxidación. El valor de los factores para el punto óptimo por defecto es:

- Temperatura de pirólisis: 400°C
- Temperatura de oxidación: 500°C
- Tiempo de oxidación: 0 minutos

Al no tener tiempo para oxidación, las fibras que se recuperan quedan manchadas por restos de la resina polimérica, dejando las fibras ennegrecidas y pegadas entre sí, ya que estos restos no se han podido oxidar. Por ello, se ha calculado un segundo punto óptimo, ver Figura 23, en el cual se ha establecido un tiempo de oxidación de 30 minutos para así conseguir una correcta limpieza de las fibras recuperadas. Por lo tanto, el valor de los factores para alcanzar el punto óptimo para las FVPG (51% de fibras) es:

- Temperatura de pirólisis: 500°C
- Temperatura de oxidación: 535,2°C
- Tiempo de oxidación: 30 minutos

Como se puede ver, el valor de las temperaturas para este segundo punto óptimo es mayor. Esto se debe a que a pesar de subirse las temperaturas el tiempo que dura el ensayo es menor que en el caso del punto óptimo por defecto. Esto se produce debido a que el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de pirólisis se hace a 3°C por minuto, en cambio el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de oxidación se hace a 1°C por minuto. Al final el ensayo del punto óptimo por defecto dura 3 horas y 43 minutos, mientras que el ensayo del punto óptimo con oxidación dura 3 horas y 41 minutos.

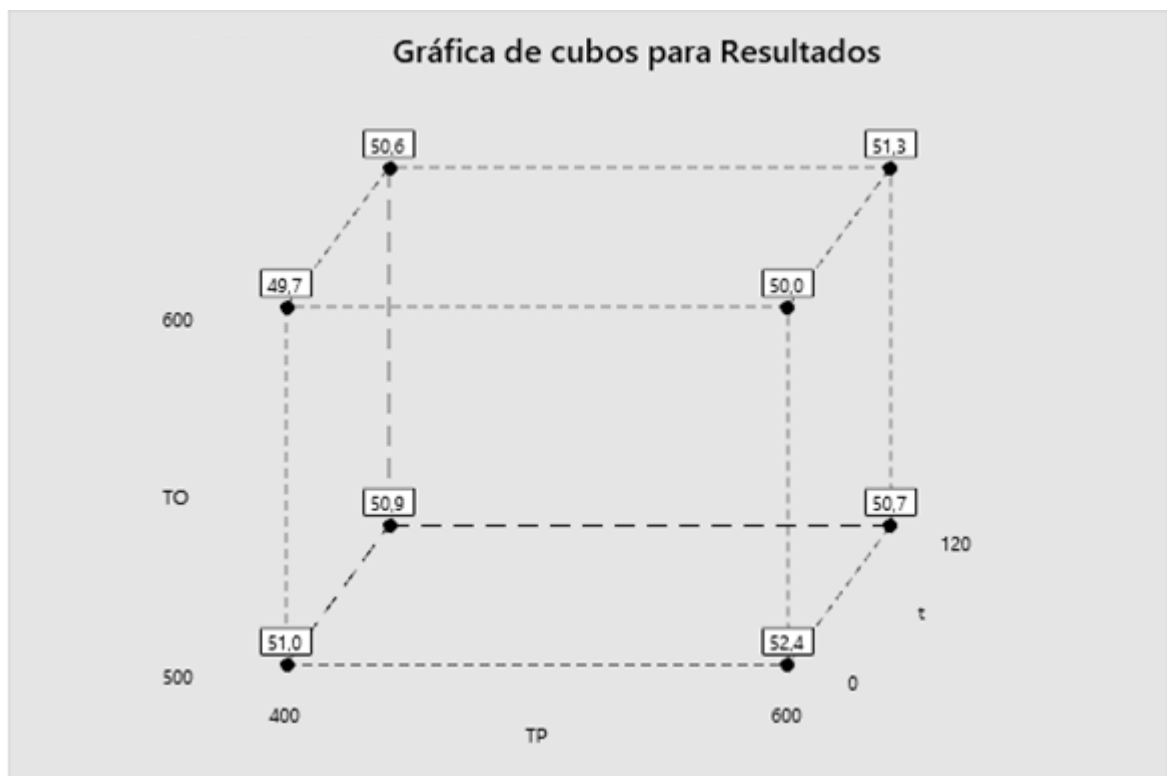


Figura 18. Gráfica de cubos FVPG mediante Minitab

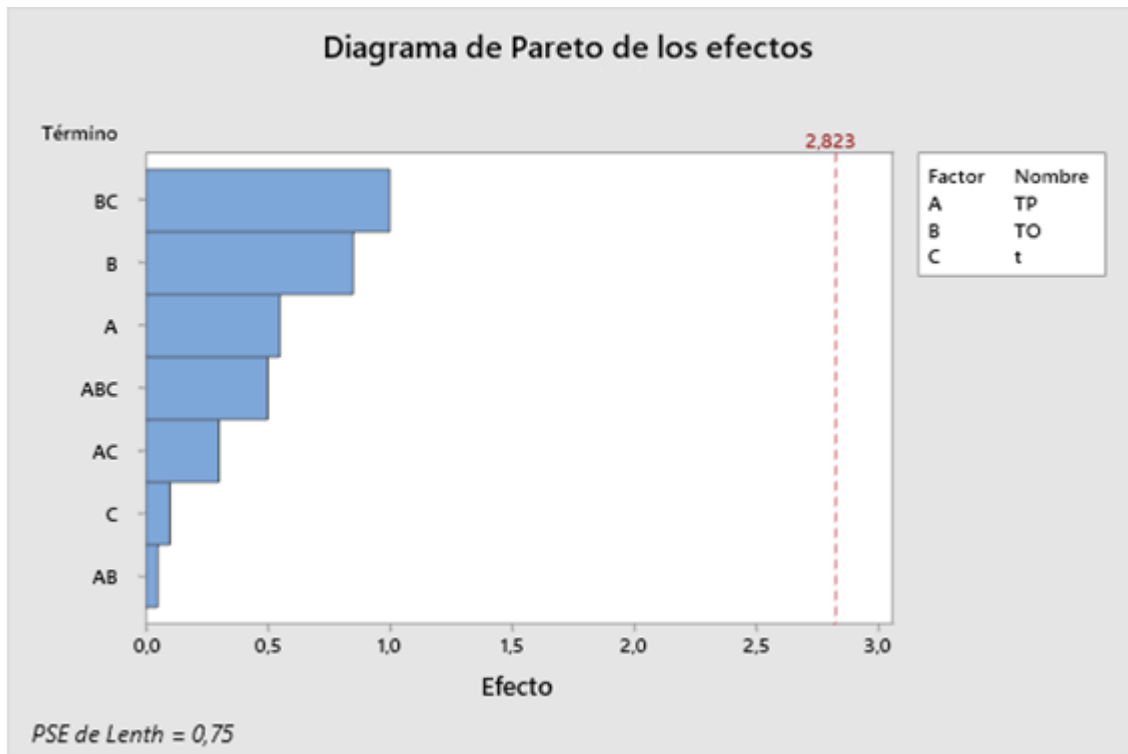


Figura 19. Diagrama de Pareto FVPG mediante Minitab

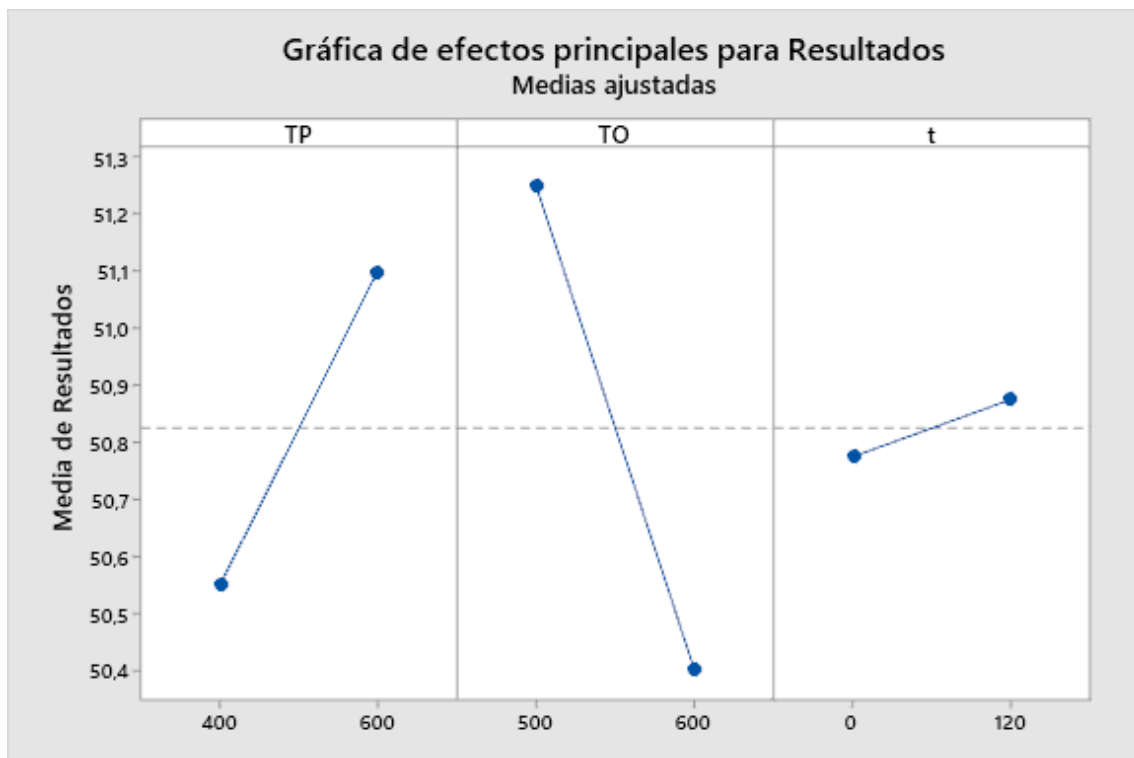


Figura 20. Gráfica de efectos principales FVPG mediante Minitab



Figura 21. Gráfica de interacción FVPG mediante Minitab

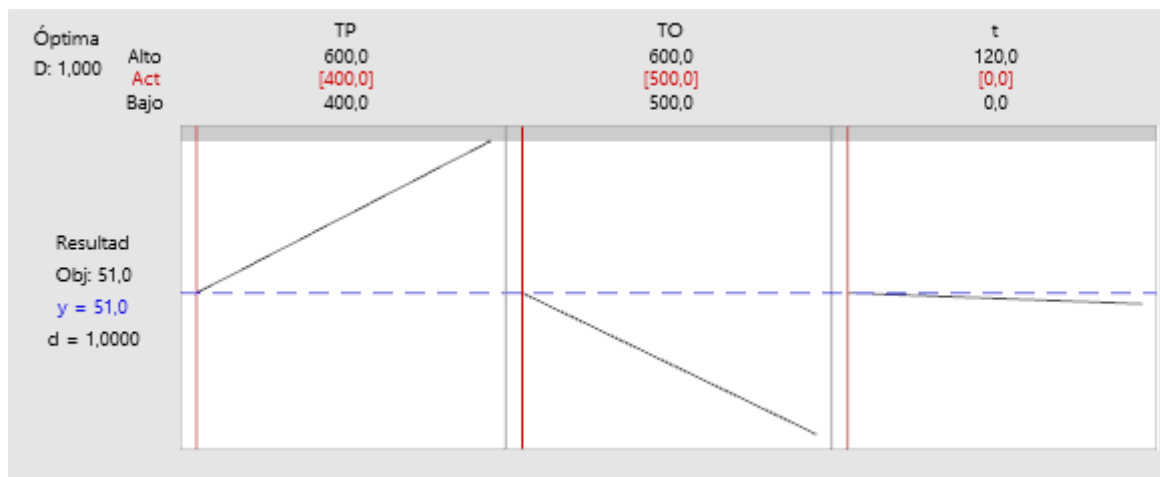


Figura 22. Punto óptimo por defecto FVPG mediante Minitab

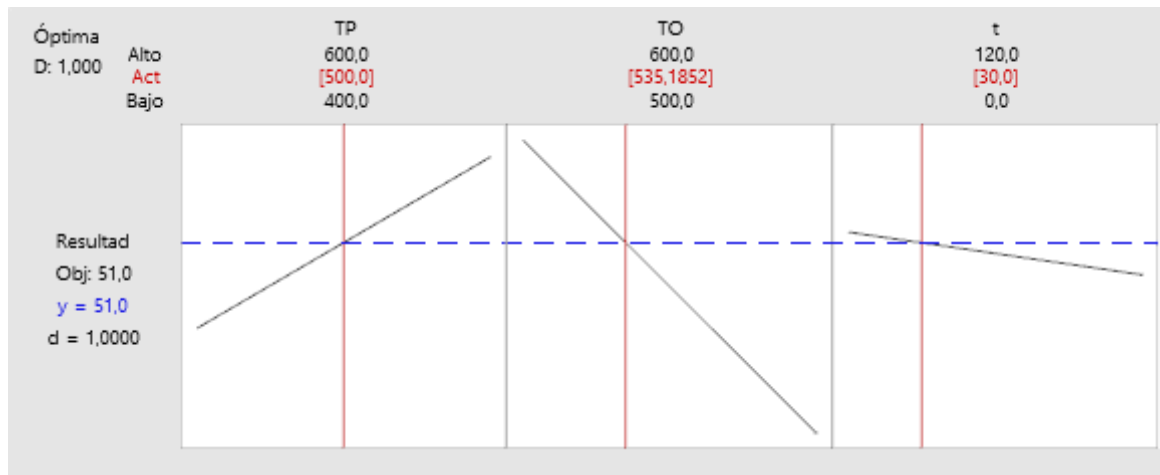


Figura 23. Punto óptimo para $t = 30$ min FVPG mediante Minitab

Para comprobar que los cálculos son correctos se utiliza el programa Design Expert y se calcula el punto óptimo de nuevo. Este arroja el mismo resultado que el obtenido mediante el programa Minitab, tal y como se puede ver en la Figura 24.

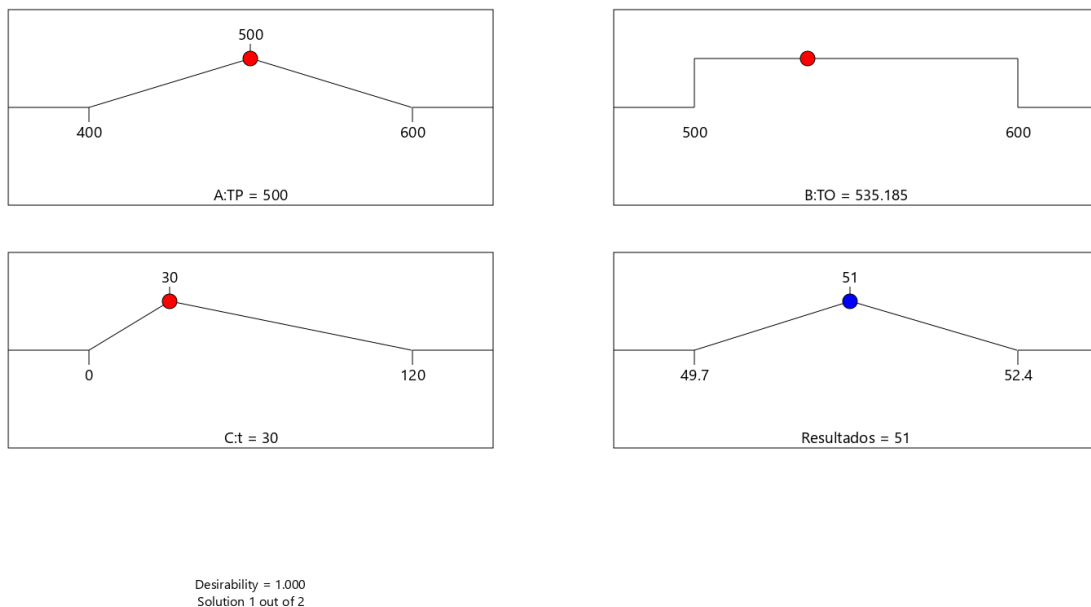


Figura 24. Punto óptimo FVPG mediante Design Expert

Viendo que los cálculos realizados con el programa Minitab son correctos, para las siguientes muestras se obvia la comprobación mediante Design Expert.

10.2 FCPG

Las gráficas creadas mediante el programa Minitab se recogen en las figuras 25 a 30. En la Figura 26 se puede observar que los factores que más afectan a esta muestra son los debidos a la temperatura y tiempo de oxidación y a la interacción de estas. De la Figura 27 y Figura 28 se deduce lo mismo que se ha observado en la Figura 26, y que a su vez se ha visto al realizar los cálculos mediante Excel. Como en el caso de la FVPG el punto óptimo por defecto sale en temperatura de pirólisis 400°C, temperatura de oxidación 500°C y sin tiempo de oxidación (ver Figura 29) por lo que al igual que para la FVPG se elige un punto en el que al menos haya 30 minutos de oxidación para limpiar bien las fibras. Este nuevo punto óptimo se puede ver en la Figura 30. Por lo que el valor de los factores para alcanzar el punto óptimo de la FCPG (60% de fibras) es:

- Temperatura de pirólisis: 500°C
- Temperatura de oxidación: 508,1°C
- Tiempo de oxidación: 30 minutos

Como en el caso de FVPG a pesar de tener mayor temperatura que el punto óptimo por defecto el tiempo que lleva realizar este ensayo es menor debido a la rapidez de calentamiento. En el caso con 30 minutos de oxidación el ensayo dura 3 horas y 14 minutos, frente a las 3 horas y 43 minutos que duraba el del punto óptimo por defecto.

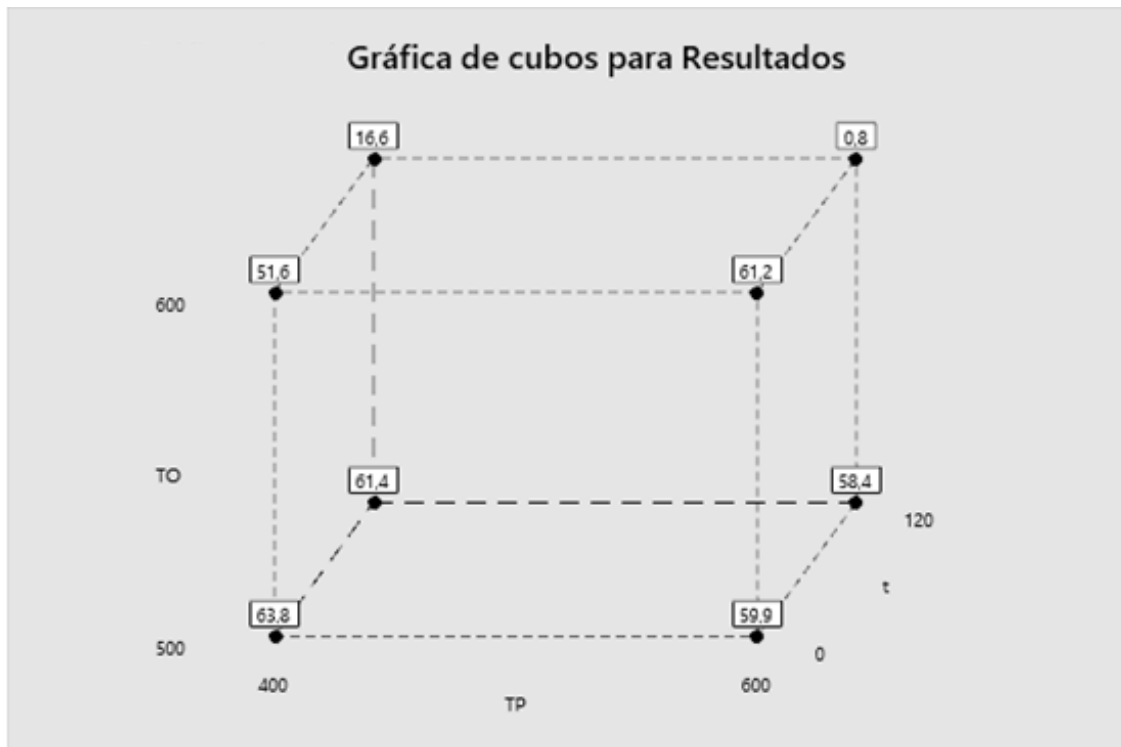


Figura 25. Gráfica de cubos FCPG mediante Minitab

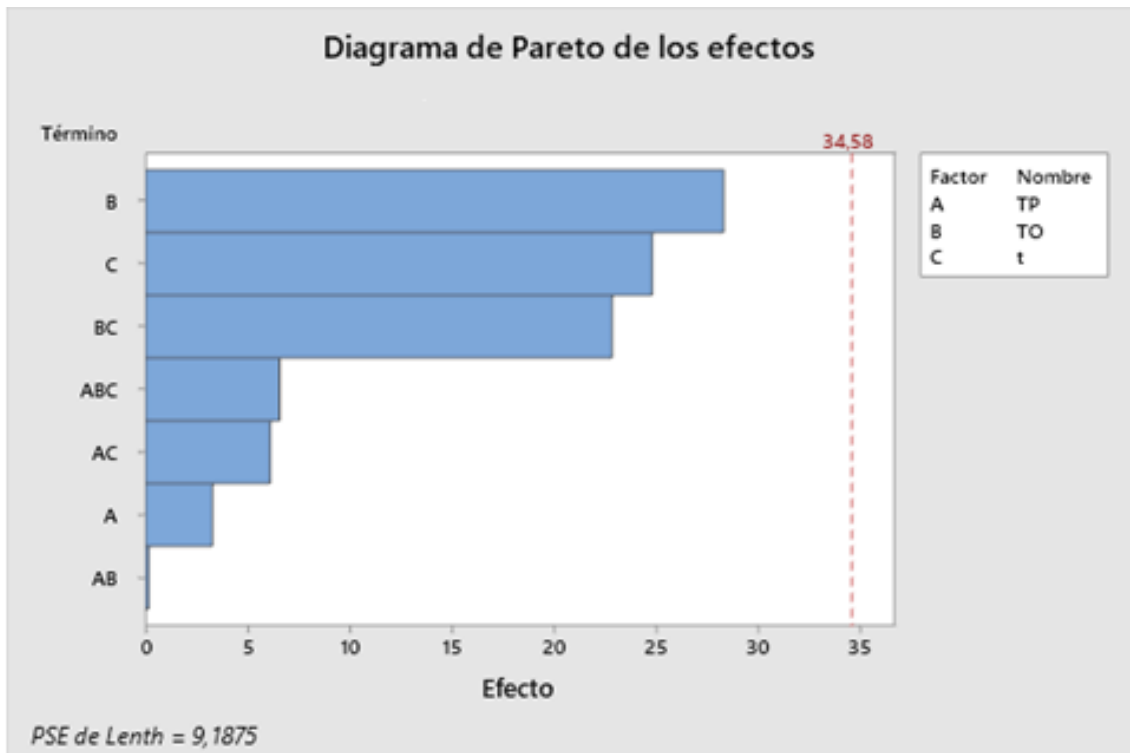


Figura 26. Diagrama de Pareto FCPG mediante Minitab

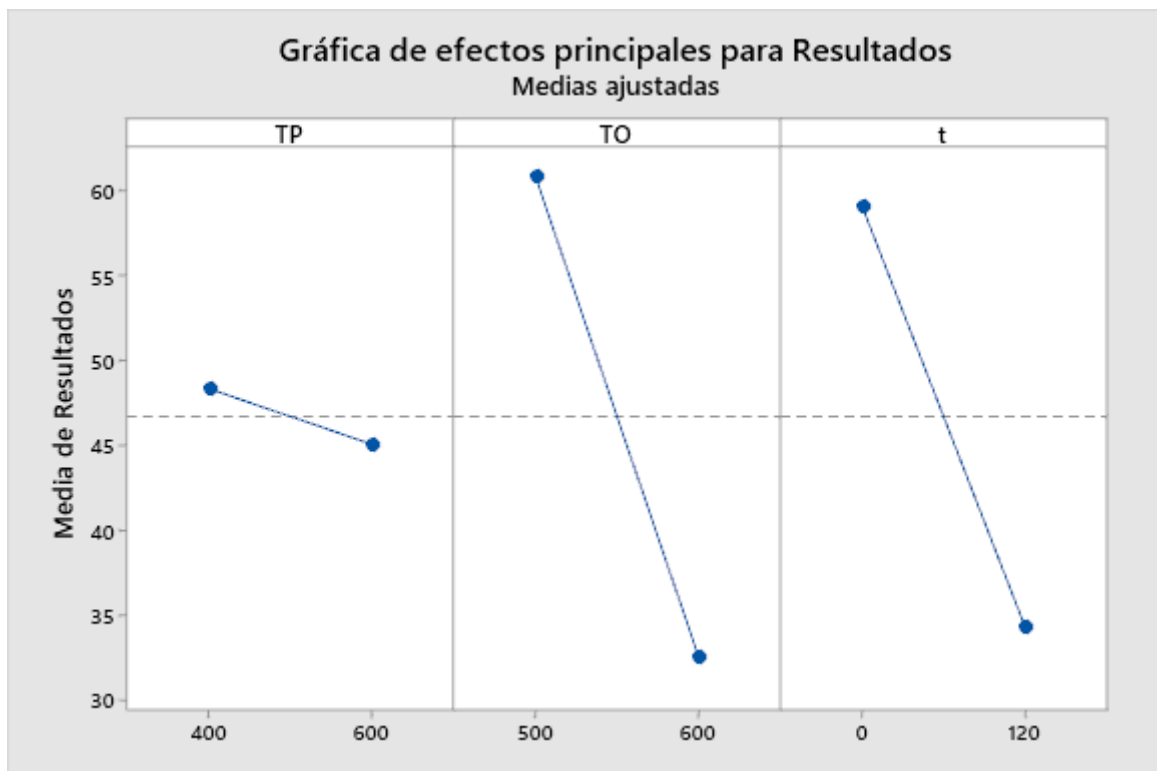


Figura 27. Gráfica de efectos principales FCPG mediante Minitab



Figura 28. Gráfica de interacción FCPG mediante Minitab

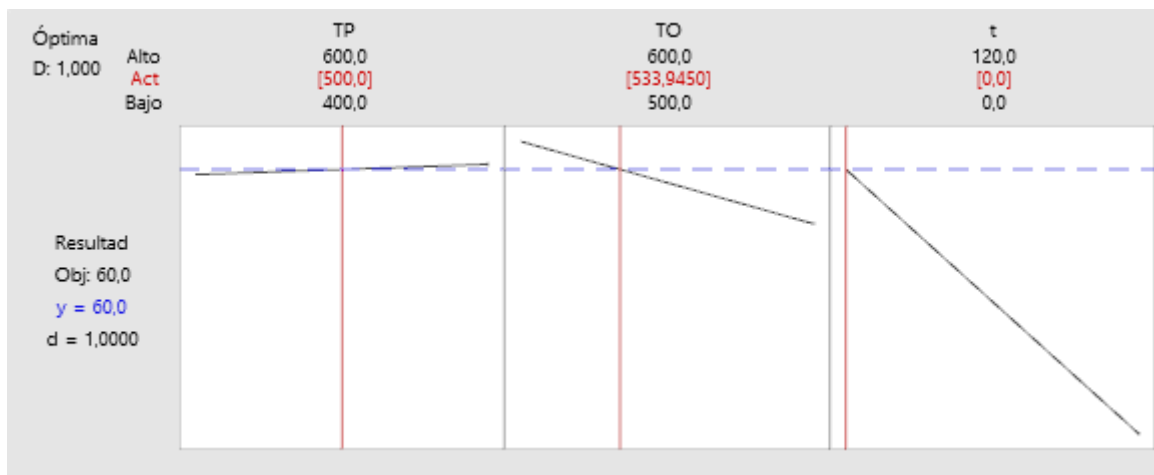


Figura 29. Punto óptimo por defecto FCPG mediante Minitab



Figura 30. Punto óptimo para t = 30 min FCPG mediante Minitab

10.3 FVCG

Los resultados obtenidos mediante el programa Minitab para esta muestra se presentan en las figuras 31 a 35. Como se puede observar en la Figura 32, en la Figura 33 y en la Figura 34 los mayores efectos en esta muestra se deben al tiempo de oxidación y a la interacción entre los tres efectos. En la Figura 35 se recoge el punto óptimo por defecto para recuperar la totalidad de la fibra de la muestra FVCG (73,5% de fibra en peso). Este punto óptimo es:

- Temperatura de pirólisis: 500°C
- Temperatura de oxidación: 526,7°C
- Tiempo de oxidación: 120 minutos

En este caso cabe destacar que el tiempo de oxidación es el máximo con el que se ha experimentado debido a que es el factor que más influye a la hora de perder peso en esta muestra.

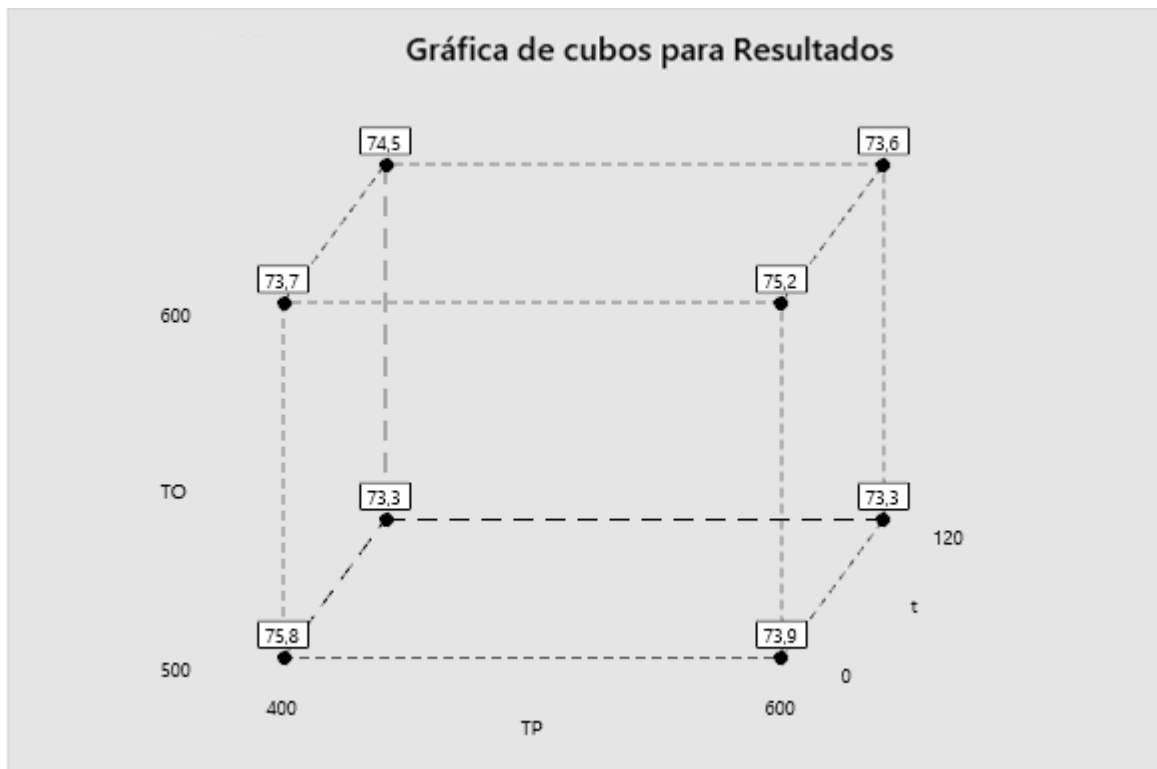


Figura 31. Diagrama de cubos FVCG mediante Minitab

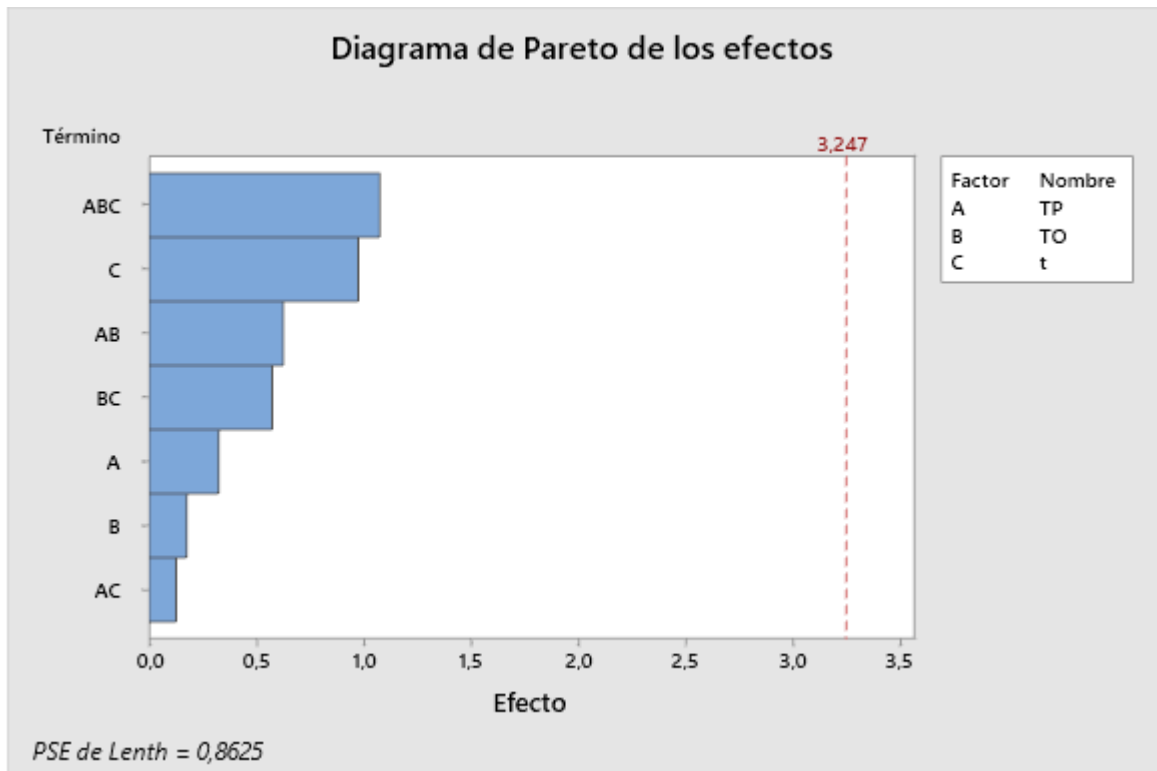


Figura 32. Diagrama de Pareto FVCG mediante Minitab

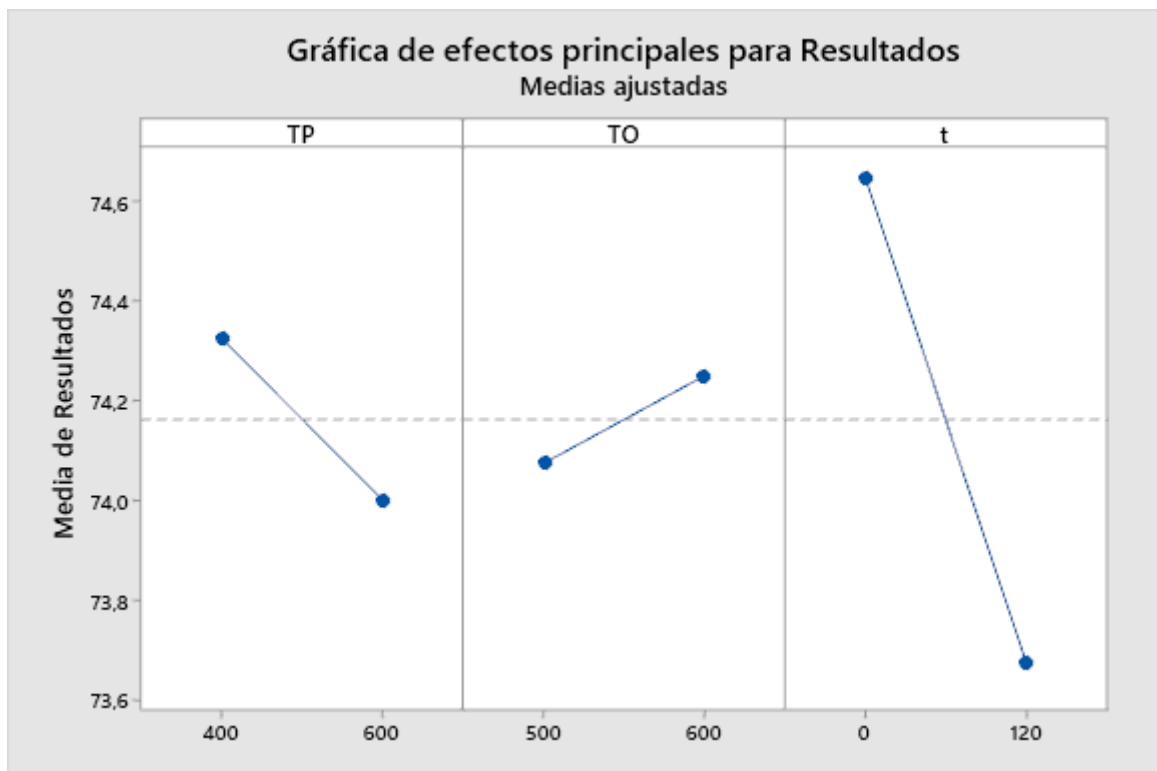


Figura 33. Gráfica de efectos principales FVCG mediante Minitab



Figura 34. Gráfica de interacción FVCG mediante Minitab

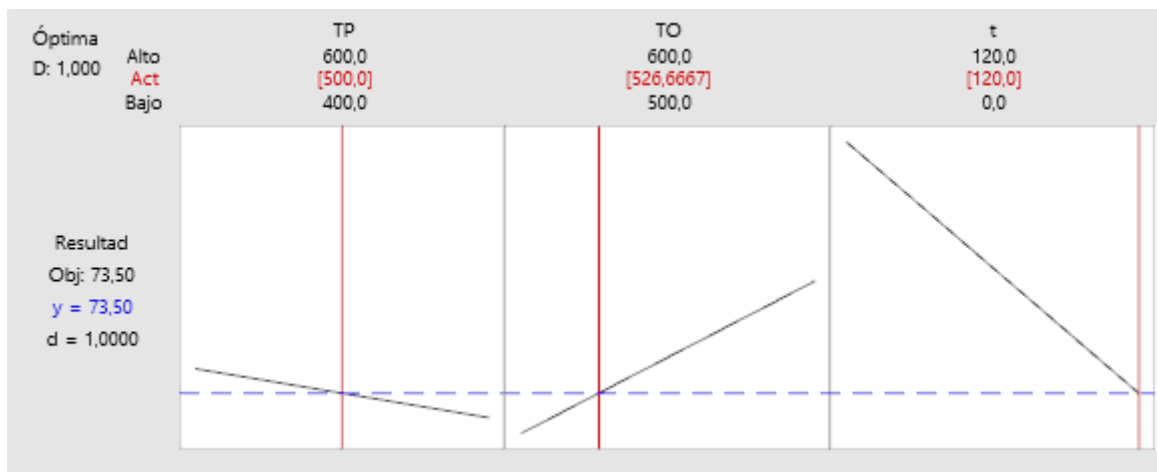


Figura 35. Punto óptimo por defecto FVCG mediante Minitab

10.4 FCCG

Mediante el programa Minitab se han obtenido los gráficos que se recogen en las figuras 36 a 40. En la Figura 37, Figura 38 y Figura 39 se puede ver que el efecto que más influye en la pérdida de peso de las muestras de FCCG es el tiempo de oxidación, seguido por la temperatura de oxidación. La interacción que más repercute en la pérdida de peso es la combinación de las temperaturas de pirólisis y oxidación. En cuanto al punto óptimo (ver Figura 40) para obtener las fibras de la muestra de FCCG (65,5% de fibras) es:

- Temperatura de pirólisis: 600°C
- Temperatura de oxidación: 500°C
- Tiempo de oxidación: 120 minutos

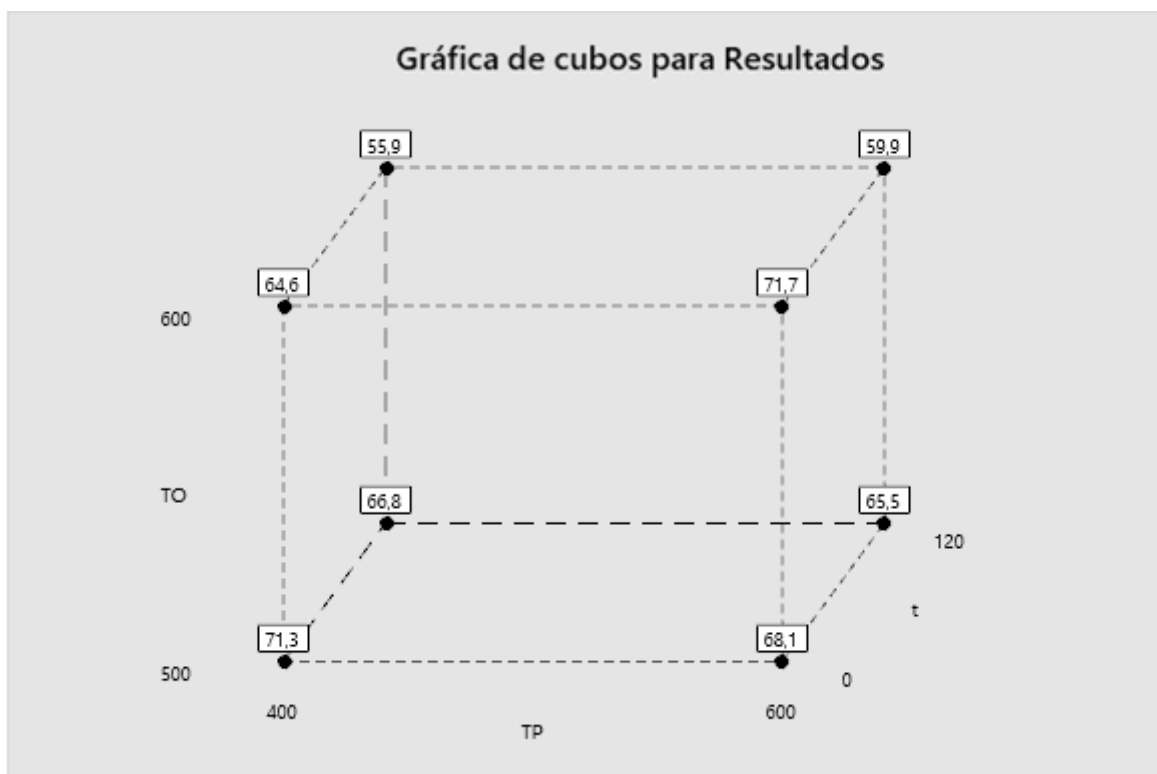


Figura 36. Gráfica de cubos FCCG mediante Minitab

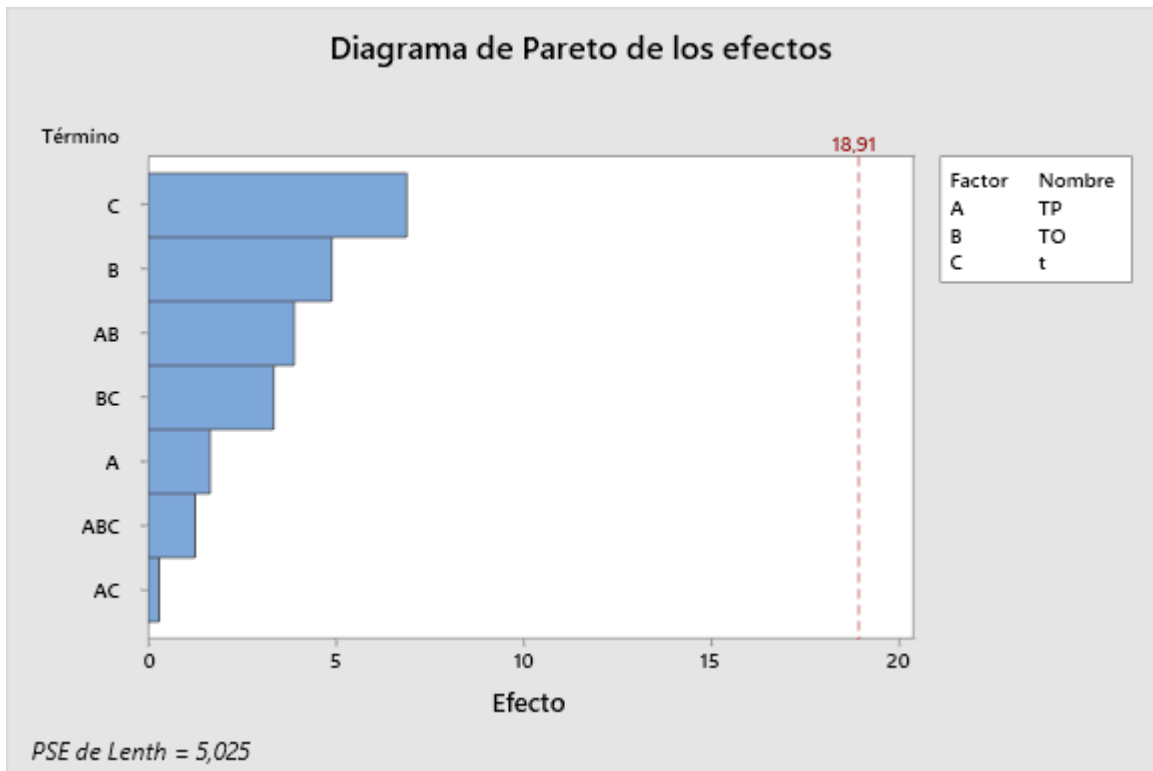


Figura 37. Diagrama de Pareto FCCG mediante Minitab

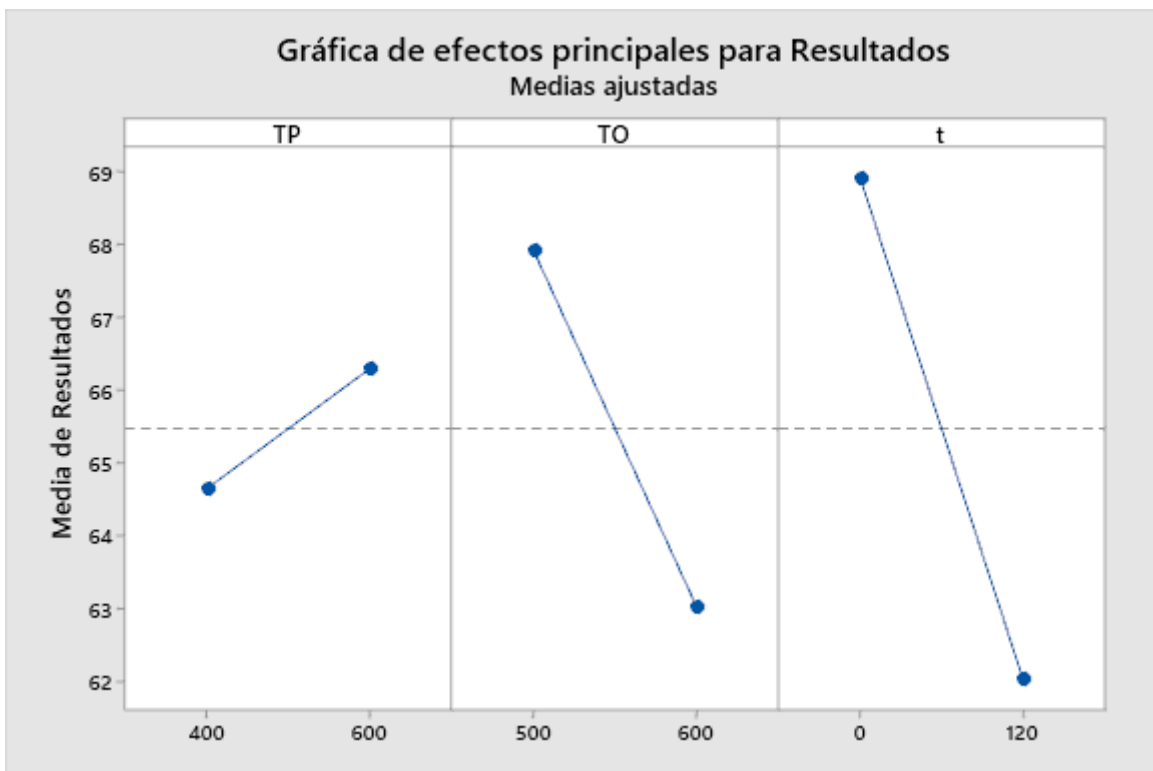


Figura 38. Gráfica de efectos principales FCCG mediante Minitab

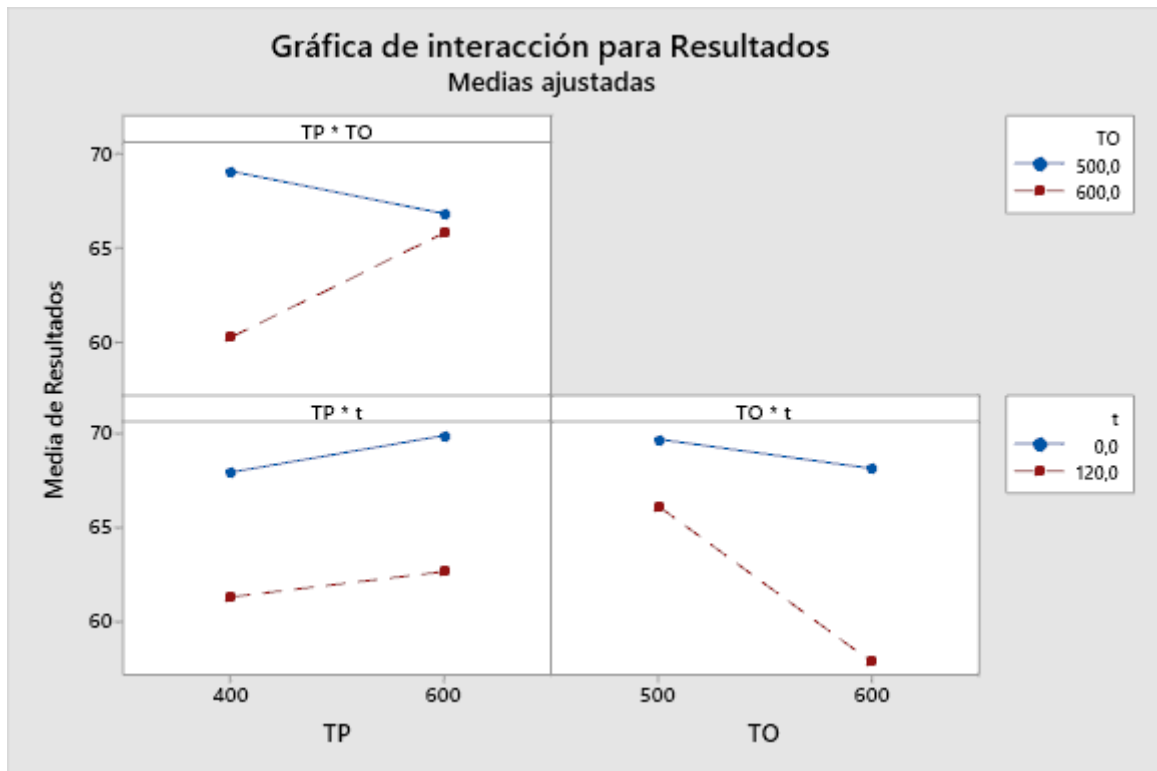


Figura 39. Gráfica de interacción FCCG mediante Minitab

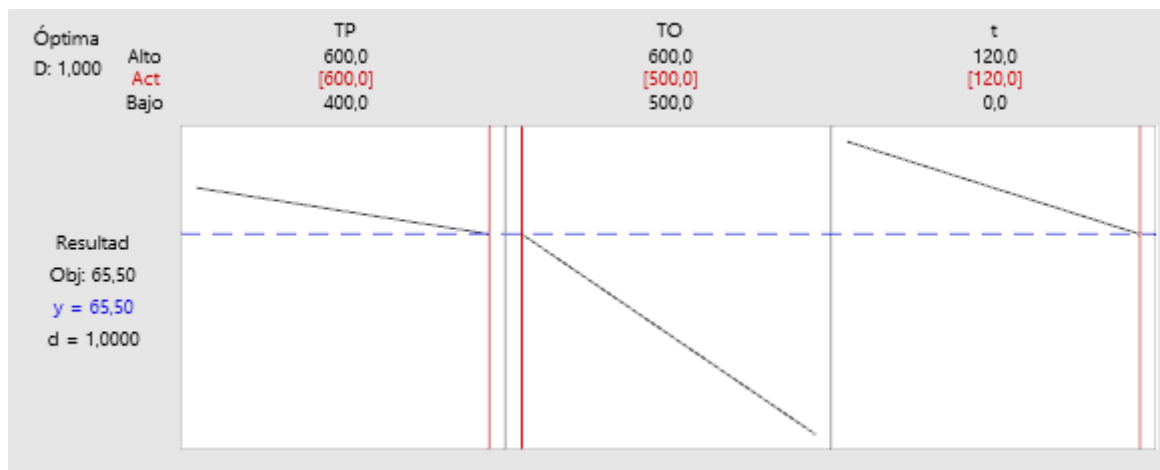


Figura 40. Punto óptimo por defecto FCCG mediante Minitab

11. PRESUPUESTO

Los presupuestos para este trabajo se pueden dividir en tres partidas principales: horas internas, amortizaciones, gastos y subcontrataciones.

Las horas internas son las horas de personal dedicadas a la realización del trabajo. El precio unitario, las horas dedicadas y el precio final se recogen en la Tabla 9.

Tabla 9. Horas internas

Concepto	Precio unitario	Unidades	Precio total
Director de trabajo	70 €/h	40 h	2.800,00 €
Ingeniero Junior	20 €/h	200 h	4.000,00 €
Técnico de laboratorio	15 €/h	70 h	1050,00 €
TOTAL HORAS INTERNAS			7.850,00 €

Las amortizaciones de los equipos utilizados se calculan según el tiempo de utilización multiplicado por el precio del equipo y dividido entre la vida útil de este. Teniendo en cuenta que el TGA tiene una vida útil de 7 años y un precio de 31.100€, y el ordenador junto con los programas de cálculo tiene un precio de 1.800€, y una vida útil de 5 años, se han calculado las amortizaciones mostradas en la Tabla 10.

Tabla 10. Amortizaciones

Concepto	Precio unitario	Unidades	Precio total
TGA 701 Leco	0,5 €/h	150 h	75,00 €
Ordenador	0,04 €/h	260 h	10,40 €
TOTAL AMORTIZACIONES			85,40 €

Como gastos se incluyen el material de laboratorio usado, el de oficina y los gases utilizados en el TGA. Estos gastos se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Gastos

Concepto	Precio unitario	Unidades	Precio total
Nitrógeno	100 €/botella	10	1.000,00 €
Aire	90 €/botella	7	630,00 €
Material de laboratorio			150,00 €
Material de oficina			30,00 €
TOTAL GASTOS			1.810,00 €

Como ya se ha mencionado las muestras recibidas, se cortaron mediante una máquina de control numérico computerizado (CNC). Este servicio fue subcontratado. El precio total por la subcontratación asciende a 140€.

En la siguiente hoja se recogen los presupuestos totales de este proyecto, incluyendo un 7% de costes indirectos (electricidad, mantenimiento, agua, etc.) y un 6% para posibles imprevistos, resultando un valor total de 11.212,02€.

Concepto	Precio unitario	Unidades	Precio total
HORAS INTERNAS			
Director de trabajo	70 €/h	40 h	2.800,00 €
Ingeniero Junior	20 €/h	200 h	4.000,00 €
Técnico de laboratorio	15 €/h	70 h	1050,00 €
TOTAL HORAS INTERNAS			7.850,00 €
AMORTIZACIONES			
TGA 701 Leco	0,5 €/h	150	75,00 €
Ordenador	0,04 €/h	260	10,40 €
TOTAL AMORTIZACIONES			85,40 €
GASTOS			
Nitrógeno	100 €/botella	10	1.000,00 €
Aire	90 €/botella	7	630,00 €
Material de laboratorio			150,00 €
Material de oficina			30,00 €
TOTAL GASTOS			1.810,00 €
SUBCONTRATACIONES			
Máquina de corte computerizado			140,00 €
TOTAL SUBCONTRATACIÓN			140,00 €
COSTES DIRECTOS			9.885,40 €
Indirectos (7%)			691,98 €
SUBTOTAL			10.577,38 €
Imprevistos (6%)			634,64 €
PRESUPUESTO TOTAL			11.212,02 €

12. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se sacan de este trabajo son las siguientes:

- Se ha demostrado que el diseño factorial 2^k permite valorar la magnitud de la influencia de las principales variables que afectan al proceso de eliminación mediante tratamiento térmico de la resina polimérica de residuos de composites.
- Las ecuaciones que relacionan las tres variables estudiadas (temperatura de pirólisis, temperatura de oxidación y tiempo de oxidación) con el rendimiento de eliminación de resina permiten prever el comportamiento de las muestras bajo unas condiciones concretas de operación, sin necesidad de realizar más trabajo experimental.
- Tanto con residuos de FV como de FC y tanto curadas como sin curar, la variable de mayor importancia es el tiempo de oxidación, es decir, el tiempo durante el cual las muestras se encuentran en contacto con aire entre 500 y 600 °C es determinante para el rendimiento de eliminación de la resina.
- La segunda variable en importancia es la temperatura de oxidación, mientras que la temperatura de pirólisis es la que muestra menor efecto sobre el rendimiento de eliminación de resina.
- El tratamiento matemático específico de los datos mediante el programa Minitab ha permitido determinar los valores óptimos de temperatura de pirólisis, temperatura de oxidación y tiempo de oxidación procedentes de la recuperación de FC y FV mediante el método de pirólisis – oxidación.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Lopez-Urionabarrenechea, I. de Marco, B.M. Caballero, N. Flores, A. Achutegui. «Recuperación de las fibras a partir de residuos de materiales compuestos por tratamiento térmico: optimización experimental y matemática de las variables de operación.» Bilbao, 2019.
- Anaële Lefeuvre, Sébastien Garnier, Leslie Jacquemin, Baptiste Pillain, Guido Sonnemann. «Anticipating in-use stocks of carbon fiber reinforced polymers and related waste flows generated by commercial aeronautical sector until 2050.» *Resources, Conservation & Recycling*, 2017: 264-272.
- ASTM D3171-15. «Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials.» *ASTM International*. West Conshohocken, PA, 2015.
- Dr. Elmar Witten, Volker Mathes, Michael Sauer, Michael Kühnel. *Composites Market Report 2018*. Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe. Noviembre de 2018. https://www.avk-tv.de/files/20181115_avk_ccev_market_report_2018_final.pdf (último acceso: 29 de abril de 2019).
- Ferré, Joan. «El diseño factorial completo 2k.» *Universidad Rovira i Virgili*. Tarragona, 2003.
- Gaurav Nilakantan, Steven Nutt. «Reuse and upcycling of thermoset prepreg scrap: Case study with out-of-autoclave carbon fiber/epoxy prepreg.» *Journal of composite materials*, 2018: 341-360.
- Grand View Research. «Grand View Research.» julio de 2018. https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/composites-market?utm_source=blog&utm_medium=referral&utm_campaign=monali_oct&utm_content=Content (último acceso: 4 de septiembre de 2019).
- Khalil, Y.F. «Comparative environmental and human health evaluations of thermolysis and solvolysis recycling technologies of carbon fiber reinforced polymer waste.» En *Waste Management*, de M. Barlaz, P.J. He U. Arena, 767 - 778. Elsevier, 2018.

Segui, Jennifer. *Comsol*. 11 de junio de 2015.
<https://www.comsol.com/blogs/protecting-aircraft-composites-from-lightning-strike-damage/> (último acceso: 27 de julio de 2019).

Soraia Pimenta, Silvestre T. Pinho. «Recycling of carbon fiber.» En *Ernst Worrell, Markus A.Reuter*, de *Handbook of recycling*, 269-283. Elsevier, 2014.

Stella Job, Gary Leeke, Paul Tarisai Mativenga, Geraldine Oliveux, Steve Pickering, Norshah Aizat Shuaib. «Composites Recycling: Where are we now?» *Composites UK*, 2016.

SUPREN. *Grupo de investigación SUPREN*. s.f.
<https://www.ehu.eus/es/web/supren/hasiera> (último acceso: 25 de octubre de 2019).

Yongxiang Yang, Rob Boom, Brijan Irion, Derk-Jan van Heerden, Pieter Kuiper, Hans de Wit. «Recycling of composite materials.» *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2011: 53-68.

ANEXO

Anexo a este trabajo se presenta un documento en el que se recogen todos los resultados obtenidos con el equipo termogravimétrico (TGA) utilizado en los ensayos.